# Systematische Analyse des Koaleszenzverhaltens von zweiphasigen Flüssigsystemen bei Ionenzugabe

vorgelegt von Dipl.-Ing. Jörn Villwock

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften - Dr.-Ing. -

# genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss: Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. Rudibert King

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume

Gutachter: Prof. Dipl.-Ing. Dr.-techn. Hans-Jörg Bart

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Andreas Jupke

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21. März 2019

## Danksagung

Die Arbeit entstand zwischen 2012 – 2018 während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Verfahrenstechnik der Technischen Universität Berlin im DFG-Projekt "Koaleszenzeffizienz in binären Systemen" (KR 1639/19-1, KR 1639/19-2). Dieses Kooperationsprojekt mit dem Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Kaiserslautern befasste sich mit dem Einfluss von Ionen auf Koaleszenzprozesse innerhalb von Flüssig/flüssig-Systemen.

Für die langjährige Zusammenarbeit und das mir und dem Projekt entgegen gebrachte Vertrauen danke ich Prof. Matthias Kraume. Prof. Hans-Jörg Bart vom Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Kaiserslautern danke ich für die Übernahme des Gutachtens und die gute Zusammenarbeit innerhalb des DFG-Projektes, Prof. Andreas Jupke vom Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik der RWTH Aachen für die kurzfristige Übernahme des Gutachtens und Prof. Rudibert King für den Vorsitz bei der wissenschaftlichen Aussprache.

Meinen Kolleg\*innen am Fachgebiet bin ich dankbar für die sehr schöne Zeit, sowohl in fachlicher als auch in freundschaftlicher Hinsicht. Besonders hervorheben möchte ich dabei Johannes (Koaleszenz-Buddy), Lutz (Luuutzki-san) und Niklas (Dr. Nik) für großartige Zeiten auf Konferenzen, Reisen, Festivals und Konzerten; meine langjährigen Bürokolleg\*innen So, Manuel, Frauke, Nico und Jan-Paul sowie Stephi, Lena und Sissy für die immer gute Atmosphäre während und auch außerhalb der Arbeit. Andrea, Rainer und Werner danke ich für die außerordentliche Unterstützung bei der Fertigung der zwei Einzeltropfenmesszellen und allen sonstigen zu konstruierenden/fertigenden Teilen für meine Setups. Für Alles was mit der Be-, Ver- und Entsorgung von Chemikalien sowie Labortätigkeiten zu tun hatte, gilt mein besonderer Dank Christine und Gabi. Ein weiteres Dankeschön geht zudem an Ulla für die Bearbeitung aller administrativen, organisatorischen und finanziellen Belange.

Meinem Projektpartner Felix von der Technischen Universität Kaiserslautern danke ich für die erfolgreiche Kooperation. Natürlich wäre diese Arbeit ohne die Unterstützung zahlreicher Studierender nicht möglich gewesen. Zu allererst muss ich mich bei Michael bedanken, der als studentischer Mitarbeiter während des gesamten Projektes eine unschätzbare Hilfe war. Daneben bedanke ich mich ebenfalls bei Gregor für die Weiterentwicklung des Bildanalyseprogramms. Hinzu kommen noch die zahlreichen Abschlussarbeiten: Stephan und Felix (Absetzversuche); Sven, Huy, Philipp und Nikolai (Einzeltropfenversuche); Marcus (Bilddatenauswertung) sowie Tim, Hannes und Markus (Rührkesselversuche). Außerdem danke ich Marc und René für die Grenzflächenspannungsmessungen.

Für das Korrekturlesen bedanke ich mich bei Lutz, vor allem für den fachlichen Teil, und meiner Mutter für die sorgfältige Durchsicht bezüglich Rechtschreibung und Grammatik.

Zu guter Letzt bin ich meinen Eltern unendlich dankbar für die bedingungslose Unterstützung mein ganzes Leben lang. Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einle	itung
2 Stand des Wissens		1 des Wissens
	2.1	Grundlagen der Koaleszenz
	2.1.1	Koaleszenzvorgang
	2.1.2	Einflussparameter
	2.2	Wechselwirkungen in Flüssig/flüssig-Systemen15
	2.2.1	Debye-Hückel-Theorie
	2.2.2	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie (DLVO)19
	2.2.3	Ionenspezifizität und Hofmeisterreihe
	2.3	Experimentelle Untersuchungen zur Koaleszenz fluider Partikel
	2.4	Motivation und Systematik dieser Arbeit
3	Mate	rial und Methoden
	3.1	Verwendete Stoffsysteme und deren Stoffgrößen 49
	3.1.1	Reinstoffe
	3.1.2	Einfluss der Ionenzugabe auf die Stoffgrößen51
	3.2	Experimentelle Aufbauten
	3.2.1	Einzeltropfenmesszelle
	3.2.2	Apparatur für Absetzversuche
	3.2.3	Rührkesselversuchsstand
	3.3	Datenauswertung
	3.3.1	Einzeltropfenversuche
	3.3.2	Absetzversuche
	3.3.3	Rührkesselversuche
4	Erge	bnisse und Diskussion
	4.1	Evaluation der Reproduzier- und Vergleichbarkeit
	4.2	Einzeltropfenuntersuchungen
	4.2.1	Aufstiegsgeschwindigkeiten bei Ionenzugabe
	4.2.2	Einfluss von Kollisionsgeschwindigkeit und Tropfengröße auf die Koaleszenzeffizienz 86
	4.2.3	Einfluss der Ionenstärke auf die Koaleszenzeffizienz
	4.2.4	Einfluss der Ionenart auf die Koaleszenzeffizienz
	4.2.5	Koaleszenzzeit
	4.2.6	Zusammenfassung der Einzeltropfenuntersuchungen 107 iii

	4.3	Absetzversuche	110
	4.3.1	Voruntersuchungen	
	4.3.2	Einfluss von Ionenzugabe auf die Absetzzeit	
	4.3.3	Zusammenfassung der Absetzversuche	
	4.4	Rührkesseluntersuchungen	
	4.4.1	Untersuchungen im Stoffsystem ohne Ionenzugabe	
	4.4.2	Ionenzugabe beim System Toluol in Wasser	128
	4.4.3	Koaleszenzverhalten bei Phasenumkehr (Wasser in Toluol)	137
	4.4.4	Vergleichende Messungen mit dem Stoffsystem Heptan in Wasser	140
	4.4.5	Ergänzende Versuche	
	4.4.6	Zusammenfassung der Rührkesseluntersuchungen	
	4.5	Zusammenhänge Einzeltropfen – Absetzversuche – Rührkesselversuche	153
5	Zusa	mmenfassung und Ausblick	155
	5.1	Zusammenfassung	
	5.2		
	5.2	Ausblick	158
6	5.2 Liter	Ausblick	
6 7	J.2 Liter Anha	Ausblickaturverzeichnis	
6 7	Liter Anha 7.1	Ausblick aturverzeichnis ng Experimentelle Daten	
6 7	5.2 Liter Anha 7.1 7.1.1	Ausblick aturverzeichnis ng Experimentelle Daten Leitfähigkeit	
6 7	Liter Anha 7.1 7.1.1 7.1.2	Ausblick aturverzeichnis ng Experimentelle Daten Leitfähigkeit Kalibrierung der Endoskopsonde	
6 7	Liter Anha 7.1 7.1.1 7.1.2 7.1.3	Ausblick aturverzeichnis ng Experimentelle Daten Leitfähigkeit Kalibrierung der Endoskopsonde Übersicht der Einzeltropfenuntersuchungen	
6 7	Liter Anha 7.1 7.1.1 7.1.2 7.1.3 7.1.4	Ausblick aturverzeichnis ng Experimentelle Daten Leitfähigkeit Kalibrierung der Endoskopsonde Übersicht der Einzeltropfenuntersuchungen Ergänzende Diagramme zu den Einzeltropfenuntersuchungen	
6 7	Liter Anha 7.1 7.1.1 7.1.2 7.1.3 7.1.4 7.1.5	Ausblick aturverzeichnis ng Experimentelle Daten Leitfähigkeit Kalibrierung der Endoskopsonde Übersicht der Einzeltropfenuntersuchungen Ergänzende Diagramme zu den Einzeltropfenuntersuchungen Ergänzende Daten zu den Rührkesselversuchen	
6 7	Liter Anha 7.1 7.1.1 7.1.2 7.1.3 7.1.4 7.1.5 7.2	Ausblick aturverzeichnis ng Experimentelle Daten Leitfähigkeit Kalibrierung der Endoskopsonde Übersicht der Einzeltropfenuntersuchungen Ergänzende Diagramme zu den Einzeltropfenuntersuchungen Ergänzende Daten zu den Rührkesselversuchen Veröffentlichungen und Vorträge	
6 7	Liter Anha 7.1 7.1.1 7.1.2 7.1.3 7.1.4 7.1.5 7.2 7.2.1	Ausblick aturverzeichnisng Experimentelle Daten Experimentelle Daten Leitfähigkeit Kalibrierung der Endoskopsonde Übersicht der Einzeltropfenuntersuchungen Ergänzende Diagramme zu den Einzeltropfenuntersuchungen Ergänzende Daten zu den Rührkesselversuchen Veröffentlichungen und Vorträge Veröffentlichungen (Artikel, Proceedings und Abstracts)	
6 7	Liter Anha 7.1 7.1.1 7.1.2 7.1.3 7.1.4 7.1.5 7.2 7.2.1 7.2.2	Ausblick	
6 7	Liter Anha 7.1 7.1.1 7.1.2 7.1.3 7.1.4 7.1.5 7.2 7.2.1 7.2.2 7.2.3	Ausblick aturverzeichnis	

# Abbildungsverzeichnis

Zusammenhänge (Leontidis und Aroti (2009), mit Genehmigung von American Chemical Society)	Abbildung 2.14: Die Ionenspezifität beeinflussende Parameter, daraus abgeleitete Eigenschaften und
Society)26Abbildung 2.15: Abgrenzung des Gebiets einer turbulenzstabilisierten Dispersion nach Shinnar (1961), aus Ritter (2002)41Abbildung 2.16: Methodisches Vorgehen in dieser Arbeit zur Untersuchung des Einflusses von Ionen- zugabe auf die Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Systemen, nach Villwock et al. (2014b)41Abbildung 2.17: Übersicht der durchgeführten Experimente, der eingesetzten Messtechnik und der erhaltenen Messgrößen, basierend auf Kamp et al. (2017)46Abbildung 3.1: Viskositätsverhältnis $q^*$ in Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art für Toluol/Wasser und Heptan/Wasser52Abbildung 3.2: Dichteverhältnis $q^*$ in Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art für Toluol/Wasser und Heptan/Wasser52Abbildung 3.3: Grenzflächenspannung des Systems Toluol/Wasser in Abhängigkeit von Ionenstärke und -art.54Abbildung 3.4: Grenzflächenspannung des Systems Toluol/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art.54Abbildung 3.5: Gemessene Zetapotentiale für das System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von Ionenstärke und -stärke, Messdaten aus Gebauer (2018).55Abbildung 3.6: Resultierende Kräfte nach der DLVO-Theorie mit zugehöriger Debye-Länge vs. Ab- stand von zwei Toluoltropfen ( $d_P = 300  \mu$ m) für unterschiedliche Ionenstärken (1:1 Elektrolyt) 	Zusammenhänge (Leontidis und Aroti (2009), mit Genehmigung von American Chemical
Abbildung 2.15: Abgrenzung des Gebiets einer turbulenzstabilisierten Dispersion nach Shinnar (1961), aus Ritter (2002)	Society)
aus Ritter (2002)	Abbildung 2.15: Abgrenzung des Gebiets einer turbulenzstabilisierten Dispersion nach Shinnar (1961),
Abbildung 2.16: Methodisches Vorgehen in dieser Arbeit zur Untersuchung des Einflusses von Ionen- zugabe auf die Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Systemen, nach Villwock et al. (2014b)45 Abbildung 2.17: Übersicht der durchgeführten Experimente, der eingesetzten Messtechnik und der erhaltenen Messgrößen, basierend auf Kamp et al. (2017)	aus Ritter (2002)
zugabe auf die Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Systemen, nach Villwock et al. (2014b)45 Abbildung 2.17: Übersicht der durchgeführten Experimente, der eingesetzten Messtechnik und der erhaltenen Messgrößen, basierend auf Kamp et al. (2017)	Abbildung 2.16: Methodisches Vorgehen in dieser Arbeit zur Untersuchung des Einflusses von Ionen-
Abbildung 2.17: Übersicht der durchgeführten Experimente, der eingesetzten Messtechnik und der erhaltenen Messgrößen, basierend auf Kamp et al. (2017)	zugabe auf die Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Systemen, nach Villwock et al. (2014b) 45
erhaltenen Messgrößen, basierend auf Kamp et al. (2017)	Abbildung 2.17: Übersicht der durchgeführten Experimente, der eingesetzten Messtechnik und der
Abbildung 3.1: Viskositätsverhältnis $\eta^*$ in Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art für Toluol/Wasser und Heptan/Wasser	erhaltenen Messgrößen, basierend auf Kamp et al. (2017) 46
und Heptan/Wasser	Abbildung 3.1: Viskositätsverhältnis $\eta^*$ in Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art für Toluol/Wasser
Abbildung 3.2: Dichteverhältnis $\rho$ * in Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art für Toluol/Wasser und Heptan/Wasser	und Heptan/Wasser
Heptan/Wasser52Abbildung 3.3: Grenzflächenspannung des Systems Toluol/Wasser in Abhängigkeit von Ionenstärke und -art.54Abbildung 3.4: Grenzflächenspannung des Systems Heptan/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenart für zwei Ionenstärken54Abbildung 3.5: Gemessene Zetapotentiale für das System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von Ionenart und -stärke, Messdaten aus Gebauer (2018)55Abbildung 3.6: Resultierende Kräfte nach der DLVO-Theorie mit zugehöriger Debye-Länge vs. Ab- stand von zwei Toluoltropfen ( $d_P = 300 \mu m$ ) für unterschiedliche Ionenstärken (1:1 Elektrolyt)	Abbildung 3.2: Dichteverhältnis $\rho^*$ in Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art für Toluol/Wasser und
Abbildung 3.3: Grenzflächenspannung des Systems Toluol/Wasser in Abhängigkeit von Ionenstärke und -art	Heptan/Wasser
und -art54Abbildung 3.4: Grenzflächenspannung des Systems Heptan/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenart für zwei Ionenstärken54Abbildung 3.5: Gemessene Zetapotentiale für das System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von Ionenart und -stärke, Messdaten aus Gebauer (2018)55Abbildung 3.6: Resultierende Kräfte nach der DLVO-Theorie mit zugehöriger Debye-Länge vs. Ab- stand von zwei Toluoltropfen ( $d_P = 300 \ \mu$ m) für unterschiedliche Ionenstärken (1:1 Elektrolyt)	Abbildung 3.3: Grenzflächenspannung des Systems Toluol/Wasser in Abhängigkeit von Ionenstärke
Abbildung 3.4: Grenzflächenspannung des Systems Heptan/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenart für zwei Ionenstärken	und -art
für zwei Ionenstärken	Abbildung 3.4: Grenzflächenspannung des Systems Heptan/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenart
Abbildung 3.5: Gemessene Zetapotentiale für das System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von Ionenart und -stärke, Messdaten aus Gebauer (2018)	für zwei Ionenstärken 54
und -stärke, Messdaten aus Gebauer (2018)	Abbildung 3.5: Gemessene Zetapotentiale für das System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von Ionenart
Abbildung 3.6: Resultierende Kräfte nach der DLVO-Theorie mit zugehöriger Debye-Länge vs. Ab- stand von zwei Toluoltropfen ( $d_P = 300 \mu$ m) für unterschiedliche Ionenstärken (1:1 Elektrolyt) 	und -stärke, Messdaten aus Gebauer (2018)55
stand von zwei Toluoltropfen ( $d_P = 300 \ \mu$ m) für unterschiedliche Ionenstärken (1:1 Elektrolyt) 	Abbildung 3.6: Resultierende Kräfte nach der DLVO-Theorie mit zugehöriger Debye-Länge vs. Ab-
$57$ Abbildung 3.7: Resultierende Kräfte nach der DLVO-Theorie mit zugehöriger Debye-Länge vs. Abstand von zwei Heptantropfen ( $d_P = 300 \ \mu$ m) für unterschiedliche Ionenstärken (1:1 Elektrolyt) 57 Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Einzeltropfenmesszelle und Aufnahmeausschnitt für die beiden untersuchten Dispergierrichtungen	stand von zwei Toluoltropfen ( $d_P = 300 \ \mu m$ ) für unterschiedliche Ionenstärken (1:1 Elektrolyt)
Abbildung 3.7: Resultierende Kräfte nach der DLVO-Theorie mit zugehöriger Debye-Länge vs. Ab- stand von zwei Heptantropfen ( $d_P = 300 \ \mu m$ ) für unterschiedliche Ionenstärken (1:1 Elektrolyt) 	
stand von zwei Heptantropfen ( $d_P = 300 \ \mu m$ ) für unterschiedliche Ionenstärken (1:1 Elektrolyt) 57 Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Einzeltropfenmesszelle und Aufnahmeausschnitt für die beiden untersuchten Dispergierrichtungen	Abbildung 3.7: Resultierende Kräfte nach der DLVO-Theorie mit zugehöriger Debye-Länge vs. Ab-
<ul> <li>57</li> <li>Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Einzeltropfenmesszelle und Aufnahmeausschnitt für die beiden untersuchten Dispergierrichtungen</li></ul>	stand von zwei Heptantropfen ( $d_P = 300 \ \mu m$ ) für unterschiedliche Ionenstärken (1:1 Elektrolyt)
Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Einzeltropfenmesszelle und Aufnahmeausschnitt für die beiden untersuchten Dispergierrichtungen	
<ul> <li>beiden untersuchten Dispergierrichtungen</li></ul>	Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Einzeltropfenmesszelle und Aufnahmeausschnitt für die
<ul> <li>Abbildung 3.9: RI-Fließbild der Gesamtanlage für die Untersuchung der Koaleszenz von organischen Einzeltropfen in einer wässrigen Phase (ρ<sub>d</sub> &lt; ρ<sub>k</sub>) (Kamp und Kraume (2014), mit Genehmigung von Elsevier)</li></ul>	beiden untersuchten Dispergierrichtungen
<ul> <li>Einzeltropfen in einer wässrigen Phase (ρ<sub>d</sub> &lt; ρ<sub>k</sub>) (Kamp und Kraume (2014), mit Genehmigung von Elsevier)</li></ul>	Abbildung 3.9: RI-Fließbild der Gesamtanlage für die Untersuchung der Koaleszenz von organischen
<ul> <li>Abbildung 3.10: RI-Fließbild der Gesamtanlage für die Untersuchung der Koaleszenz von wässrigen Einzeltropfen in einer organischen Phase (ρ<sub>d</sub> &gt; ρ<sub>k</sub>), basierend auf Kamp und Kraume (2014)</li> <li>Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Absetzversuche</li></ul>	Einzeltropfen in einer wässrigen Phase ( $\rho_d < \rho_k$ ) (Kamp und Kraume (2014), mit Genehmigung
<ul> <li>Abbildung 3.10. KI-Friebond der Gesannanage für die Ontersuchung der Koaleszenz von wasstigen Einzeltropfen in einer organischen Phase (ρ<sub>d</sub> &gt; ρ<sub>k</sub>), basierend auf Kamp und Kraume (2014)</li> <li>Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Absetzversuche</li></ul>	Abbildung 2.10: PL ElioRbild der Gesemtenlage für die Untersuchung der Koeleszenz von wössrigen
<ul> <li>Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus f ür die Absetzversuche</li></ul>	Finzeltronfen in einer organischen Phase $(a > a)$ basierend auf Kamp und Kraume (2014)
Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Absetzversuche	Emzentopien in ener organisenen i nase $(p_d > p_k)$ , basierend auf Kamp und Kraune (2014)
Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Rührbehälters und des 6-Blatt-Scheibenrührers 66 Abbildung 3.13: Ablaufschema der automatisierten Bildauswertung der Einzeltropfenversuche, nach Komm et al. (2016a), erweitert	Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Absetzversuche 64
Abbildung 3.13: Ablaufschema der automatisierten Bildauswertung der Einzeltropfenversuche, nach	Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Rührbehälters und des 6-Blatt-Scheibenrührers
Komp et al. (2016a) annaitant	Abbildung 3.13: Ablaufschema der automatisierten Bildauswertung der Einzeltronfenversuche nach
Kamp et al. (2010a), etwenent	Kamp et al. (2016a), erweitert

Abbildung 3.14: Beispiel für die Festlegung der area of interest (AOI) in den Schüttelversuchen, hier:			
Toluol/Wasser			
Abbildung 3.15: Schema der Ermittlung der Absetzzeit mittels Grauwertanalyse			
Abbildung 3.16: Beispielbild der Partikelerkennung mittels der automatisierten Bildauswertungssoft-			
ware; links Originalbild, rechts: erkannte und markierte Tropfen (System: Toluol/Wasser, mit			
NaClO <sub>4</sub> ( $I = 10^{-3}$ mol/L, $\varphi = 0,1$ , $n = 550$ min <sup>-1</sup> )			
Abbildung 3.17: Vergleich von manueller und automatisierter Bildauswertung anhand der Anzahlsum-			
men- und Anzahldichteverteilung im System Toluol/Wasser ( $\varphi = 0,1$ )			
Abbildung 3.18: Vergleich von manueller und automatisierter Bildauswertung anhand der Anzahlsum-			
men- und Anzahldichteverteilung im System Heptan/Wasser ( $\varphi = 0,1$ )			
Abbildung 3.19: Paritätsdiagramm der manuell und automatisiert bestimmten Sauterdurchmesser $d_{32}$ für			
alle durchgeführten Stichproben			
Abbildung 4.1: Übersicht der experimentellen Untersuchungen mit Zuordnung zu den Abschnitten 78			
Abbildung 4.2: Stationäre Aufstiegsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser für			
Toluoltropfen in Wasser ohne Ionenzugabe gemessen an beiden Standorten; Vergleich mit			
Werten aus Korrelationen für bewegliche und starre Phasengrenzflächen			
Abbildung 4.3: Vergleich der experimentell bestimmten transienten Aufstiegsgeschwindigkeiten für			
Toluoltropfen in Wasser ( $d_P = 1,5$ und 2,5 mm) an den beiden Standorten			
Abbildung 4.4: Detailansicht der Aufstiegsgeschwindigkeiten für Toluoltropfen in Wasser ( $d_P = 1,5$ und			
2,5 mm) im für die Einzeltropfenuntersuchungen relevanten Höhenbereich			
Abbildung 4.5: Bezogene Absetzzeiten für Toluol/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke bei			
Zugabe von NaCl und NaOH zur Überprüfung der Vergleichbarkeit an den beiden			
Projektstandorten			
Abbildung 4.6: Bezogene Absetzzeiten für Toluol/Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert bei konstanter			
Ionenstärke, Vergleich der beiden Projektstandorte			
Abbildung 4.7: Stationäre Aufstiegsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser bei			
Zugabe verschiedener Ionenarten ( $I = 10^{-1} \text{ mol/L}$ ) im System Toluol/Wasser; zusätzlich sind			
empirische Korrelationen bei beweglichen und starren Phasengrenzflächen eingezeichnet 83			
Abbildung 4.8: Stationäre Aufstiegsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser bei			
Zugabe verschiedener Ionenarten ( $I = 1 \text{ mol/L}$ ) im System Toluol/Wasser; zusätzlich sind			
empirische Korrelationen für frei bewegliche und starre Phasengrenzflächen eingezeichnet 83			
Abbildung 4.9.: Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit für $d_P = 1,5$ mm als Funktion des Aufstiegsweges bei			
Zugabe verschiedener Ionenarten ( $I = 10^{-1} \text{ mol/L}$ ) im System Toluol/Wasser			
Abbildung 4.10.: Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit für $d_P = 2,5$ mm als Funktion des Aufstiegsweges			
bei Zugabe verschiedener Ionenarten ( $I = 10^{-1} \text{ mol/L}$ ) im System Toluol/Wasser			

Abbildung 4.11: Paritätsdiagramm zum Vergleich der an beiden Projektstandorten gemessenen statio-
nären Einzeltropfenaufstiegsgeschwindigkeiten für $d_P = 1,5$ und 2,5 mm und $I = 10^{-1}$ und
1 mol/L im System Toluol/Wasser
Abbildung 4.12: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit für das
System Toluol/Wasser, Daten aus Kamp und Kraume (2016)
Abbildung 4.13: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit vom Äquivalentdurchmesser für das System
Toluol/Wasser unterhalb der kritischen Kollisionsgeschwindigkeit, aufgeteilt nach dem
Tropfengrößenverhältnis
Abbildung 4.14: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit für das
System Heptan/Wasser
Abbildung 4.15: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit vom Äquivalentdurchmesser für das System
Heptan/Wasser unterhalb der kritischen Kollisionsgeschwindigkeit, aufgeteilt nach dem
Tropfengrößenverhältnis
Abbildung 4.16: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit für das
System Wasser/Toluol
Abbildung 4.17: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit für das
System Wasser/Toluol, aufgeteilt nach Koaleszenzart
Abbildung 4.18: Bilderserien der zwei unterschiedlichen Koaleszenzarten im System Wasser/Toluol
$(d_0 = 2 \text{ mm}, d_U = 1 \text{ mm})$ , oben: spontane Koaleszenz bei geringen Kollisionsgeschwindigkeiten
(Tropfenabstand 2 mm), unten: verzögerte Koaleszenz bei höheren Kollisionsgeschwindig-
keiten (Tropfenabstand 3 mm)
Abbildung 4.19: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kapillarzahl für alle untersuchten
Stoffsysteme
Abbildung 4.20: Tropfengestalt in Abhängigkeit von Eo, Re und Mo; rot: Bereich der Untersuchungen
zum Einfluss der Kollisionsgeschwindigkeit; Bereiche der weiterführenden Untersuchungen:
blau: Toluol und Wasser, grau: Heptan und Wasser (nach Grace et al. (1976), aus Kraume
(2012) geändert, mit Genehmigung von Springer Nature)
Abbildung 4.21: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Ionenstärke im System Toluol/Wasser
für alle Tropfendurchmesser und für $d_U > d_O$ , gemittelt über alle Ionenarten
Abbildung 4.22: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Ionenstärke und dem Äquivalentdurch-
messer im System Toluol/Wasser, gemittelt über alle Ionenarten
Abbildung 4.23: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Ionenstärke für alle Tropfendurchmesser
im System Heptan/Wasser, gemittelt über alle Ionenarten
Abbildung 4.24: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Ionenstärke und der beiden untersuchten
Äquivalentdurchmesser im System Heptan/Wasser, gemittelt über alle Ionenarten
Abbildung 4.25: Koaleszenzeffizienz im System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke,
unterteilt nach der Ionenart, gemittelt über alle untersuchten Tropfengrößenverhältnisse 97

Abbildung 4.26: Koaleszenzeffizienz im System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke,
unterteilt nach der Ionenart für zwei ausgewählte Tropfengrößenverhältnisse
Abbildung 4.27: Koaleszenzeffizienz im System Heptan/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke,
unterteilt nach der Ionenart für zwei ausgewählte Tropfengrößenverhältnisse
Abbildung 4.28: Koaleszenzzeit und Koaleszenzeffizienz als Funktion des Äquivalentdurchmessers im
System Toluol/Wasser, experimentelle Daten zur Koaleszenzzeit aus Gebauer (2018) 103
Abbildung 4.29: Koaleszenzzeiten für Toluol/Wasser als Funktion der Ionenstärke und -art, Daten aus
Gebauer (2018)
Abbildung 4.30: Koaleszenzeffizienz als Funktion der Koaleszenzzeit für Toluol/Wasser bei Ionenzu-
gabe, Daten der Koaleszenzzeit von Gebauer (2018)
Abbildung 4.31: Übersicht der Ergebnisse der Einzeltropfenversuche; Koaleszenzeffizienz im System
Toluol/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke und dem Äquivalentdurchmesser,
unterteilt nach der Ionenart
Abbildung 4.32: Einfluss der Toluolsorte (Hersteller und Reinheitsgrad) auf die Absetzzeit 111
Abbildung 4.33: Einfluss der Probenentgasung auf die Absetzzeiten für Toluol/Wasser 111
Abbildung 4.34: Absetzzeiten für das System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke. 112
Abbildung 4.35: Absetzzeiten für das System Wasser/Toluol in Abhängigkeit von der Ionenstärke. 113
Abbildung 4.36: Bilderserien der Absetzversuche mit Toluol/Wasser (oben) und Wasser/Toluol (unten),
jeweils ohne Ionenzugabe und mit 10 <sup>-1</sup> mol/L NaSCN
Abbildung 4.37: Zusammenfassung der Absetzversuche für Toluol/Wasser - bezogene Absetzzeit in
Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art115
Abbildung 4.38: Verteilungen der Energiedissipationsrate im Rührkessel für Toluol/Wasser (links) und
Wasser/Toluol (rechts) bei einer Rührerdrehfrequenz von 550 min <sup>-1</sup> 118
Abbildung 4.39: Geschwindigkeitsverteilungen im Rührkessel für Toluol/Wasser (links) und Wasser/
Toluol (rechts) bei einer Rührerdrehfrequenz von 550 min <sup>-1</sup> 118
Abbildung 4.40: Stationäre Sauterdurchmesser der untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit von der
mittleren Energiedissipationsrate
Abbildung 4.41: Stationäre Sauterdurchmesser der untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit von der
Rührer-Weberzahl
Abbildung 4.42: Stationäre Sauterdurchmesser der untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit von der
Energiedissipationsrate, links: gemittelt über die Masse im Rührkessel, rechts: über die Masse
in der Rührerebene
Abbildung 4.43: Stationäre Volumensummenverteilungen der Tropfendurchmesser für Toluol/Wasser
in Abhängigkeit von der Rührerdrehfrequenz im Wahrscheinlichkeitsnetz
Abbildung 4.44: Stationäre Volumensummenverteilungen der Tropfendurchmesser für Wasser/Toluol
in Abhängigkeit von der Rührerdrehfrequenz im Wahrscheinlichkeitsnetz

Abbildung 4.45: Stationäre Volumensummenverteilungen der Tropfendurchmesser für Heptan/Wasser Abbildung 4.46: Stationäre Volumensummenverteilungen der Tropfendurchmesser bezogen auf die Sauterdurchmesser  $d_{32}$  aller untersuchten Stoffsysteme für alle Rührerdrehfrequenzen ...... 124 Abbildung 4.47: Verhältnis von Standardabweichung der Volumenverteilung zum Sauterdurchmesser in Abhängigkeit vom Sauterdurchmesser für die untersuchten Stoffsysteme ohne Ionenzugabe, bei allen untersuchten Rührerdrehfrequenzen mit  $\pm 15\%$  Abweichung von  $\sigma/d_{32} = 0,32.....125$ Abbildung 4.48: Transienter Verlauf der Sauterdurchmesser für die untersuchten Stoffsysteme ohne Ionenzugabe bei schlagartiger Rührerdrehfrequenzreduktion (Sprungversuch), links: gesamter Abbildung 4.49: Stationäre Tropfengrößenverteilungen der Stoffsysteme ohne Ionenzugabe vor und nach der Rührerdrehfrequenzerniedrigung, dargestellt im Box-Whisker Plot...... 127 Abbildung 4.50: Stationäre Sauterdurchmesser bei Ionenzugabe im System Toluol/Wasser gemittelt über alle Ionenarten in Abhängigkeit von der Ionenstärke und der Rührerdrehfrequenz..... 128 Abbildung 4.51: Stationäre Sauterdurchmesser im System Toluol/Wasser für alle untersuchten Ionen-Abbildung 4.52: Transienter Verlauf der Sauterdurchmesser im System Toluol/Wasser mit Ionenzugabe Abbildung 4.53: Vergleich der stationären Tropfengrößenverteilungen im System Toluol/Wasser mit Ionenzugabe ( $I = 10^{-1}$  mol/L) bei konstanten Rührerdrehfrequenzen (400, 700 min<sup>-1</sup>) und schlagartiger Rührerdrehfrequenzreduktion von 700 auf 400 min<sup>-1</sup> (Sprungversuch)....... 131 Abbildung 4.54: Stationäre Tropfengrößenverteilungen aufgeteilt nach der Ionenart im System Toluol/ Wasser mit Ionenzugabe in Abhängigkeit von der Ionenstärke nach dem Rührerdrehfrequenzsprung 700 zu 400 min<sup>-1</sup> (links) und transiente Verläufe der Sauterdurchmesser (rechts) ... 132 Abbildung 4.55: Verhältnis von Standardabweichung der Volumenverteilung zum Sauterdurchmesser in Abhängigkeit vom Sauterdurchmesser für alle untersuchten Rührerdrehfrequenzen, Ionenarten und -stärken im System Toluol/Wasser mit  $\pm$  20% Abweichung von  $\sigma/d_{32} = 0,32$  ..... 134 Abbildung 4.56: Spezifische Phasengrenzfläche im System Toluol/Wasser als Funktion der Ionenstärke Abbildung 4.57: Stationäre Sauterdurchmesser im System Wasser/Toluol für die untersuchten Ionen-Abbildung 4.58: Transienter Verlauf des Sauterdurchmessers im System Wasser/Toluol mit Ionen-Abbildung 4.59: Verhältnis von Standardabweichung der Volumenverteilung zum Sauterdurchmesser in Abhängigkeit vom Sauterdurchmesser für alle untersuchten Rührerdrehfrequenzen, Ionenarten und -stärken im System Wasser/Toluol mit  $\pm 20\%$  Abweichung von  $\sigma/d_{32} = 0.32$  ..... 139

Abbildung 4.60:Stationäre Sauterdurchmesser im System Heptan/Wasser für alle untersuchten Ionen-
arten ( $I = 10^{-1}$ mol/L) in Abhängigkeit von der Energiedissipationsrate
Abbildung 4.61: Transienter Verlauf der Sauterdurchmesser im System Heptan/Wasser mit Ionenzugabe
$(I = 10^{-1} \text{ mol/L})$ bei schlagartiger Rührerdrehfrequenzreduktion (Sprungversuch)
Abbildung 4.62: Verhältnis von Standardabweichung der Volumenverteilung zum Sauterdurchmesser
in Abhängigkeit vom Sauterdurchmesser für alle untersuchten Rührerdrehfrequenzen, Ionen-
arten und- stärken im System Heptan/Wasser mit $\pm$ 20% Abweichung von $\sigma/d_{32} = 0,32 \dots 142$
Abbildung 4.63: Manuell gemessene Absetzzeiten im Rührkessel für das System Heptan/Wasser bei
Zugabe von NaOH bzw. NaSCN
Abbildung 4.64: Schematischer Ablauf der Untersuchungen von Hystereseeffekten bei schlagartiger
Rührerdrehfrequenzänderung in den gerührten Flüssig/flüssig-Systemen
Abbildung 4.65: Transiente Verläufe des Sauterdurchmessers in den Hystereseversuchen im System
Heptan/Wasser bei Zugabe von 10 <sup>-1</sup> mol/L NaSCN 145
Abbildung 4.66: Transiente Verläufe des Sauterdurchmessers in den Hystereseversuchen im System
Heptan/Wasser bei Zugabe von 10 <sup>-1</sup> mol/L NaClO <sub>4</sub> 145
Abbildung 4.67: Transiente Verläufe des Sauterdurchmessers in den vergleichenden Hysteresever-
suchen im System Toluol/Wasser bei Zugabe von 10 <sup>-1</sup> mol/L NaSCN
Abbildung 4.68: Übersicht der stationären Tropfengrößenverteilungen im System Toluol/Wasser für
alle untersuchten Ionenarten in Abhängigkeit von der Ionenstärke bei einer Rührerdreh-
frequenz von 550 min <sup>-1</sup>
Abbildung 4.69: Übersicht der stationären Tropfengrößenverteilungen im System Heptan/Wasser für
alle untersuchten Ionenarten in Abhängigkeit von der Ionenstärke bei einer Rührerdreh-
frequenz von 550 min <sup>-1</sup>
Abbildung 4.70: Verhältnis von Standardabweichung der Volumenverteilung zum Sauterdurchmesser
in Abhängigkeit vom Sauterdurchmesser für alle untersuchten Stoffsysteme, Rührerdreh-
frequenzen, Ionenarten und -stärken mit $\pm 25\%$ Abweichung von $\sigma/d_{32} = 0.32$
Abbildung 5.1: Zusammenfassung der experimentellen Untersuchungen bezüglich des Einflusses von
Ionenart und -stärke auf die untersuchten Messgrößen 155
Abbildung 7.1: Elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen in Abhängigkeit von der Ionenstärke
Abbildung 7.2: Kalibrierdaten des verwendeten Endoskops und Fitfunktionen für den Umrechnungs-
faktor und den Arbeitsabstand als Funktion der Fokuseinstellung 176
Abbildung 7.3: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit für das System
Wasser/Toluol für größere Tropfendurchmesserdifferenzen
Abbildung 7.4: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit für das System
Wasser/Toluol für kleinere Tropfendurchmesserdifferenzen 184

Abbildung 7.5: Koaleszenzeffizienz im System Heptan/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke, unterteilt nach der Ionenart, gemittelt über alle untersuchten Tropfengrößenverhältnisse... 184

- Abbildung 7.8: Stationäre Anzahl- (links) und Volumensummenverteilungen (rechts) der drei Stoffsysteme ohne Ionenzugabe vor und nach der Rührerdrehfrequenzreduzierung (Sprungversuch)
- Abbildung 7.10: Stationäre Sauterdurchmesser für Toluol/Wasser bei Ionenzugabe in Abhängigkeit von der Ionenstärke für eine Rührerdrehfrequenz von 400 min<sup>-1</sup> (links) und 550 min<sup>-1</sup> (rechts) 188

- Abbildung 7.13: Vergleich der stationären Tropfengrößenverteilungen im System Heptan/Wasser mit Ionenzugabe ( $I = 10^{-1}$  mol/L) bei konstanten Rührerdrehfrequenzen (550, 850 min<sup>-1</sup>) und schlagartiger Rührerdrehfrequenzreduzierung von 850 auf 550 min<sup>-1</sup> (Sprungversuch)...... 189

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Übersicht der bisherigen experimentellen Arbeiten zur Koaleszenz fluider Partikel (wenn
nicht explizit angegeben, wurden die Experimente bei 20 – 25°C durchgeführt) 29
Tabelle 3.1: Stoffeigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Reinstoffe bei 25°C; die Grenzflächen-
spannung bezieht sich auf das jeweilige Zweistoffsystem aus Lösungsmittel und Wasser 49
Tabelle 3.2: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Salze/Ionen
Tabelle 3.3: Effektive Viskositäten der untersuchten Dispersionen in Abhängigkeit vom Dispersphasen-
anteil
Tabelle 3.4: Komponenten der Einzeltropfenmesszelle mit Spezifikationen und Herstellerangabe 61
Tabelle 3.5: Versuchsprogramm der Einzeltropfenuntersuchungen
Tabelle 3.6: Komponenten der Apparatur für die Absetzversuche mit Spezifikationen und Hersteller-
angabe
Tabelle 3.7: Geometrische Abmaße des Versuchsaufbaus
Tabelle 3.8: Geometrische Abmaße des Rührers    67
Tabelle 3.9: Spezifikationen des eingesetzten Endoskops bei der verwendeten Fokuseinstellung 67
Tabelle 3.10: Versuchsprogramm der Rührkesselversuche    68
Tabelle 4.1: Wertebereiche der dimensionslosen Kennzahlen innerhalb der Versuche in dieser Arbeit
Tabelle 4.2: Eigenschaften der untersuchten Ionen nach unterschiedlichen Kriterien
Tabelle 7.1: Kalibrierdaten des in dieser Arbeit verwendeten Endoskops
Tabelle 7.2: Übersicht der gesamten durchgeführten Einzeltropfenmessungen       177
Tabelle 7.3: Vergleich der experimentell und numerisch bestimmten Energiedissipationsraten

# Nomenklatur

#### Lateinische Buchstaben

a	Beschleunigung	$m/s^2$
$a_i$	Aktivität	mol/L
$a_{arphi}$	Spezifische Phasengrenzfläche	$m^2/m^3$
A	Fläche	m <sup>2</sup>
A 1,2,1	Hamaker-Konstante	J
<i>b</i> <sub>Blatt</sub>	Breite des Rührerblatts	m
$b_{SS}$	Breite der Stromstörer	m
$C_i$	Stoffmengenkonzentration	mol/L
$C_D$	Widerstandbeiwert	-
d	Rührerdurchmesser	m
$d_{32}$	Sauterdurchmesser	m
$d_E$	Durchmesser des Endoskops	m
$d_{eq}$	Äquivalentdurchmesser	m
$d_{H\ddot{u}lse}$	Durchmesser der Rührerhülse	m
$d_{max}$	Maximal messbarer Partikeldurchmesser	m
$d_{min}$	Minimal messbarer Partikeldurchmesser	m
$d_{Mutter}$	Durchmesser der Rührermutter	m
$d_O$	Durchmesser des oberen Tropfens	m
d <sub>P</sub> , d <sub>P</sub> '	Partikeldurchmesser	m
$d_{P,max}$	Maximaler stabiler Tropfendurchmesser	m
$d_{P,min}$	Minimaler stabiler Tropfendurchmesser	m
$d_{Scheibe}$	Durchmesser der Rührerscheibe	m
$d_U$	Durchmesser des unteren Tropfens	m
$d_{Welle}$	Durchmesser der Rührerwelle	m
D	Durchmesser des Rührkessels	m
е	Elementarladung, $e = 1,602177 \cdot 10^{-19}$	С
$f_i$	Aktivitätskoeffizient	-
$f_{i\pm}$	Mittlerer Aktivitätskoeffizient	-
F	Kraft	Ν
F	Koaleszenzrate	m³/s
$F_{DLVO}$	Resultierende Kraft nach der DLVO-Theorie, $F_{DLVO} = F_{elc} + F_{vdW}$	Ν
$F_{el}$	Elektrostatische Kraft der elektrochemischen Doppelschicht	Ν
$F_{vdW}$	Van-der-Waals-Kraft	Ν
g	Fallbeschleunigung, $g \approx 9,81$	$m/s^2$
G	Gibbs-Energie	J

h	Aufstiegshöhe bzw. Fallweg	m
h	Filmdicke	m
h	Tropfenabstand	m
<i>h</i> <sub>Blatt</sub>	Höhe des Rührerblatts	m
h <sub>Hülse</sub>	Höhe der Rührerhülse	m
$h_{krit}$	Kritische Filmdicke	m
$h_R$	Bodenabstand des Rührers	m
Н	Füllhöhe Rührkessel	m
Ι	Ionenstärke	mol/L
$k_B$	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1,380648 \cdot 10^{-23}$	J/K
m	Masse	kg
$\widetilde{M}$	Molare Masse	kg/mol
п	Brechungsindex	-
п	Rührerdrehfrequenz/Motordrehzahl	min <sup>-1</sup>
$N_A$	Avogardo-Konstante, $N_A = 6,022141 \cdot 10^{23}$	mol <sup>-1</sup>
Nges	Anzahl aller Tropfenkollisionen	-
N <sub>koal</sub>	Anzahl der Koaleszenzereignisse	-
Nrep	Anzahl der Repulsionsereignisse	-
Р	Leistung	W
Р	Druck innerhalb des Films	N/m <sup>2</sup>
$P_{\theta}$	Druck in der umgebenden Phase	N/m <sup>2</sup>
r	Tropfenradius	m
$r_{i,0}$	Radius des unhydratisierten Ions	m
$r_i$	Radius des hydratisierten Ions	m
S	Hubweg des Pleuels	m
S <sub>Blatt</sub>	Dicke des Rührerblatts	m
Sinter	Abstand zu Beginn der Interaktion	m
Skontakt	Abstand zu Beginn des Kontakts	m
$t_{koal}$	Koaleszenzzeit	S
t <sub>kontakt</sub>	Kontaktzeit	S
<i>t</i> <sub>drain</sub>	Drainagezeit	S
Т	Temperatur	К
v	Geschwindigkeit	m/s
Vkoll	Kollisionsgeschwindigkeit	m/s
$v_{krit}$	Kritische Kollisionsgeschwindigkeit	m/s
<i>v</i> <sub>trans</sub>	Übergangskollisionsgeschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m <sup>3</sup>
$Z_i$	Ladungszahl	-

#### Griechische Buchstaben

γ	Grenzflächenspannung	N/m
З	Energiedissipationsrate	$m^2/s^3$
E <sub>r</sub>	Relative Permittivität	A·s/V·m
$\mathcal{E}_0$	Elektrische Feldkonstante, $\varepsilon_0 = 8,854187 \cdot 10^{-12}$	A·s/V·m
ζ	Amplitude der Fluktuation/Störung	m
$\eta^*$	Verhältnis der dynamischen Viskositäten $\eta_d/\eta_k$	-
$\eta_d$	Dynamische Viskosität der dispersen Phase	Pa·s
$\eta_{disp}$	Dynamische Viskosität der Dispersion	Pa·s
$\eta_k$	Dynamische Viskosität der kontinuierlichen Phase	Pa·s
κ	Spezifische elektrische Leitfähigkeit	S/m
$\kappa^{-l}$	Debye-Länge	m
λ	Koaleszenzeffizienz	-
ξ	Kollisionsfrequenz	m³/s
П	Disjoining Pressure	N/m <sup>2</sup>
$\rho^*$	Verhältnis der Dichten $\rho_d/\rho_k$	-
$ ho_d$	Dichte der dispersen Phase	kg/m <sup>3</sup>
$ ho_k$	Dichte der kontinuierlichen Phase	kg/m <sup>3</sup>
$\psi_S$	Oberflächenpotential	V
$\psi_{\zeta}$	Zetapotential	V
σ	Standardabweichung	-
$\varphi$	Dispersphasenanteil	-

#### Dimensionslose Kennzahlen

Ca	Kapillarzahl, $Ca = \eta_k \cdot v/\gamma$	
$Ca_{krit}$	Kritische Kapillarzahl, $Ca = \eta_k \cdot v_{krit}/\gamma$	
Catrans	Übergangs-Kapillarzahl, $Ca = \eta_k \cdot v_{trans} / \gamma$	
Eo	Eötvöszahl, $Eo = (\Delta \rho \cdot g \cdot d_P^2) / \gamma$	
Мо	Mortonzahl, $Mo = (g \cdot \eta_k^4 \cdot \Delta \rho) / (\rho_k^2 \cdot \gamma^3)$	
Re	Reynoldszahl, $Re = (\rho_k \cdot n \cdot d^2)/\eta_k$	
$Re_P$	Partikel-Reynoldszahl, $Re_P = (\rho_k \cdot v_{koll} \cdot d_P)/\eta_k$	
$We_P$	Partikel-Weberzahl, $We_P = (\rho_k \cdot v_{koll}^2 \cdot d_P)/\gamma$	
$We_R$	Rührer-Weberzahl, $We_R = (\rho_k \cdot n^2 \cdot d^3) / \gamma$	

#### Abkürzungen

AFM	Atomic force microscopy	
AOI	Area of interest	
CMC	Carboxylmethylcellulose	
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid	
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek Theorie	
EFCE	European Federation of Chemical Engineering	
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases-Konzept	
LEO	Laurylethylenoxid	
MIBK	Methylisobutylketon	
O/W	Öl in Wasser bzw. disperse organische Phase/kontinuierliche wässrige Phase	
PIV	Particle Image Velocimetry	
PVA	Polyvinylalkohol	
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate (Natriumdodecylsulfat)	
SFA	Surface Force Apparatus	
TGV	Tropfengrößenverteilung	
W/O	Wasser in Öl bzw. disperse wässrige Phase/kontinuierliche organische Phase	

## Kurzfassung

Prozesse, in denen zwei nicht ineinander lösliche Flüssigkeiten verwendet werden, spielen eine wichtige Rolle in der industriellen Anwendung. Eine besonders wichtige die Prozesseffizienz bestimmende Größe ist dabei die Tropfengrößenverteilung, die sich aus den beiden simultan ablaufenden und sich überlagernden Phänomenen Tropfenbruch und -koaleszenz ergibt. Vor allem die Tropfenkoaleszenz ist aufgrund der komplexen Interaktionen und der Vielzahl an Einflussparametern schon lange Gegenstand der Forschung, aber dennoch nicht vollständig verstanden. So ist z. B. der Einfluss von grenzflächenaktiven Substanzen wie Salzen bzw. Ionen bisher noch unzureichend experimentell untersucht worden. Innerhalb der vorliegenden Forschungsarbeit wurde im Rahmen eines Kooperationsprojektes systematisch der Einfluss von Ionen auf Koaleszenzvorgänge in Systemen von zwei nicht ineinander löslichen

Flüssigkeiten untersucht. Die experimentellen Untersuchungen umfassten Versuche mit unterschiedli-

chem Detail- und/bzw. Komplexizitätsgrad mit drei Stoffsystemen und fünf Ionenarten. In Einzeltropfenuntersuchungen wurde die dynamische Interaktion zweier Tropfen bei Variation verschiedener Prozessparameter - mit dem Fokus auf Ionenstärke und -art - untersucht. Zunächst wurde die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse mittels Messungen von Einzeltropfenaufstiegsgeschwindigkeiten an beiden Projektstandorten evaluiert. Die Aufstiegsgeschwindigkeiten wurden ebenfalls bei der Zugabe von Ionen untersucht. In den anschließenden systematischen Experimenten mit Ionenzugabe wurde der Einfluss der Ionenstärke und -art auf die Koaleszenzeffizienz (Reihenuntersuchungen) und die Koaleszenzzeit (Detailuntersuchungen beim Projektpartner) bestimmt. In standardisierten Absetzversuchen wurde, ebenfalls an beiden Projektstandorten, die Beeinflussung des Phasenseparationsverhaltens durch Ionenzugabe vermessen. Damit waren eine qualitative und quantitative Bestimmung des Ioneneinflusses in einem polydispersen System möglich. Während beim Projektpartner für die Untersuchungen in einem turbulenten System eine DN150-Kühni-Kolonne verwendet wurde, erfolgte die Durchführung in dieser Arbeit in einem DN150-Rührkessel. Für die drei Stoffsysteme sowohl ohne als auch mit Ionenzugabe wurden die stationären Tropfengrößenverteilungen bzw. Sauterdurchmesser in Abhängigkeit vom Leistungseintrag und weiterführend das Koaleszenzverhalten anhand von Sprungversuchen bestimmt. Zum Abschluss wurden mögliche Korrelationen der Ergebnisse mit parallel gemessenen Stoffgrößen bzw. ionenspezifischen Eigenschaften überprüft, die Ergebnisse aus den drei Versuchsarten miteinander verglichen und sowohl Zusammenhänge als auch Unterschiede herausgestellt. Die in dieser systematischen Arbeit erhaltenen Ergebnisse und Zusammenhänge der drei Versuchskomplexe bilden eine gute Basis für weiterführende Untersuchungen sowie zur Modellierung der Koaleszenzeffizienz unter Berücksichtigung von Ionenstärke und -art in Flüssig/flüssig-Systemen.

## Abstract

Processes with two immiscible liquids play an important role in many industrial applications. The drop size distribution, which is the result of the competing phenomena of drop breakage and coalescence, determines a decisive part of the overall process efficiency. Since decades, drop coalescence is a topic of extensive research due to the complex interactions and the variety of influencing parameter. However, it is still not fully understood up to now. Especially, the influence of surface-active substances, e.g., salts or ions, respectively, has been insufficiently investigated.

In this research work as part of a cooperation project the influence of ions on coalescence processes in immiscible liquid/liquid systems was systematically studied. Experiments with different levels of detail and complexity using three liquid/liquid systems and five different ions were conducted.

The dynamic interaction of two droplets while varying different process parameters (with special focus on ionic strength and ion species) was studied in single drop experiments. At first, reproducibility and comparability were evaluated by measuring the droplet rise velocities at both project locations. Drop rise velocities were also measured for the addition of ions. In the following systematic experiments with ion addition, the influence of ionic strength and ion species on coalescence efficiency (serial examinations) and coalescence time (detail examinations, project partner) was examined. With standardised batch settling tests the phase separation behaviour with added ions was simultaneously investigated at both project sites. Thus, a qualitative and quantitative determination of the influence of ions on a polydisperse system was possible. Experiments in a turbulent polydisperse system were conducted in a DN150 Kühni column (project partner) and a DN150 stirred vessel, respectively. For the three liquid/ liquid systems, steady-state drop size distributions and Sauter mean diameter as a function of specific energy input were measured using the pure systems and systems with added ions. The coalescence behaviour under the influence of ions was examined in experiments with an instantaneous stirrer frequency jump. In conclusion, the experimental results were tested for correlations with simultaneously measured system parameters and specific ion properties. Additionally, the results of the three different experimental types were compared and both connection and differences were highlighted. The results and connections between the three experimental sections found in this systematic research provide a sound basis for further investigations and the modelling of coalescence efficiency considering the influence of ionic strength and ion species in liquid/liquid systems.

## 1 Einleitung

Zweiphasige Flüssigsysteme bzw. Dispersionen von zwei nicht ineinander löslichen Flüssigkeiten spielen innerhalb der chemischen Industrie eine bedeutende Rolle. Beispiele für Industrieprozesse und -zweige, in denen Flüssig/flüssig-Systeme Anwendung finden sind u. a.:

- Suspensionspolymerisation (Kunststoffherstellung)
- Flüssig/flüssig-Extraktion (Biotechnologie-/Pharmaindustrie, Hydrometallurgie)
- Wasserabtrennung aus Rohöl (Petroleumindustrie)
- Nitrierung, Sulfonierung, Halogenierung (Chemische Industrie)
- Emulsionserzeugung (Lebensmittel-, Kosmetikindustrie).

Ein entscheidender Parameter für die Effizienz dieser Prozesse ist die Tropfengrößenverteilung (TGV) und die sich daraus ergebende Phasengrenzfläche, die innerhalb der Anwendungen für Wärme- und Stofftransportprozesse zur Verfügung steht. Die TGV ist zudem als Eingangsgröße für die Phasenseparation, die meist dem eigentlichen Austausch- oder Reaktionsprozess nachgeschaltet ist, von Bedeutung. Die Tropfengrößenverteilung, die die statistische Verteilung bestimmter Tropfengrößen in einzelnen Größenklassen oder -fraktionen beschreibt, ergibt sich in einem dynamischen turbulenten System aus zwei sich überlagernden Phänomenen: Tropfenbruch und -koaleszenz. Während der Tropfenbruch allein aus der Interaktion der Partikel mit dem umgebenden Fluid resultiert, findet bei der Koaleszenz zusätzlich eine Interaktion zwischen den Partikeln bzw. eines Partikels mit einer Phasengrenzfläche statt. Deshalb wird der Koaleszenzprozess allgemein als weitaus komplexer angesehen (Chesters, 1991). Aufgrund dieser Komplexität ist die Koaleszenz allerdings auch noch nicht vollständig verstanden und bedarf immer noch theoretischer und vor allem experimenteller Untersuchungen (Leal, 2004).

Eine grundlegende Schwierigkeit für eine allgemeine Beschreibung von Koaleszenzvorgängen ergibt sich aus den auftretenden Längen- und Zeitskalen, die sich jeweils über mehrere Größenordnungen erstrecken. Für den eigentlichen Koaleszenzprozess sind Vorgänge an den Grenzflächen, bei denen Skalen von Nano- bis Mikrometern (Filmdicken) und Mikro- bis Millisekunden (Koaleszenzzeit) auftreten, entscheidend. Für die Kollision und Koaleszenz von zwei fluiden Partikeln in einer umgebenden Phase dagegen spielen Zeitskalen von Millisekunden bis Sekunden und Längen von Mikro- bis Millimeter eine Rolle.

In den vergangenen Jahrzehnten wurden vielseitige Forschungsarbeiten zu Koaleszenzprozessen durchgeführt. Allerdings beschränken sich die Arbeiten vorwiegend auf ein Detail, z. B. Untersuchung der Filmdrainage oder Messung von Sauterdurchmessern in turbulent gerührten Systemen. Es fehlt häufig die Verknüpfung der unterschiedlichen Skalen miteinander. Darüber hinaus sind viele Untersuchungen sehr speziell auf einen Anwendungsfall zugeschnitten. Daraus ergibt sich eine große Bandbreite an untersuchten Stoffsystemen, Untersuchungsmethoden und apparativen Aufbauten, was eine Vergleichbarkeit oder die Formulierung allgemeingültiger Korrelationen und Modelle äußerst schwierig macht. Eine weitere signifikante Schwierigkeit besteht in der Beeinflussung bzw. Abhängigkeit der Koaleszenz von einer großen Anzahl an Parametern, die sich zudem überlagern und/oder gegenseitig beeinflussen. Zu den wichtigsten Einflussparametern zählen neben den Stoffgrößen (z. B. Viskosität, Grenzflächenspannung) und Prozessgrößen (z. B. Temperatur, Fluiddynamik) vor allem im Prozess vorkommende oder gezielt zugeführte Substanzen wie Tenside oder Salze. Diese grenzflächenaktiven Subtanzen beeinflussen die Koaleszenz maßgeblich.

Während für Gas/Flüssigkeits-Systeme eine Reihe an Untersuchungen zur Wirkung von Ionen auf das Koaleszenzverhalten der Blasen existieren, lassen sich für Flüssig/flüssig-Systeme nur wenige experimentelle Arbeiten finden. Außerdem werden in diesen wenigen Veröffentlichungen der Einfluss der Ionenzugabe auf das Phänomen Koaleszenz nicht systematisch für die unterschiedlichen Größen- und Zeitskalen betrachtet und die Skalen miteinander in Verbindung gesetzt.

In dieser Arbeit wurde deshalb der Einfluss von Ionen auf die Koaleszenzeigenschaften eines Flüssig/flüssig-Systems systematisch mittels experimenteller Untersuchungen mit unterschiedlichem Detailund Komplexitätsgrad untersucht. Zur Etablierung einer breiten Datenbasis und zur Evaluation der Vergleichbarkeit von experimentell gewonnenen Ergebnissen war diese Arbeit Teil eines Kooperationsprojektes mit dem Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der TU Kaiserslautern. So konnten zum einen parallele Experimente in identischen Versuchsaufbauten (z. B. Reihen- und Detailuntersuchungen) und zum anderen sich gegenseitig ergänzende Versuche in verschiedenen Setups (z. B. Rührkessel und Kolonne) durchgeführt werden. Die so gewonnenen Ergebnisse sollen zu einem umfassenderen Verständnis des Koaleszenzprozesses beitragen und die Grundlage für eine bessere Beschreibung der Koaleszenz unter dem Einfluss von Ionen bilden.

## 2 Stand des Wissens

#### 2.1 Grundlagen der Koaleszenz

Aufgrund der bereits erwähnten Komplexität der Koaleszenz werden zunächst die grundlegenden Vorgänge des Koaleszenzprozesses veranschaulicht. Anschließend werden einige maßgebliche Einflussparameter und deren Wirkung auf den Koaleszenzvorgang, speziell die Koaleszenzeffizienz, diskutiert.

#### 2.1.1 Koaleszenzvorgang

Damit eine Koaleszenz überhaupt stattfinden kann, müssen die Tropfen zunächst miteinander in Kontakt kommen. Die Tropfenkollision setzt voraus, dass sich die Tropfen mit verschiedenen Geschwindigkeiten und ggf. Richtungen in Bezug auf das sie umgebende Fluid bewegen. Die resultierende Relativgeschwindigkeit ist dabei abhängig vom Strömungsregime der Dispersion, welches in technischen Anwendungen von ruhend bis hin zu vollständig turbulent sein kann, und der Sedimentations- bzw. Aufstiegsgeschwindigkeit der Einzeltropfen (Einzelheiten siehe Chesters (1991) oder Kamp et al. (2017)). Aus den dabei auftretenden unterschiedlichen Kräften und Kontaktzeiten zwischen den Tropfen lässt sich eine Kollisionsfrequenz  $\xi$  ableiten. Für die Kollisionsfrequenz existiert eine Vielzahl an Modellen, die u. a. in Liao und Lucas (2010) nachzulesen sind.

Wenn die Tropfen kollidieren bzw. in Kontakt kommen, kann eine Koaleszenz auftreten. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Koaleszenz eintritt, kann durch die Koaleszenzwahrscheinlichkeit  $\lambda$  (im Folgenden immer mit dem synonymen Begriff Koaleszenzeffizienz bezeichnet) beschrieben werden. Diese ist sowohl von der Interaktion der Tropfen als auch von weiteren Einflussparametern abhängig, die in den folgenden Abschnitten näher diskutiert werden.

Aus der Koaleszenzeffizienz und der Kollisionsfrequenz ergibt sich bei physikalischen Modellen die Koaleszenzrate F, welche die Häufigkeit der Koaleszenz in einem gegebenen Strömungsregime beschreibt.

$$F = \xi \cdot \lambda \tag{2.1}$$

Auch für die Koaleszenzeffizienz gibt es mehrere Modellvorstellungen, die ebenfalls in Liao und Lucas (2010) aufgeführt werden.

Bei einem Kontakt zweier Tropfen kann Koaleszenz, Agglomeration oder Repulsion auftreten. Der Gesamtprozess kann in mehrere Teilschritte unterteilt werden (Jeffreys und Davies (1971), Kamp et al. (2017)), wobei die ersten drei Teilschritte nicht eindeutig voneinander getrennt ablaufen, sondern sich überlagern:

- 1) Annäherung
- 2) Deformation und Kontakt
- 3) Filmdrainage der kontinuierlichen Phase zwischen den Tropfen
- 4 a) Koaleszenz
  - i. Filmriss
  - ii. Ausbildung der Koaleszenzbrücke
  - iii. Zusammenfluss
  - b) Agglomeration
  - c) Repulsion

Der schematische Ablauf des Gesamtprozesses und die nach der Kollision möglichen auftretenden Zustände sind in Abbildung 2.1 dargestellt.



Abbildung 2.1: Schematischer Ablauf einer binären Tropfenkollision und der anschließend möglichen Vorgänge Koaleszenz, Agglomeration oder Repulsion (Kamp et al. (2017), mit Genehmigung von De Gruyter)

Die vier genannten Hauptschritte laufen bei jeder Kollision ab. Der jeweilige Ablauf, die Zeitskala und welcher Zustand sich nach einer Kollision einstellt (Koaleszenz, Agglomeration oder Repulsion), hängt dabei stark vom Stoffsystem und unterschiedlichen Prozessparametern ab (siehe Abschnitt 2.1.2).

Die folgenden Ausführungen gelten für die Annahme, dass die Tropfen frontal kollidieren, wobei dies in der Realität häufig nicht der Fall ist. Borrell et al. (2004) fanden allerdings, dass der Filmdrainageprozess bei Frontalkollisionen und exzentrischen Kollisionen nahezu identisch abläuft, sodass die hier getätigten Aussagen für beide Fälle gelten.

Bei der Annäherung von zwei Tropfen mit den Durchmessern  $d_P$  und  $d'_P$  mit einer relativen Geschwindigkeit verdrängen diese die kontinuierliche Phase, was in einer Frontwelle resultiert. Ab einem bestimmten Abstand überlagern sich die beiden Frontwellen, wodurch es zu einer Abbremsung und Deformation der Tropfen kommt. Durch die Tropfendeformation wird ein dünner Film kontinuierlicher Phase zwischen den Tropfen eingeschlossen. Der Abstand *s*<sub>inter</sub>, ab dem die Interaktion beginnt, ergibt sich nach den experimentellen Untersuchungen von Guido und Simeone (1998) und Tretheway et al. (1999) zu

$$s_{inter} = \frac{3}{4} (d_P + d'_P).$$
 (2.2)

Der eigentliche Kontakt der Tropfen, der gleichbedeutend mit dem Beginn der Filmdrainage ist, ist vor allem in experimentellen Untersuchungen aufgrund der Deformation und der notwendigen zeitlichen und räumlichen Auflösung nur schwer bestimmbar. Als Abschätzung wird deshalb häufig der Zeitpunkt, bei dem der dünne Film zwischen den Tropfen unsichtbar wird, genutzt (z. B. Villwock et al., 2014; Gebauer et al., 2016). Innerhalb von Modellen wird der Zeitpunkt des Kontakts meistens definiert als der Moment, in dem zwei nicht deformierte Tropfen sich berühren würden. Daraus ergibt sich für den Abstand des Kontaktes *s*<sub>kontakt</sub> nach Baldessari und Leal (2006):

$$s_{kontakt} = \frac{1}{2} (d_P + d'_P).$$
 (2.3)

Im Normalfall findet die Kollision zwischen ungleich großen Tropfen statt, die allerdings nach (Chesters, 1991) einer Kollision zweier Tropfen mit gleichem Äquivalentdurchmesser  $d_{eq}$  entspricht. Dieser aus der Young-Laplace-Gleichung abgeleitete Durchmesser (Princen, 1969), der häufig in der Modellierung von Koaleszenzprozessen verwendet wird, berechnet sich nach

$$d_{eq} = \frac{2d_P \cdot d'_P}{d_P + d'_P}.$$
 (2.4)

Die Kollision zweier unterschiedlich großer Tropfen und die dazugehörige Kollision zweier Tropfen mit gleichem Äquivalentdurchmesser ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Der Grenzfall der Kollision eines Tropfens mit dem Durchmesser  $d_P$  mit einer planaren Grenzfläche ( $\triangleq$  Tropfen mit unendlich großem Durchmesser), wie er häufig in Separationsprozessen auftritt, lässt sich ebenfalls als eine Kollision zweier Tropfen mit dem Durchmesser  $2d_P$  abbilden (Chesters und Hofman, 1982; Chesters, 1991).



Abbildung 2.2: Kollision und Ausbildung des Drainagefilms zwischen zwei unterschiedlich großen Tropfen und zwei Tropfen mit Äquivalentdurchmesser, basierend auf Kamp et al. (2017)

Zum Zeitpunkt des Tropfenkontakts unterscheidet sich makroskopisch gesehen der Druck innerhalb des Films P von dem in der umgebenden kontinuierlichen Phase  $P_0$ . Bei sehr dünnen Filmen  $h \le 100$  nm treten neben dem Kapillardruck weitere Kräfte auf, die von Derjaguin et al. (1987) mit dem Term Disjoining Pressure  $\Pi$  bezeichnet wurde. Aus thermodynamischer Sicht ist er definiert als die Änderung der freien Gibbs-Energie G über der Filmdicke h bezogen auf die Fläche bei konstanter Querschnittsfläche der interagierenden Grenzflächen A, Temperatur T und Volumen V (Butt et al., 2003):

$$\Pi = P - P_0 = -\frac{1}{A} \cdot \frac{\partial G}{\partial h} \Big|_{A,T,V}.$$
(2.5)

Der Disjoining Pressure setzt sich aus den auftretenden flächenbezogenen Grenzflächenkräften zusammen, zu denen die attraktiven van-der-Waals und die repulsiven elektrostatischen Kräfte zählen. Nach der Definition von Derjaguin ist  $\Pi > 0$ , wenn  $P < P_0$  und damit die repulsiven Kräfte überwiegen (Sheludko, 1967; Joye et al., 1992).

Die Tropfendeformation und die Ausbildung eines charakteristischen Filmprofils (siehe Abbildung 2.4) wird letztlich durch das Zusammenspiel aus den Kapillarkräften bzw. dem Kapillardruck, dem Disjoining Pressure und dem durch die Filmdrainage hervorgerufenen hydrodynamischen Druck  $\rho_k/2 \cdot v^2$  bestimmt (Chan et al., 2011). Der grundsätzliche Ablauf der Filmformation und -ausbildung ist in Abbildung 2.3 dargestellt.



Abbildung 2.3: Hauptschritte der zeitlichen Ausbildung des Films zwischen zwei fluiden Partikeln: a) Annäherung der leicht deformierten Grenzflächen; b) Ausbildung des Dimples bei einem bestimmten Abstand; c) Verschwinden des Dimples und Ausbildung eines planar-parallelen Films; d) aufgrund von Fluktuationen/Störungen reißt der Film ( $\rightarrow$  Koaleszenz) oder e) es bildet sich ein stabiler Film, der sich bis zum Erreichen des Gleichgewichts ausweitet f) ( $\rightarrow$  Agglomeration) (Kralchevsky et al. (2008), mit Genehmigung von Taylor & Francis)

Wie bereits beschrieben, wird durch die Krümmung der Tropfen innerhalb des Films ein Kapillardurck erzeugt. Zusammen mit der van-der-Waals-Komponente des Disjoining Pressure entsteht eine Druckdifferenz von der Mitte des Films zum Rand der Tropfen (Sheludko, 1967), die den Ausfluss des Films zwischen den Tropfen induziert. Der durch die Filmdrainage hervorgerufene hydrodynamische Druck führt ab einer bestimmten Filmdicke zu einer Umkehrung der Tropfenkontur. Die Filmdicke in der Mitte des Films nimmt zu und der sogenannte Dimple bildet sich aus (Frankel und Mysels, 1962; siehe Abbildungen 2.3b und 2.4). Die Ausbildung eines Dimples wurde von einer Vielzahl von Autoren sowohl experimentell beobachtet (z. B. Derjaguin und Kussakov, 1939; Charles und Mason, 1960a; Princen, 1963) als auch theoretisch beschrieben (z. B. Yiantsios und Davis, 1990; Chesters, 1991; Valkovska et al., 1999). Neben dem Dimple können sich abhängig vom Verhältnis der Grenzflächenkräfte (z. B. abhängig vom Stoffsystem oder Anwesenheit von Ionen) und der Fluiddynamik (Strömungsregime, Mobilität der Tropfengrenzflächen und Tropfengeschwindigkeit) auch andere Filmprofile ausbilden, die in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt sind.



Abbildung 2.4: Experimentell beobachtete und modellierte axialsymmetrische Profile der Grenzflächen während der Filmdrainage, nach Chan et al. (2011)

Ist  $\Pi > 0$  überwiegen die repulsiven Kräfte. In diesem Fall oder wenn  $\Pi$  klein ist und die Tropfen sich schnell aufeinander zubewegen (= großer positiver hydrodynamischer Druck) bildet sich ein Dimple aus (Chan et al., 2011). Ist II hingegen negativ, überwiegen die attraktiven Kräfte. Zusammen mit sich langsam bewegenden Tropfen (= geringer hydrodynamischer Druck) kann es zur Ausbildung eines Pimples kommen. Gleiches gilt bei einem großen negativen hydrodynamischen Druck (≙ sich schnell auseinander bewegende Tropfen) und kleinem  $\Pi$  (Yiantsios und Davis, 1991). Daneben sind auch noch andere Filmprofile wie der Wimple oder der Ripple (ähnlich dem Wimple, aber mit mehreren Maxima oder Minima in der Filmdicke) in der Literatur beschrieben, die sich aufgrund schneller Änderungen der Tropfengeschwindigkeit ausbilden können (Clasohm et al., 2005; Tsekov und Vinogradova, 2005; Ajaev et al., 2008). Die Ausbildung von planaren Filmen (Abbildung 2.4) tritt so in der Realität nicht auf sondern ist eine häufig genutzte, vereinfachende Annahme bei der Modellierung der Filmdrainage (Princen, 1963; Chan et al., 2011). Die Filmdrainage muss nicht zwangsläufig axialsymmetrisch verlaufen. Verschiedene experimentelle und theoretische Untersuchungen zeigten, dass die Filmdrainage zwar anfangs axialsymmetrisch verläuft, sich anschließend aber spontan asymmetrische Strukturen ausprägen können (Hartland, 1967; Burrill und Woods, 1973; Joye et al., 1994; Zdravkov et al., 2006). Als Ursache werden lokale Unterschiede in der Grenzflächenmobilität und in der Adsorption von grenzflächenaktiven Substanzen postuliert (Burrill und Woods, 1973). Weiterführende detaillierte Ausführungen zur makroskopischen Beschreibung der Filmdrainage zwischen fluiden Partikeln und sich ausbildenden Profilen sind z. B. in Sheludko (1967), Kralchevsky et al. (2008) oder Chan et al. (2011) zu finden.

Ob die Partikeln nach dem Kontakt der beiden Tropfen koaleszieren, agglomerieren oder repulsieren, hängt im Allgemeinen davon ab, wie lange die Tropfen in Kontakt sind (Kontaktzeit) und welche Filmdicke währenddessen aufgrund der Drainage des zwischenliegenden Films der kontinuierlichen Phase erreicht wird. Es existieren unterschiedliche Definitionen für die Kontakt- bzw. Drainagezeit, weshalb die innerhalb dieser Arbeit verwendeten Definitionen in Abbildung 2.1 dargestellt sind. Im Falle eines Koaleszenzereignisses wird aus der Summe von Drainagezeit und Filmrisszeit, also vom Start des Tropfenkontakts bis zum Beginn des Zusammenfließens der beiden Tropfen, die Koaleszenzzeit gebildet. Während die Größenordnung der Filmrisszeit vor allem von den Viskositäten der beiden Phasen 8 abhängt, wird die Drainagezeit von mehreren Faktoren beeinflusst (siehe Abschnitt 2.1.2). Im Allgemeinen ist die Drainagezeit wesentlich größer als die Filmrisszeit. In der Literatur findet sich für Filmrisszeiten ein Bereich von Hunderten Mikrosekunden bis zu Millisekunden (Aryafar und Kavehpour, 2006) während für Drainagezeiten das Spektrum von Millisekunden (Scheele und Leng, 1971; Sagert und Quinn, 1978) bis hin zu Sekunden (Vijayan und Ponter, 1975) reicht. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurde ein Unterschied von zwei Größenordnungen gemessen und die Koaleszenzzeit vereinfachend gleich der Drainagezeit angenommen (Gebauer et al., 2016). Damit letztendlich eine Koaleszenz eintritt, muss zum einen die Kontaktzeit ausreichend lang sein, damit der Film zwischen den Tropfen abfließen kann ( $t_{kontakt} > t_{drain}$ ) und zum anderen muss die dabei erreichte Filmdicke kleiner bzw. gleich einer kritischen Filmdicke  $h_{krit}$  sein  $(h(t_{kontakt}) \le h_{krit})$ . Während theoretische Betrachtungen kritische Filmdicken von unter einem bis zu wenigen Nanometern voraussagen (Vrij, 1966; Chesters, 1991), finden sich in der Literatur experimentell bestimmte kritische Filmdicken im zweistelligen (z. B. Scheludko et al., 1965; Burrill und Woods, 1973) bis dreistelligen Nanometerbereich (Gillespie und Rideal, 1956; Zdravkov et al., 2003). Bei Erreichen von  $h_{krit}$  beginnt der Film an einem oder mehreren Stellen aufzureißen und die Grenzflächen fließen zusammen. Einige Autoren machen Oberflächenwellen als Ursache für das spontane Aufreißen des Films aus (Gillespie und Rideal, 1956; Charles und Mason, 1960), wie es auch in Abbildung 2.3d (als Fluktuation  $\zeta(r)$ ) dargestellt ist. Andere Forscher führen thermische Kapillarwellen (Aarts et al., 2004) oder die Überlagerung von diffusen Grenzflächenschichten (Zdravkov et al., 2006) als Erklärung an. Auch wenn davon ausgegangen werden kann, dass der Filmriss auf lokale Phänomene auf mikroskopischer Ebene zurückzuführen ist, sind die konkreten Ursachen immer noch Gegenstand der Forschung, da u. a. der Zeitpunkt und Ort des Filmrisses auch immer vom Stoffsystem oder anderen Parametern wie z. B. Stofftransport oder Anwesenheit von grenzflächenaktiven Substanzen abhängig ist (siehe auch folgender Abschnitt 2.1.2). In einigen Untersuchungen wurde Koaleszenz auch beobachtet, während die Tropfen sich bereits wieder voneinander entfernten (Guido und Simeone, 1998; Bremond et al., 2008). Nach dem Filmriss beginnen die Grenzflächen aufgrund der Grenzflächenspannung sehr schnell zusammenzufließen und das restliche Volumen an kontinuierlicher Phase wird verdrängt, wobei es auch zu einem Einschluss von kontinuierlicher Phase innerhalb des koaleszierten Tropfens kommen kann (Bildung von Satellitentropfen). Es bildet sich die charakteristische Koaleszenzbrücke aus. Nachdem die durch die auftretenden Kräfte induzierten Oszillationen abgeklungen sind, nimmt der neu geformte Tropfen wieder eine sphärische Form an.

Eine Agglomeration der Tropfen (siehe Abbildung 2.3f) findet statt, wenn zwar die Kontaktzeit länger als die benötigte Drainagezeit ist, aber während dieser Zeit die kritische Filmdicke nicht erreicht wird  $(h(t_{kontakt}) > h_{krit})$ . Werden die Tropfen nicht durch das äußere Strömungsfeld voneinander getrennt, bildet sich durch ein lokales Minimum von van-der-Waals- und Repulsionskräften ein stabiler Film. Wenn die zum Ausfluss des Films zwischen den beiden Tropfen notwendige Zeit wesentlich größer als

die Kontaktzeit ist ( $t_{kontakt} < t_{drain}$ ), tritt eine Repulsion der Tropfen auf.

#### 2.1.2 Einflussparameter

Koaleszenz ist vor allem aufgrund der unterschiedlichen auftretenden Größenskalen und der Vielzahl der innerhalb dieser Skalen relevanten Einflussparameter ein hochkomplexer Prozess. Alle im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Teilprozesse des Koaleszenzvorgangs werden demnach unterschiedlich beeinflusst. Weitere Schwierigkeiten ergeben sich dadurch, dass viele Parameter kaum getrennt voneinander bewertet werden können (z. B. die Verknüpfung der Stoffparameter mit der Temperatur) und es sich bei der Koaleszenz um einen hochdynamischen Prozess handelt. In Abbildung 2.5 sind die wichtigsten Einflussparameter innerhalb von Flüssig/flüssig-Systemen veranschaulicht. Insbesondere die für diese Arbeit relevanten Parameter und ihr Einfluss auf die Koaleszenzeffizienz werden im Folgenden näher diskutiert. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, werden sie in vier Gruppen aufgeteilt, wobei eine strikte Trennung wie schon erwähnt nicht möglich ist.

Continuous phase	Interface	Disperse phase			
Viscosity Density Energy input/velocity Flow pattern/regime Ionic strength, pH (if aqueous)	Interfacial tension Surface potential Surface active components: surfactants, particles, ions Mass transfer	Viscosity Density Drop diameter Ionic strength, pH (if aqueous)			
Ambient and system conditions Temperature, pressure, geometry, surface wetting, electrostatic field, microwaves, ultrasound					



#### Grenzfläche

Bei der Koaleszenz handelt es sich um ein Grenzflächenphänomen. Somit haben Parameter, die direkt die Grenzfläche bzw. deren Eigenschaften beeinflussen, die größte Bedeutung für den Koaleszenzprozess. Eine bedeutende messtechnische Größe ist die Grenzflächenspannung  $\gamma$ . Eine Erhöhung der Grenzflächenspannung führt zu einer verringerten Tropfendeformation. Dadurch wird zum einen die Fläche des Drainagefilms und damit die benötigte Drainagezeit geringer, dem entgegen wirkt jedoch zum anderen eine Abnahme der Grenzflächenmobilität und damit eine Verlangsamung des Filmabflusses. Generell ist jedoch die Abnahme der Filmquerschnittsfläche wesentlich bedeutender und die Zunahme der Grenzflächenspannung bewirkt eine Abnahme der Koaleszenzzeit und eine Erhöhung der Koaleszenzeffizienz (Jeffreys und Davies, 1971). Das drückt sich auch in der dimensionslosen Kapillarzahl  $Ca = \eta_k \cdot v/\gamma$  aus, die das Verhältnis von Viskositätskräften zu Kapillarkräften angibt. Bei hohen Grenzflächenspannungen ( $Ca \ll 1$ ) bleiben die Tropfen annähernd kugelförmig, da bereits sehr kleine Deformationen auf die Tropfenoberfläche wirkende Beanspruchungen ausgleichen können, wohingegen bei geringen Grenzflächenspannungen ( $Ca\gg1$ ) starke Deformationen notwendig sind. Für sehr geringe Kollisionsgeschwindigkeiten ( $Re \leq 1$ ) fand Leal (2004) demnach, dass der Filmradius und die Drainagezeit mit Ca skalieren.

Vor allem grenzflächenaktive Substanzen wie Amphiphile (z. B. Tenside) verringern im Allgemeinen die Grenzflächenspannung und damit die Koaleszenzeffizienz. Sie lagern sich an der Grenzfläche an und behindern die Filmdrainage durch eine Reduktion der Grenzflächenmobilität (Hodgson und Lee, 1969; Hodgson und Woods, 1969) oder sterische Repulsion (Giribabu und Ghosh, 2007). Eine experimentelle Überprüfung der Grenzflächenmobilität ist bei Einzeltropfen direkt anhand ihrer Aufstiegsgeschwindigkeit möglich (Wegener et al., 2014), bei interagierenden Tropfen allerdings nur indirekt durch Vergleich von experimentellen Daten mit theoretischen Vorhersagen bei unterschiedlichen hydrodynamischen Randbedingungen (Manica et al., 2008). Die Quantifizierung des Einflusses von grenzflächenspannung kann eine Herausforderung darstellen. So kann es vorkommen, dass eine deutliche Änderung des Koaleszenzverhaltens beobachtet wird, aber keine oder eine in Relation zum reinen System nur geringe Änderung der Grenzflächenspannung gemessen werden kann. Das macht vor allem die Übertragbarkeit von experimentellen Ergebnissen zwischen unterschiedlichen Stoffsystemen schwierig und zeigt die Notwendigkeit von weiteren Messgrößen zur Quantifizierung des Einflusses von grenzflächenaktiven Substanzen.

Bei Zugabe von ionischen Tensiden oder Salzen/Ionen kann zusätzlich durch das Oberflächenpotential bzw. das messtechnisch erfassbare Zetapotential eine Aussage über deren Einfluss auf die Koaleszenz getroffen werden. Grundsätzlich ist die Koaleszenz stärker gehemmt, je höher das Oberflächen- bzw. Zetapotential und damit die repulsiven elektrostatischen Kräfte sind (Rambhau, 1978). Die elektrostatischen Kräfte werden maßgeblich durch die Anwesenheit von Ionen in der Nähe der Grenzfläche beeinflusst, da sich eine durch das Oberflächenpotential induzierte elektrochemische Doppelschicht ausbildet (z. B. Hiemenz und Rajagopalan, 1997; Details siehe Abschnitt 2.2.2). Allerdings werden die elektrostatischen Effekte stark von den Dispersionseigenschaften (Öl-in-Wasser oder Wasser-in-Öl) (Chen et al., 1998) sowie der Konzentration der Ionen und deren Valenz beeinflusst. Anders als bei Öl-in-Wasser-Systemen (O/W) gibt es in Wasser-in-Öl-Dispersionen (W/O) kaum elektrostatische Interaktionen aufgrund der fehlenden Tropfenladung und der geringen Permittivität der kontinuierlichen Ölphase, wodurch nur wenige freie Ionen vorliegen (Bibette et al., 1999). Die Interaktionen werden somit durch van-der-Waals-Kräfte dominiert und das Oberflächen- bzw. Zetapotential ist wesentlich geringer (Heusch, 2000). Bei Öl-in-Wasser-Dispersionen ist bereits bei geringen Konzentrationen die Repulsion durch die starke Ausprägung der elektrochemischen Doppelschicht groß. Bei hohen Konzentrationen bzw. Ionenstärken (> 10<sup>-1</sup> mol/L) hingegen wird sie durch die diffuse Ionenschicht gedämpft (Pfennig und Schwerin, 1998). Zusätzlich gewinnen ionenspezifische Effekte an Bedeutung (siehe Abschnitt 2.2.3). Die Abschwächung der Repulsion ist außerdem stärker für höherwertige Ionen (Derjaguin et al., 1987).

Eine Zunahme des Oberflächen- bzw. Zetapotentials und damit der Koaleszenzhemmung tritt auch bei einer Erhöhung des pH-Werts der wässrigen Phase auf (Tobin und Ramkrishna, 1992; Gäbler et al., 2006; Kamp und Kraume, 2015). Dies wird auf eine verstärkte Adsorption von OH<sup>-</sup>-Ionen an der Grenzfläche zurückgeführt, wobei diese nicht von der Art der dispersen Phase abzuhängen scheint (Marinova et al., 1996; Creux et al., 2009).

Neben der Mobilität können Tenside auch die Rheologie (Viskosität und Elastizität) der Grenzfläche beeinflussen (Erk et al., 2012). Darüber hinaus kann es durch dynamische Sorptions- oder Stofftransportprozesse zu Marangonikonvektion an der Grenzfläche kommen, die den Koaleszenzprozess stark beeinflusst. Wie Stofftransport den Koaleszenzvorgang beeinflusst, hängt vor allem von der Stofftransportrichtung ab. Während bei einem Transport von der dispersen in die umgebende kontinuierliche Phase  $(d \rightarrow k)$  die Koaleszenz verbessert wird, ist sie bei umgekehrter Stofftransportrichtung ( $k \rightarrow d$ ) komplett inhibiert (Gourdon und Casamatta, 1991; Chevaillier et al., 2006; Kamp und Kraume, 2014). Grund dafür sind Marangonieffekte, die durch lokale Grenzflächenspannungsgradienten infolge von Konzentrationsunterschieden der Übergangskomponente auftreten (Ban et al., 2000).

#### Kontinuierliche Phase/Disperse Phase

Sowohl die Viskosität der kontinuierlichen als auch der dispersen Phase können einen Einfluss auf die Koaleszenz haben. Allgemein bewirkt eine Zunahme der Viskosität der kontinuierlichen Phase  $\eta_k$  die Verlangsamung der Filmdrainage, was Koaleszenz hemmt (Jeffreys und Davies, 1971; Lang und Wilke, 1971). Dagegen konnte für eine Erniedrigung von  $\eta_k$  eine Verbesserung der Koaleszenzeffizienz beobachtet werden (Mousa et al., 2001). Eine höhere Dispersphasenviskosität wiederum beeinflusst die innere Strömung der Tropfen. Dadurch wird deren Widerstandbeiwert und damit ihre relative Geschwindigkeit bestimmt (Wegener et al., 2014), wodurch sich die fluiddynamischen Randbedingungen der Filmdrainage ergeben (Feng und Michaelides, 2001) und diese auch beeinflussen können (Leal, 2004; siehe auch Abschnitt 2.1.1). Die Viskosität der dispersen Phase findet zudem Verwendung in der Kapillarzahl Ca, um das Verhältnis von Viskositäts- zu Kapillarkräften zu charakterisieren, wie auch schon im Unterabschnitt Grenzfläche beschrieben. In der Literatur wird auch häufig das dimensionslose Viskositätsverhältnis  $\eta^* = \eta_d/\eta_k$  verwendet. In Einzeltropfenuntersuchungen fanden Leal (2004) und Yoon et al. (2005) eine Zunahme der Drainagezeit mit steigendem Viskositätsverhältnis. In gerührten, turbulenten Dispersionen konnte Podgórska (2007) für  $\eta^* \approx 10^2$  eine deutliche Verbreiterung der Tropfengrößenverteilung im Vergleich zu kleineren  $\eta^*$  nachweisen, was sie auf eine Immobilisierung der Tropfengrenzflächen zurückführt.

Die Dichte der kontinuierlichen Phase beeinflusst ebenfalls die Filmdrainage, da sie direkt in den hydrodynamischen Druck einfließt. Bei der Schwerkraftseparation ist vor allem das Dichteverhältnis der beiden Phasen von Bedeutung, da es maßgeblich die Aufstiegs- bzw. Sedimentationsgeschwindigkeiten der dispersen Phase/Tropfen beeinflusst. Zudem wurde von einigen Forschern ein Anstieg der Separationszeit aufgrund von starker Tropfendeformation infolge großer Dichteunterschiede beobachtet (Jeffreys und Davies, 1971). Allerdings überlagern zusätzlich die bereits diskutierten Stoffgrößen 12
Viskosität und Grenzflächenspannung die Koaleszenzvorgänge, sodass keine eindeutige Zuordnung des Dichteeinflusses möglich ist.

Der Leistungseintrag in ein Flüssig/flüssig-System bestimmt das Strömungsregime und dadurch die relative Kollisionsgeschwindigkeit der Tropfen. Viele Autoren beobachteten, dass geringere Kollisionsgeschwindigkeiten vorteilhaft für die Koaleszenzeffizienz sind und oberhalb einer kritischen Geschwindigkeit keine Koaleszenz mehr auftritt. Dies wurde sowohl in Gas/Flüssigkeits- (Lehr et al., 2002) als auch in Flüssig/flüssig-Systemen (Kamp und Kraume, 2016) beobachtet. Grund dafür kann die verringerte Kontaktzeit der Tropfen bei gleichzeitiger Erhöhung der Drainagezeit (größere Tropfendeformation → größere Filmdrainagequerschnittsfläche) sein (Coulaloglou und Tavlarides, 1977). Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse von Howarth (1964) und Sovova (1981), die eine Verbesserung der Koaleszenzeffizienz mit steigender Kollisionsgeschwindigkeit beobachteten und dies damit begründeten, dass Koaleszenz erst auftritt, wenn die kinetische Energie der Tropfen deren Grenzflächenenergie überschreitet. Bisher gibt es keinen einheitlichen experimentellen Nachweis, welchen Einfluss die Kollisionsgeschwindigkeit auf die Koaleszenzeffizienz besitzt. Vor allem kann der Parameter nicht ohne weiteres von anderen Faktoren (Stoffgrößen, Tropfendurchmesser, Einzeltropfen vs. turbulente Dispersionen) entkoppelt werden.

Bezogen auf die disperse Phase ist der Tropfendurchmesser der wichtigste die Koaleszenz im betrachteten System beeinflussende Faktor. Sehr kleine Tropfen ( $d_P \le 10^{-3}$  m) verhalten sich beim Kontakt wie starre, kugelförmige Partikel und es tritt keine Filmdrainage auf. Ab einem bestimmten Durchmesser werden die Tropfen deformierbar und es bildet sich der Drainagefilm bei Kontakt aus. Für beide Fälle kommt es grundsätzlich zu einer Zunahme der Drainage- bzw. Koaleszenzzeit mit steigender Tropfengröße (Lang und Wilke, 1971; Basheva et al., 1999). Bezogen auf die Koaleszenzeffizienz wurde bisher experimentell kein bzw. kein eindeutiger Einfluss des Tropfendurchmessers oder des Äquivalentdurchmesser  $d_{eq}$  beobachtet (Mousa et al., 2001; Kamp und Kraume, 2014).

### Umgebungs- und Systemparameter

Während der Druck innerhalb von Gas/Flüssigkeits-Systemen eine Rolle spielt (Clark, 1990; Luo et al., 1997), ist sein Einfluss in inkompressiblen Flüssig/flüssig-Systemen vernachlässigbar. Hingegen hat die Temperatur einen Einfluss auf alle bereits diskutierten Stoffgrößen (Viskosität, Dichte, Grenzflächenspannung) und damit auch auf den Koaleszenzprozess bzw. die -effizienz. Zudem kann in zweiphasigen Flüssigsystemen das Mischungsverhalten durch die Temperatur beeinflusst werden. Je nach Stoffsystem bzw. dessen Phasengleichgewicht kann die gegenseitige Löslichkeit durch die Temperatur verändert werden. Da die Stoffgrößen und die Löslichkeit unterschiedliche Auswirkungen auf die Koaleszenz aufweisen, gibt es demnach keine eindeutige Aussage zum generellen Einfluss der Temperatur. Einige Autoren beschreiben eine höhere Koaleszenzeffizienz mit steigender Temperatur (Jeffreys und Davies, 1971). Allerdings fanden Ata et al. (2011) in Einzeltropfenversuchen eine Verbesserung nur bis zu einer Grenztemperatur, nach deren Überschreiten die Koaleszenz komplett gehemmt ist.

Weitere die Koaleszenz beeinflussende Parameter sind die Apparategeometrie sowie die verwendeten Werkstoffe. Durch die passende Geometrieauslegung kann das Strömungsregime definiert eingestellt werden und durch Wahl geeigneter Werkstoffe/Einbauten (entscheidender Materialparameter: Benetzbarkeit) kann Koaleszenz gezielt gefördert werden. Dies wird in der Praxis in sogenannten Coalescern angewendet (Davies, 1982; Agarwal et al., 2013). Durch den Einsatz elektrischer Felder, Mikrowellen oder Ultraschall können Koaleszenzvorgänge zusätzlich verstärkt werden (Noik et al., 2006).

In Abbildung 2.6 sind nochmals die wichtigsten diskutierten Parameter und ihr Einfluss auf die Koaleszenzeffizienz bei ansteigendem Wert zusammengefasst. Parameter, die mit einem (+) gekennzeichnet sind, fördern die Koaleszenz, die mit einem (-) gekennzeichneten hemmen sie. Einflussfaktoren, bei denen es unterschiedliche/widersprüchliche Ergebnisse in der Literatur gibt, sind nicht eindeutig einem Symbol zugeordnet bzw. stehen in der Mitte der Abbildung. Wie bereits zuvor bei einzelnen Parametern diskutiert, ist eine Einordnung nicht immer eindeutig (möglich), da viele der Parameter sich gegenseitig beeinflussen und deshalb nur schwer entkoppelt voneinander betrachtet werden können.



Abbildung 2.6: Einflussparameter auf die Koaleszenzeffizienz kategorisiert nach Koaleszenzförderung (+) oder -hemmung (-) bei steigendem Wert (Kamp et al. (2017), mit Genehmigung von De Gruyter)

# 2.2 Wechselwirkungen in Flüssig/flüssig-Systemen

Die Koaleszenz als Prozess, in dem zwei Partikel zusammenfließen, wird neben den Stoffsystemeigenschaften und den Prozessbedingungen maßgeblich durch die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln beeinflusst. Im Rahmen dieser Arbeit soll speziell der Einfluss der Ionenzugabe auf die Koaleszenz untersucht werden. Das heißt konkret, die interagierenden Partikeln sind unpolare organische Tropfen, die von einer wässrigen Elektrolytlösung umgeben sind oder sie bestehen als disperse Phase selbst aus dieser und sind von einer unpolaren organischen Phase umgeben (Details zu den Stoffsystemen, siehe Kapitel 3.1). Um die Wechselwirkungen der Partikeln allgemein und unter dem Einfluss von Ionen besser zu verstehen, werden in diesem Kapitel drei grundlegende Theorien näher vorgestellt:

- Interaktion der Ionen untereinander in der wässrigen Phase (Debye-Hückel-Theorie)
- Interaktion der fluiden Partikeln (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek Theorie)
- Spezifische Effekte von Ionen bei hohen Konzentrationen (Hofmeister-Effekt).

Hier werden nur die zum Verständnis innerhalb dieser Arbeit notwendigen Grundlagen der Konzepte/Theorien vorgestellt, da eine ausführliche Diskussion den Rahmen dieser Arbeit überschreitet und bereits in zahlreichen Artikeln und Bücher erfolgte. Auf detailliertere, weiterführende Literatur wird am Ende jedes Abschnitts verwiesen.

### 2.2.1 Debye-Hückel-Theorie

Bei Zugabe von Salzen/Ionen in Flüssig/flüssig-Systeme findet nicht nur eine Interaktion der dispergierten Tropfen (siehe Abschnitt 2.2.2), sondern auch der gelösten Ionen untereinander statt. Es kann vereinfachend davon ausgegangen werden, dass die Ionen in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Toluol) faktisch unlöslich sind (in Realität liegt eine sehr geringe Löslichkeit vor (Wagner et al., 1998)). Sie liegen somit nur in der polaren wässrigen Phase (z. B. Wasser) vor. Eine weitere Annahme für die nachfolgenden Betrachtungen ist, dass es sich um starke Elektrolyte handelt, d. h., sie liegen in der wässrigen Lösung vollständig dissoziiert vor. Außerdem ist jedes Ion solvatisiert bzw. hydratisiert, wenn Wasser das Lösungsmittel ist, d. h., es ist durch die Anlagerung von Wassermolekülen von einer Hydrathülle umgeben, wodurch sich der effektive Ionenradius erhöht. Zwischen den Ionen treten aufgrund der Coulombschen Anziehungs- und Abstoßungskräfte Wechselwirkungen auf. Infolge dessen kommt es zur Ausbildung einer Nahordnung der Ionen. Dabei ist jedes Ion von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben und dabei sowohl Zentralion als auch Bestandteil der Ionenwolke des Nachbarions (Wedler, 2010), wobei insgesamt Elektroneutralität herrscht. Gemittelt über die Zeit erhält man eine kugelsymmetrische Ionenwolke, wie schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt. Den Coulombschen Wechselwirkungen entgegen wirkt die thermische Bewegung, was die Ausbildung einer starren Ionenwolke verhindert. Die thermische Bewegung wird in dieser Modellvorstellung allerdings nicht berücksichtigt.



Abbildung 2.7: Nahordnung von Kat- und Anionen in einer Elektrolytlösung, nach Wedler (2010)

Die Aktivität einer Elektrolytlösung  $a_i$  entspricht im idealen Fall der Stoffmengenkonzentration der Ionen  $c_i$  (bei unendlicher Verdünnung). Der Einfluss der Ionenwolke bewirkt eine Abweichung von der idealen Elektrolytlösung, was sich mit Hilfe von Aktivitätskoeffizienten ( $a_i = f_i \cdot c_i, f_i = 1$  im idealen Fall) beschreiben lässt. Die Berechnung der mittleren Aktivitätskoeffizienten basiert auf der Theorie von Debye und Hückel, die ausgehend von der Poisson-Boltzmann-Gleichung die Debye-Hückel-Gleichungen formulierten (Debye und Hückel, 1923). Für stark verdünnte Lösungen (Ionenstärke  $I \le 5 \cdot 10^{-3}$  mol/L), d. h., der Radius der Ionenwolke ist wesentlich größer als der Radius des Zentralions, ergibt sich das Debye-Hückel-Grenzgesetz

$$\ln f_i = -z_i^2 \cdot A \cdot \sqrt{I}$$

$$\operatorname{mit} A = \left(\sqrt{\frac{e^2}{4 \cdot \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot k_B \cdot T}}\right)^3 \cdot \frac{\sqrt{2 \cdot N_A}}{\pi \cdot \ln 10},$$
(2.6)

wobei für  $T = 25^{\circ}$ C und Wasser als Lösungsmittel  $A = 0,509 (L/mol)^{0.5}$  bestimmt wurde. In dieser Gleichung ist *I* die Ionenstärke in mol/L, die definiert ist als

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} c_{i} \cdot z_{i}^{2}.$$
 (2.7)

Dabei sind  $c_i$  die Stoffmengenkonzentration in mol/L und  $z_i$  die Ladungszahl der Ionen.

Für Ionenstärken  $I \le 10^{-1}$  mol/L kann die Debye-Hückel-Gleichung verwendet werden

$$\ln f_i = -z_i^2 \cdot A\left(\frac{\sqrt{I}}{1 + B \cdot r_i \cdot \sqrt{I}}\right)$$

$$\operatorname{mit} B = \frac{\kappa}{\sqrt{I}}.$$
(2.8)

Dabei ist  $r_i$  (in Å) der Radius des hydratisierten Zentralions bzw. entspricht der kleinsten Distanz der Ionen untereinander. Für  $T = 25^{\circ}$ C und Wasser als Lösungsmittel ist  $B = 3,29 \ (L/mol)^{0.5}/nm$ . Der reziproke Wert von  $\kappa$  kann als Radius der Ionenwolke interpretiert werden und wird als Debye-Länge bezeichnet, die auch in der DLVO-Theorie von Bedeutung ist (siehe Abschnitt 2.2.2):

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot N_A \cdot e^2 \cdot I}}.$$
(2.9)

Eine zusätzliche Erweiterung für Ionenstärken bis zu 1 mol/L stellt z. B. die Gleichung von Truesdell und Jones (1974) dar, die einen zusätzlichen Anpassungsterm mit dem ionenspezifischen Parameter  $b_i$  (in Å) beinhaltet:

$$\ln f_i = -z_i^2 \cdot A\left(\frac{\sqrt{I}}{1 + B \cdot r_i \cdot \sqrt{I}}\right) + b_i \cdot I.$$
(2.10)

Darüber hinaus existieren noch mehrere Erweiterungen der Debye-Hückel-Gleichung, wie z. B. die Gleichung nach Davies (1962) für  $I \le 0.5$  mol/L oder die Pitzer-Gleichungen für I > 1 mol/L (Pitzer, 1991). In Abbildung 2.8 sind die Aktivitätskoeffizienten für die in dieser Arbeit verwendeten Ionen in Abhängigkeit von der Ionenstärke aufgetragen. Die Berechnung erfolgte mit der Gleichung 2.10. Die Werte für  $r_i$  und  $b_i$  stammen aus Truesdell und Jones (1974). Die Aktivitätskoeffizienten für einzelne Ionen können zwar berechnet aber nicht gemessen werden, da die Elektrolytlösung jeweils Kat- und Anionen beinhaltet. Deshalb wird der mittlere Aktivitätskoeffizient der Lösung angegeben, der sich nach Wright (2007) berechnet zu

$$f_{i\pm} = (f_{Kation}^n \cdot f_{Anion}^m)^{1/(n+m)}.$$
 (2.11)

Dabei sind *n* und *m* die stöchiometrischen Koeffizienten für die Dissoziationsgleichung. Die damit berechneten mittleren Aktivitätskoeffizienten der in dieser Arbeit untersuchten Elektrolytlösungen sind als Funktion der Ionenstärke in Abbildung 2.9 dargestellt.





Abbildung 2.8: Aktivitätskoeffizienten der in dieser Arbeit verwendeten Ionen in Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke (Truesdell und Jones, 1974); die gestrichelten Linien repräsentieren die Gültigkeitsgrenzen der vorgestellten Modelle

Abbildung 2.9: Mittlere Aktivitätskoeffizienten der in dieser Arbeit verwendeten Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Ionenstärke, Werte für NaSCN aus Hamer und Wu (1972)

Aus den Abbildungen 2.8 und 2.9 wird ersichtlich, dass die Aktivitätskoeffizienten generell mit zunehmender Ionenstärke abnehmen, da die ionischen Wechselwirkungen zunehmen. Die Stärke der Abnahme des Aktivitätskoeffizienten hängt dabei vor allem von der Wertigkeit der Ionen ab. Die Unterschiede in den Verläufen von  $f_i$  bei den monovalenten Ionen resultiert hauptsächlich aus den unterschiedlichen Ionenradien sowie dem Anpassungsparameter  $b_i$ . Der Anstieg von  $f_i$  auf Werte über 1 zeigt, dass die Gültigkeit des Modells dort nicht mehr gegeben ist, da die getroffenen Annahmen/Vereinfachungen nicht mehr erfüllt sind, wie z. B., dass die ionischen Wechselwirkungen nur auf den Coulombschen Kräften beruhen und gleichgeladene Ionen nicht in Wechselwirkung miteinander treten.

Für die Elektrolytlösung bedeutet das, dass die Aktivität und damit die "wirksame Konzentration" der Ionen mit steigender Ionenstärke abnimmt. Die Abnahme der Aktivität ist vor allem für höhere Ionenstärken ionenspezifisch und hängt zudem stark von der Ionenwertigkeit ab. Bereits Ostwald (1935) konnte zeigen, dass auf Basis der Aktivität bzw. Aktivitätskoeffizienten von Salzen bzw. deren Elektrolytlösungen eine Anordnung nach ihren Koagulationseigenschaften möglich ist. Im Hinblick auf Flüssig/flüssig-Systeme können demnach eventuell auch Koaleszenzvorgänge spezifisch durch die verschiedenen Ionen aufgrund ihrer unterschiedlichen Aktivitätskoeffizienten beeinflusst werden.

### 2.2.2 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie (DLVO)

Das bisher betrachtete System beinhaltet ausschließlich die Elektrolytlösung, in der nur die Ionen miteinander in Wechselwirkung treten und gleichmäßig im gesamten System verteilt sind. Existieren in diesem System eine oder mehrere Grenzflächen, also zum Beispiel eine nicht mischbare disperse Phase, kommt es zu einer Ungleichverteilung der Ionen. Die folgenden Betrachtungen unterteilen sich dabei in zwei Unterpunkte. Zunächst wird die Anordnung der Ionen an und in der Nähe der Grenzflächen diskutiert und anschließend welche Wechselwirkungen auftreten, wenn diese Grenzflächen sich annähern bzw. in Kontakt treten.

Wenn ein Partikel (fest, flüssig oder gasförmig) von einem polaren Lösungsmittel (z. B. Wasser) oder einer Elektrolytlösung umgeben ist, kommt es zu einer Ladung der Partikeloberfläche. Dafür sind unterschiedliche Mechanismen ursächlich. Dazu zählen u. a. (Hiemenz und Rajagopalan, 1997; Israelachvili, 2011):

- Spezifische Adsorption oder Bindung von Ionen
- Ionisation oder Dissoziation von Oberflächengruppen
- Akkumulation oder Abreicherung von Elektronen
- Ladungsaustausch zwischen Phasen.

Da grundsätzlich das Prinzip der Elektroneutralität gilt, lagern sich infolge der Oberflächenladung Gegenionen an, wodurch es zur Ausbildung einer spezifischen Raumladungsstruktur, der sogenannten elektrochemischen Doppelschicht kommt (Dörfler, 2002). Diese Struktur spielt eine entscheidende Rolle bei der Betrachtung von geladenen Grenzflächen und speziell, wie in dieser Arbeit betrachtet, für die Stabilität von Dispersionen und Emulsionen.

Die zur Beschreibung der Struktur der elektrochemischen Doppelschicht entwickelten Modelle beruhen alle auf dem Prinzip, die Grenzfläche als einen molekularen Plattenkondensator zu betrachten, dessen Kapazität vom angelegten Potential abhängt. Das einfachste auf dieser Vorstellung basierende Modell ist das Modell der starren Doppelschicht von Helmholtz (1879). Dabei besteht die Doppelschicht aus zwei parallelen Ladungsschichten, innerhalb denen sich das Potential linear ändert. Diese Betrachtung vernachlässigt allerdings die thermische Bewegung der Ionen, die der starren Struktur entgegenwirkt. Deshalb wurde das Helmholtz-Modell von Gouy (1910) und Chapman (1913) weiterentwickelt, die von einer diffusen Verteilung der Ladung ausgingen. Die Ladungsverteilung bzw. der Potentialverlauf ergeben sich dabei in Analogie zur Debye-Hückel-Theorie der Ionenwolke (siehe Abschnitt 2.2.1) aus der Poisson-Boltzmann-Gleichung. Demnach nimmt das Potential in der diffusen Schicht (Gouy-Chapman-Schicht) exponentiell mit dem Abstand von der Grenzfläche ab und strebt im Inneren der Elektrolytlösung gegen null. Allerdings versagt das Gouy-Chapman-Modell bei hohen Elektrolytkonzentrationen, was Stern (1924) durch die Kombination von Helmholtz- und Gouy-Chapman-Modell zu lösen versuchte. In seinem Modell besteht die Doppelschicht aus einer starren und einer sich anschließenden

diffusen Schicht und der Potentialverlauf setzt sich dementsprechend aus einem linearen und einem exponentiellen Anteil zusammen. Auch diese Modellvorstellung besitzt Limitierungen, da sie z. B. die Ionen nur als Punktladungen behandelt (ebenso wie das Gouy-Chapman-Modell) und sowohl die Permittivität in der Doppelschicht als auch die Viskosität der Elektrolytlösung als konstant annimmt (Gongadze et al., 2011). Aus diesem Grund modifizierte Grahame (1947) das Stern-Modell, da er in Experimenten eine spezifische Adsorption von Ionen in der starren Helmholtzschicht beobachten konnte. Er stellte fest, dass Anionen aufgrund ihrer wesentlich kleineren Solvatations-/Hydratationsenergie wesentlich stärker adsorbiert werden als gleich große Kationen. Infolge der Adsorption verlieren die Ionen ihre Solvat-/Hydrathülle. Daraus ergibt sich eine Aufteilung der starren Schicht (jetzt Stern-Schicht genannt) in eine innere Schicht, bestehend aus unsolvatisierten Ionen und Molekülen des Lösungsmittels, und eine äußere Schicht, bestehend aus solvatisierten Ionen. In diesen Schichten sind die Potentialverläufe jeweils linear, besitzen aber unterschiedliche Steigungen. Die elektrochemische Doppelschicht setzt sich dementsprechend letztlich aus drei Schichten zusammen, wie es in Abbildung 2.10 schematisch am Beispiel eines Tropfens gezeigt ist.



Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht um einen Tropfen und die dazugehörigen Potentiale in Abhängigkeit vom Abstand zur Tropfenoberfläche, basierend auf Lyklema (1991) und Hiemenz und Rajagopalan (1997)

Zu erwähnen ist, dass in der Abbildung 2.10 die Oberflächenladung des Partikels als negativ angenommen wird, da wie bereits beschrieben eine bevorzugte Adsorption von Anionen an einer organischen Grenzfläche beobachtet werden konnte (Grahame, 1947). Grundsätzlich ist allerdings auch der umgekehrte Fall einer positiven Oberflächenladung mit negativen Gegenionen möglich. Die Dicke bzw. Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht ist analog zur Debye-Hückel-Theorie über die Debye-Länge (Gleichung 2.9) definiert und damit stark von der Ionenstärke abhängig. Diese Abhängigkeit wird noch im Folgenden bei der Einführung der DLVO-Theorie näher thematisiert.

Auch wenn der grundsätzliche Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht, wie in Abbildung 2.10 dargestellt, Stand des Wissens ist, existieren aufgrund der vielen Vereinfachungen und Limitierungen der hier vorgestellten klassischen Modelle zahlreiche Erweiterungen. Eine Übersicht über Weiterentwicklungen sowie ausführliche mathematische Grundlagen sind z. B. in Lyklema (1995), Israelachvili (2011) und Pilon et al. (2015) nachzulesen.

Bisher wurde nur die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht um ein einzelnes, isoliertes Partikel betrachtet. Nähern sich zwei gleich geladene Partikel an, überlappen sich die elektrochemischen Doppelschichten, wie es in Abbildung 2.11 angedeutet ist. Bei der Überlappung kommt es zu einer Überlagerung der repulsiven Kraft durch die attraktive van-der-Waals-Kraft. Die Gesamtwechselwirkung zwischen den Partikeln ergibt sich nach der von Derjaguin und Landau (1941) sowie Verwey und Overbeek (1948) unabhängig voneinander entwickelten Theorie aus der Addition der attraktiven und abstoßenden Kräfte. Diese Theorie wurde nach ihnen als DLVO-Theorie benannt.



Abbildung 2.11: Überlappung der elektrochemischen Doppelschichten bei der Annäherung zweier geladener Partikel und Modellierung der Partikel als Platten mit dazugehörigen Potentialverläufen nach der DLVO-Theorie, basierend auf Dörfler (2002)

Ausgangspunkt für die Entwicklung der DLVO-Theorie war der Versuch, experimentelle Ergebnisse zur Stabilität von Emulsionen in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration und der Wertigkeit der enthaltenen Ionen (Schulze-Hardy-Regel) auch theoretisch zu erklären.

Dazu werden in der DLVO-Theorie die attraktiven Kräfte resultierend aus den van-der-Waals-Wechselwirkungen und die abstoßenden Kräfte durch die elektrochemische Doppelschicht kombiniert. Die Partikel wurden dabei zunächst in Analogie zum Modell der elektrochemischen Doppelschicht als Kondensatorplatten behandelt (siehe Abbildung 2.11). Unter Verwendung der Derjaguin-Approximation (Derjaguin, 1934) ist allerdings auch eine Berechnung für unterschiedliche Geometrien möglich. Die gesamte Wechselwirkungskraft ergibt sich aus der Addition der beiden Einzelkräfte zu:

$$F_{DLVO} = F_{vdW} + F_{el} \tag{2.12}$$

Die van-der-Waals-Kraft zwischen zwei sphärischen Partikeln unterschiedlichen Durchmessers in Abhängigkeit vom Abstand *h* (für  $h \ll d_P, d_P$ ) berechnet sich nach (Hamaker, 1937; Israelachvili, 2011):

$$F_{vdW} = -\frac{\pi^2 A_{1,2,1}}{6h^2} \cdot \frac{d_{eq}}{2}.$$
 (2.13)

Darin ist  $A_{1,2,1}$  die Hamaker-Konstante für die Interaktion zwischen den beiden dispersen Phasen in der kontinuierlichen Phase. In der Literatur ist die Gleichung auch häufig mit  $A_{1,2,1}$  '=  $\pi^2 \cdot A_{1,2,1}$  zu finden. Die elektrostatische Kraft bei der Annäherung der beiden sphärischen Partikel berechnet sich für symmetrische Elektrolyte (hier: 1:1 Elektrolyte, z = 1) zu (Israelachvili, 2011)

$$F_{el} = 64\pi\varepsilon_0\varepsilon_r \kappa \frac{d_{eq}}{2} \left(\frac{k_B T}{e}\right)^2 tanh^2 \left(\frac{e\psi_S}{4k_B T}\right) \exp(-\kappa h), \qquad (2.14)$$

mit der reziproken Debye-Länge  $\kappa$  (Gleichung 2.9) und dem Oberflächenpotential  $\psi_S$  (Annahme:  $\psi_S$  = konstant für beide Partikel während der Annäherung).

Aus den Gleichungen ist ersichtlich, dass die van-der-Waals-Kraft vor allem abhängig vom Abstand der Partikel ist, während die elektrostatische Kraft stark von der Ionenstärke ( $\kappa^{-1}(I)$ ) beeinflusst wird. Bei geringen Ionenstärken dominiert die Repulsion, da nicht ausreichend Gegenionen zum Abbau des Oberflächenpotentials innerhalb der Stern-Schicht zur Verfügung stehen und sich eine große diffuse Schicht ausbildet. Dadurch steigt die Reichweite der repulsiven Kraft und die van-der-Waals-Kraft kommt nicht zum Tragen, da keine ausreichende Annäherung der Partikel stattfindet. Im umgekehrten Fall einer hohen Ionenstärke kommt es dagegen zur verstärkten Adsorption von Gegenionen in der äußeren Helmholtzschicht, wodurch die Dicke der diffusen Schicht ( $\kappa^{-1}$ ) und damit die Reichweite der repulsiven Kraft stark abnimmt. Die Partikel können sich stärker annähern und die attraktive van-der-Waals-Kraft wird dominant. Die diskutierten Abhängigkeiten sind in Abbildung 2.12 qualitativ dargestellt.



Abbildung 2.12: Verläufe der elektrostatischen, van-der-Waals- und resultierenden Wechselwirkungskraft über dem Abstand nach der DLVO-Theorie für unterschiedliche Ionenstärken, basierend auf Dörfler (2002) und Simon (2004)

Neben den bereits erwähnten Annahmen/Vereinfachungen gibt es weitere Defizite in der DLVO-Theorie, auf die im Folgenden nur kurz eingegangen wird. Für detaillierte Ausführungen sei auf die zahlreichen Publikationen von Ninham verwiesen (Ninham, 1999; Lo Nostro und Ninham, 2012; Duignan et al., 2014; Ninham et al., 2017).

In der DLVO-Theorie werden nur van-der-Waals-Wechselwirkungen und die Kraft infolge der Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht berücksichtigt, welche in einem Kontinuum (die die Partikel umgebende Elektrolytphase) wirken. Die Annahme eines Kontinuums ist allerdings nur bei ausreichend großen Abständen der Partikel oder hinreichend kleinen Partikeln zulässig. Nähern sich die Partikel auf wenige Nanometer an, versagt die Betrachtung als Kontinuum, da eine molekulare Größenskala erreicht wird. Dort treten andere Kräfte und Wechselwirkungen auf, die in der Literatur häufig als Nicht-DLVO-Kräfte bezeichnet werden (Butt et al., 2003; Israelachvili, 2011). Dazu zählen u. a. Solvatisierung/Hydratation, hydrophobe Interaktionen oder Kapillareffekte (Christenson, 1988; Dagastine et al., 2005), die maßgeblich von den Eigenschaften der involvierten Moleküle und Ionen (Größe, Struktur, chemische Zusammensetzung) bestimmt werden. Eine starke Annäherung der Partikel tritt, wie schon diskutiert wurde, bei hohen Ionenstärken auf, wodurch ein weiteres, entscheidendes Defizit der DLVO-Theorie deutlich wird. Sie besitzt nur für relativ geringe Ionenstärken von  $I \le 5 \cdot 10^{-2}$  mol/L Gültigkeit (Ninham, 1999), was auch bereits von Derjaguin und Overbeek selbst angemerkt wurde (Ninham et al., 2017). Sie ist somit nicht geeignet für die Beschreibung von vielen chemischen und biologischen Systemen, in denen hauptsächlich höhere Ionenstärken auftreten (Boström et al., 2001). Dort spielen dann vor allem ionenspezifische Effekte eine Rolle (Pashley et al., 1986), auf die im Abschnitt 2.2.3 näher eingegangen wird. Auch Systeme, in denen Polymere vorkommen, können nicht ausreichend beschrieben werden, da sterische Kräfte ebenfalls vernachlässigt werden (Butt et al., 2003).

Neben den Wechselwirkungen auf molekularer Ebene bei kleinen Partikelabständen vernachlässigt die DLVO-Theorie auch den Einfluss der Fluiddynamik (Strömungsregime der Elektrolytlösung, Dynamik der Partikelinteraktion), was gerade in turbulenten Systemen eine nicht unwichtige Vereinfachung darstellt. Die statische Natur der DLVO-Theorie wurde auch eingehend von Lyklema thematisiert, der sich speziell mit der Dynamik der Partikelinteraktion und den auftretenden elektrokinetischen Phänomenen beschäftigt (van Leeuwen und Lyklema, 1986; Dukhin und Lyklema, 1987; Lyklema et al., 1999). Er kommt zum grundsätzlichen Schluss, dass eine Erweiterung der DLVO-Theorie um dynamische Effekte zur Klärung einer Vielzahl von offenen Fragestellungen beitragen kann. Trotz aller genannten Defizite ist die DLVO-Theorie als grundlegende Basis zum Verständnis von Dispersionen und Emulsionen immer noch unverzichtbar (Ninham, 1999) und zur Wiedergabe von experimentellen Ergebnisse in Dispersionen mit geringen Ionenstärken < 10<sup>-2</sup> mol/L gut geeignet (Lyklema et al., 1999).

Es wurde bereits in Abschnitt 2.1.2 diskutiert, dass die durch das Oberflächenpotential an einer Öl/Wassergrenzfläche induzierte elektrostatische Repulsion Koaleszenz hemmen kann. Messtechnisch kann das Oberflächenpotential oder die Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen nicht direkt erfasst werden. Es ist möglich das Oberflächenpotential indirekt über die Messung des Zetapotentials (Potential an der Scherebene zwischen Stern- und Gouy-Chapman-Schicht, siehe Abbildung 2.10) abzuschätzen (Hunter, 1988; Delgado et al., 2007). Um zweiphasige Systeme zu vergleichen, kann die Differenz der Potentialdifferenzen der beiden Systeme gemessen werden (Watanabe, 1984; Pfennig et al., 1998).

Grundsätzlich gilt, dass je größer das Oberflächen- bzw. Zetapotential ist desto stärker ist die Hemmung der Koaleszenz. Bei Kenntnis dieses Potentials ist somit eine Aussage über Koaleszenzeigenschaften eines zweiphasigen Stoffsystems möglich, auch wenn sowohl die experimentelle Bestimmung des Zetapotentials als auch die daraus abgeleitete Interpretation und Abschätzung des Oberflächenpotentials nicht trivial ist (Delgado et al., 2007).

### 2.2.3 Ionenspezifizität und Hofmeisterreihe

Franks et al. (2005) konnten zeigen, dass bei 1:1-Elektrolyten bis zu einer Konzentration von  $10^{-2}$  mol/L die Oberflächenladung und das Zetapotential unabhängig von der Art des Kat- bzw. Anions sind. Bei höheren Konzentrationen gewinnt die Salz- bzw. Ionenart im System an Bedeutung. Daraus ergibt sich auch die schon erwähnte entscheidende Limitierung der vorgestellten DLVO-Theorie, die ab einer Ionenstärke von  $I \approx 5 \cdot 10^{-2}$  mol/L ihre Gültigkeit verliert. Die spezifischen Effekte von Salzen bzw. Ionen werden auch Hofmeister-Effekte genannt und manifestieren sich typischerweise bei einer Ionenstärke von 1 mol/L, teilweise aber auch schon bei  $10^{-2}$  mol/L (Marcus, 2009). Die Bezeichnung leitet sich aus mehreren Publikationen von Franz Hofmeister (1888) ab, in denen er Salze nach ihrer Fähigkeit bestimmte Phänomene zu beeinflussen, z. B. Fällung von Proteinen aus einer wässrigen Lösung, anordnete (Kunz et al., 2004). Eine typische Anordnung, die auch allgemein als Hofmeisterreihe bezeichnet wird, ist aufgeteilt in Kat- und Anionen in Abbildung 2.13 gezeigt.



Abbildung 2.13: Typische Anordnung von Kationen und Anionen in der Hofmeisterreihe, nach Kunz (2010a) und Marcus (2009)

Es muss angemerkt werden, dass in den Originalpublikationen von Hofmeister Salze und nicht einzelne An- und Kationen angeordnet wurden. Deshalb gibt es nicht eine einzige gültige Hofmeisterreihe, sondern unterschiedliche, in denen die Ionen vertauscht, in umgekehrter Reihenfolge oder auch glockenförmig angeordnet sind (Kunz, 2010b). Die Anordnung hängt dabei stark von der jeweilig untersuchten Systemeigenschaft ab. Dennoch wird häufig davon ausgegangen, dass die Wirkung der Salze maßgeblich von den Eigenschaften des Anions bestimmt wird und die in Abbildung 2.13 gezeigte Anordnung der Anionen bei einem vorgegebenen Kation allgemein gültig ist (Marcus, 2009). Die Anordnung der Kationen für ein gegebenes Anion ist dagegen weniger gut entwickelt. Neben den Hofmeisterreihen existieren je nach untersuchtem Phänomen noch weitere Konzepte für die Anordnung von Ionen. Dazu zählt die empirische Jones-Dole-Korrelation bzw. der enthaltene Jones-Dole-B-Koeffizient zur Beschreibung der Wasserviskosität in Abhängigkeit von der Ionenart und -konzentration (Jones und Dole, 1929). Daraus wurde später die häufig verwendete Eigenschaft von Ionen als "Wasserstruktur-Bildner" (kosmotrop) und "Wasserstruktur-Brecher" (chaotrop) abgeleitet (Frank und Evans, 1945). Des Weiteren gibt es noch das Konzept der lyotropen Zahl zur Quantifizierung verschiedener Ioneneffekte (Voet, 1937) und das HSAB (hard and soft acids and bases)-Konzept zur Ordnung von Ionen nach ihrer Größe und Polarisierbarkeit (Pearson, 1968). Es existiert keine einfache, allgemeingültige Erklärung für ionenspezifische Effekte auf einzelne Phänomene, weshalb heutzutage die verschiedenen Grundideen der Konzepte miteinander kombiniert werden. Nach Kunz (2010b) lassen sich ionenspezifische Effekte anhand folgender Größen beschreiben:

- Ladungsdichte: Verhältnis von Ladung und Ionenradius
- Struktur des Wassers, speziell wenn Grenzflächen auftreten
- umgebende Gegenionen und Kopfgruppen
- Struktur und chemische Zusammensetzung der beteiligten Makromoleküle, z. B. Proteine
- Ionenstärke und pH-Wert.

Aus dieser Auflistung wird die Komplexität der Thematik ersichtlich, da alle aufgeführten Größen miteinander verbunden sind. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 2.14 allein die sich aus den spezifischen Eigenschaften der Ionen, speziell Ionengröße und Ladung, ergebenden Parameter und Zusammenhänge veranschaulicht.



Abbildung 2.14: Die Ionenspezifität beeinflussende Parameter, daraus abgeleitete Eigenschaften und Zusammenhänge (Leontidis und Aroti (2009), mit Genehmigung von American Chemical Society)

Grundlegend ist, dass die spezifischen Effekte sich aus einem komplexen Zusammenspiel von Ioneninteraktionen (siehe Abschnitt 2.2.1) und der Anlagerung und Interaktion von Ionen mit Grenzflächen (siehe Abschnitt 2.2.2) ergeben (Duignan et al., 2014). Aufgrund der Komplexität und der teilweise kontrovers geführten Diskussion der Thematik von ionenspezifischen Effekten sei auf das ausführliche Buch von Kunz (2010a) und das aktuelle Review von Salis und Ninham (2014) verwiesen. Im Folgenden werden nur einige für die in dieser Arbeit untersuchten Flüssig/flüssig-Systeme relevante Erkenntnisse skizziert.

Vor allem im Hinblick auf die Filmdrainage ist sicherlich die häufig aufgeführte Eigenschaft von Ionen die Wasserstruktur zu beeinflussen, indem sie die geordnete Struktur der Wasserstoffbrückenbindungen entweder stärken (kosmotrope Ionen) oder stören (chaotrope Ionen), von Interesse. Während dieser Einfluss auf die Wasserstruktur für verdünnte Lösungen von monovalenten Ionen nachgewiesen wurde (Mancinelli et al., 2007), konnte bei hohen Konzentrationen von bis zu 6 mol/L ein Einfluss über die erste Hydrathülle hinaus nicht festgestellt werden (Omta et al., 2003).

Daneben ist auch die unterschiedliche Hydratation der Ionen (siehe Abbildung 2.13) und der sich daraus ergebende effektive Ionenradius und die spezifische Adsorption an Grenzflächen von Bedeutung, wie sie bereits von Frumkin et al. (1926) und Grahame (1947) beobachtet wurde. Sie konnten für hydrophobe Grenzflächen eine bevorzugte Adsorption mit zunehmender Chaotropie (schwache Hydratation) der Anionen feststellen. In neueren Untersuchungen konnte durch die Änderung der Ladung und Hydrophobizität bzw. Hydrophilität der Grenzfläche eine veränderte Ionenadsorption bis hin zur Umkehrung der Hofmeisterreihe sowohl experimentell (López-León et al., 2008) als auch numerisch (Schwierz et al., 2010) gezeigt werden. Eine Sonderstellung unter den Anionen nimmt das OH<sup>-</sup>Ion ein, da sich durch dessen Zugabe der pH-Wert im System erhöht und diesem eine starke, bevorzugte Adsorption an hydrophoben Grenzflächen (z. B. Öl) nachgesagt wird (Marinova et al., 1996; Beattie und Djerdjev, 2004; Creux et al., 2009). In gerührten Flüssig/flüssig-Systemen konnte so bei einer Erhöhung des pH-Werts eine Koaleszenzhemmung sowohl experimentell beobachtet (Gäbler et al., 2006) als auch modelliert werden (Kamp und Kraume, 2015).

Ein ionenspezifischer Einfluss auf die Koaleszenz wurde zumindest ansatzweise bisher nur von Stevens et al. (1990) untersucht. In polaren Lösungsmitteln (z. B. Butylacetat) zeigte sich eine Zunahme der Koaleszenzzeit mit steigender Ionenstärke (bis zu 1 mol/L), wobei die Zunahme bei divalenten Salzen stärker ausfiel als bei monovalenten. In Gas/Flüssigkeits-Systemen wurde die spezifische Wirkung von Ionen auf Koalesenzvorgänge bereits ausführlich in Experimenten belegt (Craig, 2004; Henry und Craig, 2008, 2010; Vakarelski et al., 2010). Für Flüssig/flüssig-Systeme dagegen ist sowohl der Einfluss von ionenspezifischen Effekten als auch von Ionen allgemein bisher nur wenig systematisch experimentell untersucht und dokumentiert worden. Im folgenden Kapitel soll in einer Übersicht näher auf die bisherigen experimentellen Untersuchungen zur Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Systemen eingegangen werden. Dabei werden, sofern verfügbar, vor allem Untersuchungen mit Zugabe von Salzen bzw. Ionen diskutiert.

# 2.3 Experimentelle Untersuchungen zur Koaleszenz fluider Partikel

Die Koaleszenz von fluiden Partikeln ist bereits seit Ende des 19. Jahrhunderts Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Ausgangspunkt waren dabei Beschreibungen von Koaleszenzphänomenen von Tropfen auf einer Flüssigkeitsoberfläche (Reynolds, 1881) und erste Versuche zur Tropfenkoaleszenz beim Aufeinandertreffen von zwei Wasserstrahlen (Rayleigh, 1878). In den nachfolgenden Jahrzehnten wurden die Untersuchungen vermehrt auf technisch relevante Systeme und Anwendungen ausgedehnt, wobei Koaleszenzvorgänge bis einschließlich heute aufgrund ihrer Komplexität Gegenstand wissenschaftlichen und industriellen Interesses sind.

Die Übersicht in Tabelle 2.1 gibt jeweils in chronologischer Reihenfolge einen Überblick der experimentellen Forschungsarbeiten im Bereich der Koaleszenz und unterteilt sich analog zur Systematik dieser Arbeit in Einzeltropfen- und Phasenseparationsuntersuchungen sowie Experimente in polydispersen Systemen (Rührkessel oder Kolonnen) (siehe Kapitel 2.4). Dabei werden (fast) ausschließlich Koaleszenzuntersuchungen in Flüssig/flüssig-Systemen aufgeführt, wie sie auch innerhalb dieser Arbeit untersucht wurden. Daneben werden auch einige Experimente in Gas/Flüssigkeits-Systemen (Gasblasen in einer umgebenden Flüssigkeit) aufgezeigt, in denen der Einfluss der Ionenzugabe auf das Koaleszenzverhalten untersucht wurde. Bei den Einzeltropfenuntersuchungen sind zudem einige frühe Arbeiten zu Flüssigkeit/Gas-Systemen aufgelistet. Diese sind historisch gesehen die ersten experimentellen Versuche zur Koaleszenz von Einzelpartikeln bzw. zum näheren Verständnis des Koaleszenzvorgangs von zwei fluiden Partikeln. Die dort entwickelten und verwendeten Setups besitzen Vorbildcharakter für nachfolgende Experimente.

Neben den hier aufgeführten Untersuchungen existiert eine große Anzahl von Veröffentlichungen im Bereich der Tropfen/Tropfen-Interaktion in einer umgebenden Gasphase aufgrund der besonderen Bedeutung für z. B. Verbrennungs- und Sprühprozesse. Außerdem wurde in vielen Arbeiten der Koaleszenzvorgang von Tropfen an einer planaren Grenzfläche eingehend untersucht. Um den Fokus dieser Arbeit, der auf der binären Koaleszenz zwischen zwei Tropfen liegt, zu wahren, sei für Details auf die Übersichtsartikel von Orme (1997) (Flüssigkeit/Gas-Systeme) bzw. Kavehpour (2015) (Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz) verwiesen. Einige Arbeiten zur Tropfen-Koaleszenz an Grenzflächen werden allerdings aufgeführt, da dort der Einfluss von Salzen/Ionen untersucht wurde.

Gleiches gilt für die Experimente zur Phasenseparation. Hier werden nur die wenigen Arbeiten aufgezeigt, in denen gezielt der Ioneneinfluss auf die Trennzeit von Flüssig/flüssig-Systemen untersucht wurde. Eine Übersicht der Vielzahl an grundlegenden Arbeiten zur Phasenseparation und deren Modellierung ist z. B. in Frising et al. (2006) oder Kamp et al. (2017) zu finden.

Die Auflistung der Arbeiten in Rührkesseln oder Kolonnen beinhaltet nur solche, in denen keine bruchdominierten Systeme – Koaleszenz wird dort absichtlich durch Zugabe grenzflächenaktiver Substanzen gehemmt – untersucht wurden.

Tabelle 2.1: Ubersicht der bish	erigen experimentellen Arbeiten zur Koaleszen.	fluider Partikel (wenn nicht explizit angegeben, wurden die ExJ	perimente bei 20 – 25°C durchgeführt)
Die angegebenen Stoffwerte b: diese Werte nicht in der Publik	w. deren Wertebereiche (Viskosität und Grenz ation aufgeführt, sind die Reinstoffdaten aus d	lächenspannung) beziehen sich auf die in der Publikation ange m CRC Handbook of Chemistry and Physics (Haynes und Lid	gebenen Untersuchungsbereiche. Sind e, 2012) angegeben.
Autor(en)	Stoffsystem(e) / Versuchsparameter	Relevante untersuchte Parameter	Ergänzungen/ Anmerkungen
Einzeltropfenuntersuchu	ngen		
Statische Bedingungen			
Derjaguin und Prokhorov (1946)	Hexan, Oktan, Pentan, Ether (d) / Luft (k) $\eta_d/\eta_k = 12 - 32$ $\gamma = 15 - 22 \text{ mN/m}$	Filmdickenmessung, Beschreibung des Filmprofils bei un- terschiedlicher Sättigung der Luft	keine Angabe der Tropfengröße
Sata und Harisaki (1960), Sata et al. (1964)	Dibuty Iphthalat, Diocty Iphthalat, Tetralin (d,k) / Wasser (k,d) $d_{P} = 3 - 10 \text{ mm}$ $\eta_{d}/\eta_{k} = 2,3 - 73,7$ $\gamma = 22 - 33 \text{ mN/m}$	Stabilität der Tropfen (Koaleszenzzeit) in Abhängigkeit von Alterung und Tensidart/-konzentration	O/W und W/O, Tenside unterschiedlicher Löslich- keit
Sagert und Quinn (1978)	${ m Hexan}\left( d ight) / { m Wasser}\left( k ight) \ d_{P}pprox 2,4 { m mm} \ \eta_{d} \eta_{k} = 0,4 \ \gamma = 50,3 { m mN/m}$	Koaleszenzzeit in Abhängigkeit von der Ionenkonzentra- tion, Änderung der Grenzflächenspannung	Salze: KCl, KBr, KI, NaCl, Na <sub>2</sub> SO4
Verdier (1999, 2001); Verdier und Brizard (2002)	Polydimethylsiloxan (d,k)/ Polyisobutylen (k,d) $d_P \approx 10 - 60 \ \mu m$ $\eta_d/\eta_k = 10^{-3} - 10^3$ $\gamma = 3 - 6 \ mN/m$	Koaleszenzzeit in Abhängigkeit von Viskositätsverhältnis und Temperatur (20 – 60°C)	zusätzlich PIV Messungen (2002) zum internen Strömungsfeld
Ban et al. (2000)	Toluol (d) / Wasser (k) $d_P = 3 - 5 \text{ mm}$ $\eta_d \eta_k \approx 0.6$ $\gamma = 31 - 36 \text{ mN/m}$	Koaleszenzzeit in Abhängigkeit von Acetonkonzentration und Stofftransportrichtung	Übergangskomponente: Aceton 10-40 Messungen pro Datenpunkt
Chen und Pu (2001); Pu und Chen (2001)	Tetrachlormethan+Paraffinöl, Petroleum oder Tetradekan (d)/ Wasser (k) $d_{eq} \approx 0,4-6,5 \text{ mm}$ $\eta_d/\eta_k = 0,5-50$ $\gamma = 30-88 \text{ mN/m}$	Koaleszenzzeit in Abhängigkeit von Tropfengröße, Grenz- flächenspannung und Tensidzugabe	Tensid: Triton X-100, "Jumping Coalescence Phäno- men"

(k) - kontinuierliche Phase, (d) - disperse Phase, Untersuchungen in Gas/Flüssigkeits- bzw. Flüssigkeit/Gas-Systemen sind grau unterlegt

Dynamische Bedingungen			
Gorbatschew und Mustel (1935), Gorbatschew und Nikiforowa (1935)	Wasser, Oleinsäurelösung (d) / Luft (k) $d_P = 1 - 1.5 \text{ mm}$ $\eta_{d}/\eta_k \approx 50$ $\gamma = 52 / 72 \text{ mN/m}$	Grenzgeschwindigkeiten, bei denen zwei kollidierende Tropfen koaleszieren oder brechen in Abhängigkeit von der Tropfengröße; Einfluss von grenzflächenaktiven Substanzen	erste systematische Untersuchung, ca. 20 Tropfen pro Datenpunkt
Prokhorov (1954)	${ m Hexan}~({ m d})$ / Luft (k) $d_P pprox 1~{ m mm}$ $\eta_d/\eta_k pprox 18$ $\gamma pprox 19~{ m mN/m}~({ m Literatur})$	Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von Kollisionsge- schwindigkeit, -winkel und Sättigung der Luft	unterschiedliche Sättigung der Luft mit Hexan
Scheele und Leng (1971)	Anisol (d) / Wasser (k) $d_P \approx 3,4 \text{ mm}$ $\eta_d/\eta_k \approx 1$ $\gamma = 25,5 \text{ mN/m}$	Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von Kollisionsge- schwindigkeit und -winkel, Einfluss der Oszillation	Geringe Anzahl an Experimenten (insgesamt 23 Aufnahmen)
Stevens et al. (1990)	Butylacetat, Heptan, Methylisobutylketon, Toluol (d) / Wasser (k) $d_P \approx 4, 2 - 4, 7 \text{ mm}$ $\eta_{d/\eta_k} \approx 0, 4 - 0, 94$ $\gamma = 10 - 51 \text{ mN/m}$ (Literatur)	Koaleszenzeffĭzienz und -zeit in Abhängigkeit von Ionen- konzentration und Polarität der dispersen Phase	Tropfen-Grenzflächen-Koales- zenz, aber Einfluss der Ionenzu- gabe (Salz); Tropfengrößen nur für zwei Sys- teme angegeben
Chen et al. (1998)	Wasser (d) / Heptan, Butylacetat, Cyclo- hexan, Methylisobutylketon (k) $d_P \approx 2, 1 - 4, 5 \text{ mm}$ $\eta_d/\eta_k \approx 1, 1 - 2, 5$ $\gamma \approx 10 - 51 \text{ mN/m}$	Koaleszenzeffizienz und -zeit in Abhängigkeit von Ionen- konzentration und Polarität der kontinuierlichen Phase (Um- kehrung der Systeme von Stevens et al. (1990))	Tropfen-Grenzflächen, aber Ein- fluss der Ionenzugabe (Salz, Säure, Lauge)
Guido und Simeone (1998)	Polydimethylsiloxan (d) / Polyisobutylen (k) $d_P \approx 40 - 160 \ \mu m$ $\eta_d \prime \eta_k \approx 1, 4 - 2$ $\gamma \approx 3 \ m N/m$	Analyse der Tropfendeformation bei Kollision in Scherströ- mung	
Hu et al. (2000), Yang et al. (2001), Ha et al. (2003), Borrell et al. (2004), Leal (2004), Yoon et al. (2005, 2007)	Polyisobutylen (d) / Polydimethylsiloxan (k) $d_P \approx 15 - 100  \mu m$ $\eta_d/\eta_k \approx 0.01 - 7$ $\gamma \approx 1 - 4  m N/m$	Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von Viskositätsver- hältnis bzw. Kapillarzahl und Kollisionswinkel	ausführliche Arbeiten zur Koales- zenz in Scherströmung bei $Re \approx 1$

lycerin (d,k) / Silikonöl (k,d) $d_p = 3 \text{ mm}$ $\eta_d/\eta_k = 0, 5 - 50$ $\gamma = 30 \text{ mN/m}$ Glycerin (d) / Silikonöl (k) $d_p \approx 170 - 200 \text{ µm}$ $\eta_d/\eta_k \approx 0, 18 - 0, 9$ $\gamma \approx 28 \text{ mN/m}$ ccan, Tetradecan, Hexadecan, ssäureoctylester (d) / Wasser (k) p = 30 - 90  µm (Cantilever) p = 50 - 1000  µm (Substrat)
To be a set of the two set of the two set of the two set of $\eta_d / \eta_k \approx 0,6$ $\eta_d / \eta_k \approx 0,6$
Toluol (d) / Wasser (k) $d_P = 1,5 \text{ mm}$ $\eta_{d'}\eta_k \approx 0,6$ $\gamma = 36 - 45 \text{ mN/m}$
Polydimethylsiloxan (d)/ Polyisobutylen (k) $d_P \approx 100 - 320 \ \mu m$ $\gamma_d \prime \eta_k = 1, 1$ $\gamma = 1, 8 \ mN/m$
ser+Glycerin (d) / Silikonöl (k) $d_P = 7 - 8.5 \text{ mm}$ $\eta_{d}/\eta_k = 0.14$ $\gamma = 29.5 \text{ mN/m}$
Toluol (d) / Wasser (k) $d_P = 1 - 3 \text{ mm}$ $\eta_{\mathcal{A}}/\eta_k \approx 0,6$ $\gamma \approx 35 \text{ mN/m}$

Phasenseparation			
Pfennig und Schwerin (1998), Soika und Pfennig (2005), Anusarn et al. (2012) Kopriwa und Pfennig (2016)	Methylisobutylketon, Toluol, Butanol, Butylacetat (d,k) / Wasser (k,d) O/W = 1/2, 2/5 bzw. 2/1, 5/2	Änderung des Trennverhaltens durch Salzzugabe, teilweise bei Zugabe von Tensiden sowohl O/W als auch W/O Systeme untersucht	Salze: NaCl, NaBr, Na <sub>2</sub> SO4, Nal, LiCl, KCl
Rührkessel- und Kolonne	nversuche		
Shinnar (1961) Church und Shinnar (1961)	Paraffin (d) / Wasser (k) $\varphi = 0.05$ Rührkessel, bewehrt/unbewehrt, 4-Blatt-Rührer	Tropfengröße in Abhängigkeit von Leistungseintrag und Scale-Up; Turbulenzstabilisation	Versuchstemperatur 91°C und Zu- gabe von PVA oder CMC; Trop- fengrößen gemessen durch Pro- benahme und Einfrieren
Howarth (1967)	Benzol+Tetrachlormethan (d) / Wasser (k) $\varphi = 0.05 - 0.25$ Rührkessel, vollständig bewehrt, 6-Blatt-Rührer	Koaleszenzrate in Abhängigkeit von Leistungseintrag, Dispersphasenanteil, Dichtedifferenz, Temperatur, und Ionenkonzentration	Salze: NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Sprow (1967)	Methylisobutylketon (d) / Wasser (k) $\varphi = 0,25$ Rührkessel, vollständig bewehrt, 6-Blatt-Rührer	Tropfengröße in Abhängigkeit von Leistungseintrag und Ort für ein stark koaleszierendes System	Zugabe von 1% NaCl zur Kon- tiphase, Tropfengrößen gemessen durch Probenahme
Marrucci und Nicodemo (1967)	Stickstoff (d) / Wasser (k) Blasensäule	Blasengröße in Abhängigkeit von Ionenkonzentration und Gasvolumenstrom/-leerrohrgeschwindigkeit	Zugabe verschiedener ein- bis dreiwertiger Salze
Shiloh et al. (1973)	Wasser (d) / Petroleum, Petroleum-Tetra- chlorethen (k) $\varphi = 0.002 - 0.04$ Rührkessel, vollständig bewehrt, 6-Blatt-Rührer	Tropfengröße in Abhängigkeit vom Dispersphasenanteil	stark verdünnte Dispersionen, disperse Phase mit Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gesät- tigt Koaleszenzerkennung durch Fär- bereaktion
Park und Blair (1975)	Methylisobutylketon (d) / Wasser (k) $\varphi = 0.05 - 0.1$ Rührkessel, vollständig bewehrt, 6-Blatt-Rührer	Tropfengröße und Koaleszenzrate in Abhängigkeit von Dispersphasenanteil und Ort	Tropfengrößen gemessen mittels optischer Messtechnik
Coulaloglou und Tavlarides (1976)	Petroleum/Dichlorbenzol (d) / Wasser (k) $\varphi = 0.025 - 0.15$ Rührkessel, vollständig bewehrt, 6-Blatt-Rührer	Tropfengröße und Koaleszenzrate in Abhängigkeit von Leistungseintrag und Dispersphasenanteil	Tropfengrößen gemessen mittels optischer Messtechnik
Prince und Blanch (1990)	Helium/Argon+Stickstoff (d) / Wasser (k) Blasensäule	Koaleszenzrate in Abhängigkeit von Ionenkonzentration und Gasvolumenstrom/-leerrohrgeschwindigkeit	Salze: NaCl, Na <sub>2</sub> SO4
33			

Tropfengrößen gemessen durch Probenahme Einstellung pH-Wert mit HCl und NaOH	Untersuchung einer großen An- zahl ein- und mehrwertiger Ionen	Tropfengröße gemessen mit Endo- skop-Messtechnik, Salze: NaCl	Übergangskomponente: Aceton Salze: KCl, KBr, Kl, NaCl, NaBr, Nal Tropfengröße gemessen mittels photoelektrischer Messsonde	Tropfengröße gemessen mit Endoskop-Messtechnik	Tenside: PVA, Tween 20/80 (nichtionisch); Tropfengröße gemessen mit optischer Messtechnik	Einstellung pH-Wert mit HCl und NaOH; Tropfengröße gemessen mit Endo- skop-Messtechnik	Salze: NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Teil dieses Projektes, Salz: NaCl Tropfengröße gemessen mit optischer Messtechnik
Tropfengröße in Abhängigkeit von Rührdauer (transient), pH-Wert, Ionenstärke und Dispersphasenanteil; Einfluss von CO <sub>2</sub>	Koaleszenzhemmung in Abhängigkeit von Ionenart (Kat- und Anion) und Grenzionenkonzentration; Einfluss der Po- larität der Kontiphase	Tropfengröße in Abhängigkeit von Leistungseintrag, Dis- persphasenanteil, Ionenstärke und pH-Wert; Maßstabsübertragung	VZ: Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Hold-Up, Strömungsprofil, Tropfengröße und Stofftrans- port; RK: Trennzeiten in Abhängigkeit von pH-Wert und Io- nenart/-konzentration; RDC: Tropfengröße in Abhängigkeit von Phasenverhältnis und Leistungseintrag	Tropfengröße in Abhängigkeit von Leistungseintrag, Dispersphasenanteil, Ionenstärke und pH-Wert	Tropfengröße in Abhängigkeit von Tensidkonzentration (Grenzflächenmobilität), Viskosität der dispersen Phase, Rührdauer und Leistungseintrag	Tropfengröße in Abhängigkeit vom pH-Wert (bei konstanter Ionenstärke)	Tropfengrößen in Abhängigkeit von der Salzzugabe über der Kolonnenhöhe	Austrittstropfengröße in Abhängigkeit von Leistungseintrag, Dispersvolumenstrom und Ionenstärke
Benzol, Hexan, Heptan+T etrachlorme- than, Acetophenon (d) / Wasser (k) $\varphi = 0.05 - 0.25$ Rührkessel, vollständig bewehrt, 6-Blatt-Rührer	Stickstoff (d) / Wasser, Methanol, Propylencarbonat, Formamid, Dimethylsulfoxid (k) Blasensäule	Tetralin, Toluol, Hexan (d) / Wasser (k) $\varphi = 0.05 - 0.5$ Rührkessel, vollständig bewehrt, zwei Rührertypen	Toluol, n-Butylacetat (d) / Wasser (k) $\varphi = 0,005 - 0,15$ Gegenstrom-Venturizelle (VZ), Rühr- kessel (RK), Kolonnensegment (RDC)	Anisole, Butylacetat, Tetralin, Toluol (d) / Wasser (k) $\varphi = 0.05 - 0.5$ Rührkessel, vollständig bewehrt, 6-Blatt-Rührer	Chlorbenzen, Toluol (d) / Wasser (k) $\varphi = 0.05$ Rührkessel, vollständig bewehrt, 6-Blatt-Rührer	Toluol (d) / Wasser (k) $\varphi = 0,1$ Rührkessel, vollständig bewehrt, 6-Blatt-Rührer	Methylisobutylketon (d) / Wasser (k) $\varphi \approx 0.045 - 0.07$ DN50 Kolonne, teilweise pulsiert	Toluol (d) / Wasser (k) DN150 Kolonne (Kühni)
Tobin et al. (1990) Tobin und Ramkrishna (1992) Wright und Ramkrishna (1994)	Henry et al. (2007) Henry und Craig (2008, 2010)	Ritter und Kraume (1999); Schulze et al. (2000); Ritter (2002)	Simon und Bart (2002) Simon (2004)	Kraume et al. (2004), Gäbler et al. (2006), Gäbler (2007)	Podgorska (2007, 2008), Bak und Podgorska (2012, 2013)	Kamp et al. (2012) Kamp und Kraume (2015)	Kopriwa und Pfennig (2016)	Gebauer (2018)

In Tabelle 2.1 sind vor allem experimentelle Koaleszenzuntersuchungen in Flüssig/flüssig-Systemen aufgeführt, da dies auch den Schwerpunkt innerhalb dieser Arbeit darstellt.

Zuerst seien an dieser Stelle die ersten systematischen Pionierarbeiten zur Koaleszenz kurz erwähnt. Bereits 1935 untersuchten Gorbatschew, Nikiforowa und Mustel bei welcher Kollisionsgeschwindigkeit zwei Wassertropfen in Luft koaleszieren (Gorbatschew und Nikiforowa, 1935; Gorbatschew und Mustel, 1935). Dabei untersuchten sie auch unterschiedliche Tropfengrößen und den Einfluss grenzflächenaktiver Substanzen. Sie beobachteten, dass geringe Kollisionsgeschwindigkeiten Koaleszenz begünstigen, wobei die kritische Kollisionsgeschwindigkeit abhängig vom Kollisionswinkel ist und durch Zugabe von grenzflächenaktiven Subtanzen zu höheren Werten verschoben wird. Sie empfahlen zudem eine weiterführende systematische Analyse, da sie bei ca. 20 Tropfen pro Datenpunkt keinen genauen Wert für die kritische Kollisionsgeschwindigkeit bestimmen konnten. Derjaguin und Prokhorov waren die ersten, die nachfolgend die Filmdrainage und Koaleszenzeffizienz einzelner organischer Tropfen, umgeben von Luft mit unterschiedlicher Sättigung an organischer Phase, untersuchten (Derjaguin und Prokhorov, 1946; Prokhorov, 1954). Sie fanden, dass sowohl unter statischen als auch dynamischen Bedingungen eine höhere Sättigung der Luft mit organischer Phase vorteilhaft für die Koaleszenz war. Aufbauend auf diesen ersten systematischen Koaleszenzuntersuchungen und den dabei verwendeten Versuchsaufbauten bzw. Messtechniken wurden in den nachfolgenden Jahrzehnten eine Vielzahl weiterer experimenteller und theoretischer Untersuchungen durchgeführt. Unterteilen lassen sich die experimentellen Arbeiten nach ihrem Detailgrad bzw. ihrer Komplexität. Während bei Einzeltropfenuntersuchungen der Detailgrad hoch ist, sinkt dieser bei Untersuchungen zur Phasenseparation bzw. bei verfahrenstechnischen Apparaten im Labormaßstab (Rührkessel etc.). Dort steigt aber gleichzeitig die Komplexität, da sich viele Einflussparameter überlagern bzw. gegenseitig beeinflussen. Die unterschiedlichen Einflussparameter lassen sich in Einzeltropfenversuchen bis zu einem gewissen Grad unabhängig voneinander betrachten. Dadurch kann ein grundlegendes Verständnis des Koaleszenzprozesses und der ihn beeinflussenden Faktoren gewonnen werden. Die Untersuchungen im Labormaßstab dagegen bilden die in realen Prozessen herrschenden Bedingungen besser ab und sind somit eher geeignet die Auswirkungen der untersuchten Parameter im technischen Apparat vorherzusagen.

#### Einzeltropfenexperimente

Experimentelle Untersuchungen an Einzeltropfen lassen sich allgemein in statische und dynamische Versuche unterteilen. Bei statischen Experimenten werden zwei fluide Partikel direkt in Kontakt gebracht. Dabei werden fluiddynamische Einflüsse, die in einer technischen Dispersion auftreten, vernachlässigt. Allerdings kann der Koaleszenzvorgang (Filmdrainage und -profil, Koaleszenzzeit) detailliert beobachtet werden. Bei dynamischen Experimenten wird die Kollision zweier Partikel (entweder beide bewegt oder ein Partikel bewegt, der andere fixiert) registriert und untersucht, unter welchen Bedingungen die Tropfen koaleszieren (Koaleszenzeffizienz). Dabei kann die kontinuierliche Phase entweder ruhend sein oder eine überlagerte Geschwindigkeit besitzen. In beiden Experimentarten werden ein oder mehrere Einflussparameter, wie sie bereits in Abschnitt 2.1.2 diskutiert wurden, variiert.

Die Koaleszenzzeit aufeinander liegender Tropfen in drei verschiedenen Öl/Wasser und Wasser/Öl-Systemen untersuchten Sata et al. (1960, 1964). Dabei variierten sie das Tropfenalter (Dauer von Tropfenerzeugung bis zum Versuch) und verwendeten Tenside mit unterschiedlichen Löslichkeiten. Die Stabilität (= Koaleszenzzeit) stieg dabei sowohl für den O/W- als auch für den W/O-Typ mit dem Tropfenalter und mit der Tensidkonzentration, wobei der O/W-Typ wesentlich stabiler als der W/O-Typ war. Die Abnahme der Koaleszenzeffizienz mit zunehmendem Tropfenalter konnte auch von Ata et al. (2011) in statischen Versuchen für zwei tensidfreie Petroleum/Wasser-Systeme nachgewiesen werden.

Für Polymerdispersionen konnten Leal (2004) und Yoon et al. (2005) in einfacher Scherströmung ( $Re \leq 1$ ) bei einer konstanten Kollisionsgeschwindigkeit eine Zunahme der Drainagezeit mit steigendem Viskositätsverhältnis  $\eta^*$  beobachten, wobei sie nur die Viskosität der dispersen Phase variierten. Als Grund geben sie eine Beeinflussung der Filmdrainage durch die veränderte Zirkulationsströmung innerhalb der Tropfen an. Ebenfalls in einer Scherströmung mit Glycerintropfen in Silikonöl stellten Mousa et al. (2001) eine Abnahme der Koaleszenzeffizienz mit steigender Viskosität der kontinuierlichen Phase fest, was sie mit der Zunahme der benötigten Kontaktzeit zum Erreichen der kritischen Filmdicke begründen, da die Filmdrainage mit zunehmender Viskosität verlangsamt wird. Das Viskositätsverhältnis hat außerdem einen Einfluss auf das Zusammenfließen der Tropfen. Verdier (2000, 2001) variierte das Viskositätsverhältnis von Polymerdispersionen über sechs Dekaden und fand drei unterschiedliche Regime. Die Zeit vom Filmriss bis zum Erreichen der finalen Tropfenform ist demnach proportional zur jeweils höheren Viskosität ( $t \propto \eta_d$  für  $\eta_d \gg \eta_k$ ;  $t \propto \eta_k$  für  $\eta_d \ll \eta_k$ ) bzw. zum geometrischen Mittel beider Viskositäten ( $t \propto (\eta_d \cdot \eta_k)^{0.5}$ ) für  $0, 1 \le \eta_d/\eta_k \le 10$ . Das Wachstum des Radius der Koaleszenzbrücke ist dabei ungefähr proportional zu  $t^{0.5}$  (Menchaca-Rocha et al., 2001; Thoroddsen et al., 2005; Eiswirth et al., 2012).

Für zwei nebeneinander liegende Hexantropfen in unterschiedlichen Elektrolytlösungen beobachteten Sagert und Quinn (1978) einen Anstieg der Koaleszenzzeit mit steigender Salzkonzentration ( $c_{Salz} \le 10^{-1}$  mol/L). Für ein divalentes Salz (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) erfolgte der Anstieg bereits bei deutlich niedrigeren Konzentrationen ( $10^{-3}$  mol/L) als bei den untersuchten monovalenten Salzen ( $10^{-2}$  mol/L bei KCl, KBr, NaCl). Bei der Zugabe von KI konnte kein Einfluss auf die Koaleszenzzeit festgestellt werden. In einem vergleichbaren statischen Experiment mit höherviskosen Petroleumtropfen in Wasser konnten Danner und Schubert (2001) keine signifikante Änderung der Koaleszenzzeit bei Zugabe von  $10^{-4}$  bzw.  $10^{-3}$  mol/L KCl nachweisen. Es zeigte sich jedoch eine deutliche Verringerung der Koaleszenzzeit bei Konzentrationen ab 1 mol/L. Dieses Verhalten zeigte sich auch in unterschiedlichen tensidhaltigen Stoffsystemen. Während durch Salzzugabe (monovalent und divalent) die Koaleszenzzeit zunächst anstieg (bis  $10^{-1}$  mol/L) (Kumar et al., 2006; Bommaganti et al., 2009), sank sie bei Erhöhung der Konzentration auf 1 mol/L sogar unter den Wert ohne Salzzugabe (Mitra und Ghosh, 2007). Stevens et al. (1990) konnten einen Einfluss der Polarität der dispersen Phase beobachten. Während bei polaren Stoffen (Butylacetat, MIBK) durch Salzzugabe die Koaleszenzzeit stieg und die Koaleszenzeffizienz sank, zeigte sich kein Einfluss bei unpolaren Stoffen (Toluol, Heptan). Ist hingegen die kontinuierliche Phase polar (W/O), kommt es zu einer Umkehrung des Verhaltens ( $t_{koal}$  sinkt,  $\lambda$  steigt). Auch hier zeigte sich kein Einfluss bei Verwendung eines unpolaren Stoffes (Chen et al., 1998). Während Stevens et al. eine geänderte Grenzflächenmobilität für das Verhalten bei den polaren Stoffen verantwortlich machen, vermuten Chen et al. eher eine Änderung der intermolekularen Kräfte durch die Salzzugabe. Dies konnte von Dagastine et al. (2005) in Messungen mit Butylacetat mittels Atomic Force Microscopy (AFM) nachgewiesen werden. Außerdem konnten sie ionenspezifische Effekte beobachten. Während bei Zugabe von NaNO3 die gemessene Oberflächenkraft immer repulsiv und zunehmend mit der Konzentration ( $c_{Salz} = 10^{-4} - 10^{-2}$  mol/L) war, stellten sie bei Zugabe von NaClO<sub>4</sub> für alle untersuchten Konzentrationen nach einer anfänglichen Repulsion eine starke Anziehung fest. Eine ionenspezifische Beeinflussung der Oberflächenkräfte zeigte sich allerdings auch bei AFM-Messungen von Lockie et al. (2012) mit unpolarem Tetradecan bei Zugabe von NaNO3, NaSCN, NaClO4 und NaI mit einer Konzentration von 5·10<sup>-2</sup> mol/L. Während alle bisher erwähnten Salze in den untersuchten Konzentrationen keine signifikante Änderung des pH-Werts des Systems bewirken, kann dieser durch Zugabe einer Säure (z. B. HCl) oder Base (z. B. NaOH) stark erhöht oder abgesenkt werden. Eiswirth (2014) stellte in dynamischen Einzeltropfenmessungen mit dem System Toluol/Wasser eine deutliche Abnahme der Koaleszenzeffizienz mit steigendem pH-Wert fest.

Neben dem Einfluss von Salzzugabe untersuchten u. a. Danner und Schubert (2001) die Koaleszenzzeit auch in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser bzw. Äquivalentdurchmesser und fanden eine quadratische Zunahme von  $t_{koal}$  mit steigendem  $d_{eq}$  ( $d_{eq} = 35 - 65 \mu$ m). Die Zunahme der Koaleszenzzeit mit steigendem Tropfendurchmesser wurde auch von Borrell und Leal (2008) für PDMS-Tropfen ( $d_P = 80 - 200 \mu$ m) in Rizinusöl sowie Wang et al. (2009) und Bozzano und Dente (2013a,b) für Wassertropfen ( $d_P = 2,5 - 11 \mu$ m) in Petroleum bzw. Pflanzenöl gefunden. Daneben konnten Chen und Pu (2001) bei Messungen in verschiedenen Lösungsmittel/Wasser-Systemen eine Abnahme der Koaleszenzzeit mit steigender Tropfengrößendifferenz beobachten. Hingegen wurde im Hinblick auf die Koaleszenzeffizienz in dynamischen Experimenten in verschiedenen Stoffsystemen keine eindeutige Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser gemessen (Mousa et al., 2001; Kamp und Kraume, 2014).

Den Einfluss der Kollisionsgeschwindigkeit auf die Koaleszenzeffizienz von Anisoltropfen in Wasser untersuchten Scheele und Leng (1971) mittels Hochgeschwindigkeitsaufnahmen. Auf Basis von insgesamt nur 23 Versuchen konnten sie keinen eindeutigen Einfluss feststellen. Das steht im Kontrast zu den Ergebnissen von Kamp und Kraume (2016), die im System Toluol in Wasser eine kritische Kollisionsgeschwindigkeit beobachteten, oberhalb der keine Koaleszenz mehr stattfand. In Strömungsregimes, in denen viskose Kräfte dominieren ( $Re \le 1$ ) konnten Yang et al. (2001) und Leal (2004) kritische Kapillarzahlen bestimmen, oberhalb derer keine Koaleszenz mehr auftrat. Das heißt, auch hier sind geringe Kollisionsgeschwindigkeiten Voraussetzung für Koaleszenz. Dieser Zusammenhang wurde auch experimentell in einem Luft/Wasser-System festgestellt (Lehr et al., 2002). Allerdings wurde in den Experimenten in Flüssig/flüssig-Systemen auch ein nicht unerheblicher Einfluss des Oszillationszustandes des Tropfens beim Kollisionszeitpunkt beobachtet (Scheele und Leng, 1971; Kamp und Kraume, 2016). Ergänzend konnte in weiteren dynamischen Untersuchungen nur ein begrenzter Einfluss des Kollisionswinkels auf die Koaleszenzeffizienz gemessen werden (Borrell et al., 2004; Kamp und Kraume, 2014).

Wird der Koaleszenzvorgang durch Stofftransport überlagert, kann es abhängig von der Stofftransportrichtung zu einer Verbesserung oder einer kompletten Hemmung der Koaleszenz kommen. Beim Transport von der dispersen in die kontinuierliche Phase ( $d\rightarrow k$ ) wird Koaleszenz begünstigt, bei einer Umkehrung der Transportrichtung ( $k\rightarrow d$ ) dagegen ist Koaleszenz komplett gehemmt. Das konnte sowohl von Ban et al. (2000), Chevaillier et al. (2006) und Wang et al. (2009) unter statischen als auch von Kamp und Kraume (2014) und Eiswirth (2014) unter dynamischen Bedingungen beobachtet werden. Da, wie bereits erwähnt, die Temperatur alle Stoffparameter (in Flüssig/flüssig-Systemen vor allem die Viskosität) beeinflusst, ist keine generelle Aussage bezüglich ihres Einflusses auf Koaleszenzvorgänge möglich, sondern dieser stark stoffsystemabhängig. Jeffreys und Davies (1971) konstatierten eine abnehmende Koaleszenzzeit mit steigender Temperatur, was auch experimentell von Verdier und Brizard (2002) für binäre Koaleszenzprozesse in einer Polymerdispersion bei Temperaturen zwischen 20 – 60°C beobachtet wurde. Ata et al. (2011) konnten zwar ebenfalls eine Verbesserung der Koaleszenz von einzelnen Petroleumtropfen in Wasser mit zunehmender Temperatur feststellen, allerdings nur bis zu einer Grenztemperatur (75°C), oberhalb derer Koaleszenz komplett inhibiert war.

### Phasenseparation

Aufgrund ihrer Bedeutung für Extraktionsprozesse existiert eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Forschungsarbeiten zur Flüssigphasenseparation in Schwerkraftabscheidern (batchweise und kontinuierlich). Für eine ausführliche Übersicht dieser Arbeiten und deren Ergebnisse sei auf die Publikationen von Frising et al. (2006) und Kamp et al. (2017) verwiesen. Es existieren auch einige Arbeiten, in denen die Phasenseparation von Rohöl/Meerwasser(NaCl-Lösung)-Emulsionen untersucht wurde (Bhardwaj und Hartland, 1994; Mason et al., 1995; Frising et al., 2008). Allerdings wurde in allen diesen Arbeiten die Salzart (NaCl) und -konzentration ( $c_{NaCl} \approx 0.43$  mol/L (25 g/L)) nicht verändert und zusätzlich entweder Tenside oder Demulgatoren eingesetzt. Die wenigen systematischen Arbeiten, bei denen der Einfluss verschiedener Salzarten und -konzentrationen auf die Separation von zwei flüssigen Phasen untersucht wurde, stammen fast ausschließlich von den Arbeitsgruppen Pfennig. Daneben wurden von Ritter (2002) und Simon (2004) einzelne Vorversuche im Rahmen ihrer Forschungsarbeiten durchgeführt. In allen vorgestellten Untersuchungen wurden die Zweiphasengemische durch Rühren vermischt und anschließend das Absetzverhalten und die Absetzzeit beobachtet.

Ritter (2002) untersuchte den Einfluss der NaCl-Zugabe auf die Trennzeit eines Tetralin/Wasser-Systems (Dispersphasenanteil  $\varphi = 0,125$ ) bei einem eingestellten pH-Wert von 9,4. Er stellte dabei eine stetige Abnahme der Trennzeit mit steigender Ionenstärke fest. Oberhalb von  $I = 10^{-1}$  mol/L blieb die

Trennzeit konstant. Simon (2004) hingegen konnte in einem Butylacetat/Wasser-System ( $\varphi = 0,1$ ) keinen signifikanten Einfluss von NaCl und KCl im Bereich von  $I = 10^{-4} - 1$  mol/L auf die Trennzeit messen. Allerdings beobachtete er einen deutlichen Einfluss bei Zugabe von NaI, NaBr sowie KI und KBr, wobei dieser abhängig von der Sättigung der Phasen war. Wurden die Phasen vorher gegeneinander gesättigt, zeigte sich eine starke Erhöhung der Trennzeit bei kleinen Ionenstärken (10<sup>-4</sup> mol/L) von NaI und NaBr, die mit steigender Konzentration wieder abnahm. Für KI und KBr gab es bei Ionenstärken von 10<sup>-2</sup> und 10<sup>-1</sup> mol/L ein ausgeprägtes Maximum der Trennzeit, während für alle anderen Ionenstärken kein Einfluss festgestellt wurde. Das Trennzeitmaximum für die Iodidsalze war auch im ungesättigten System sichtbar, während alle anderen Salze keinen Einfluss auf die Trennzeit zeigten. Die Zunahme der Trennzeit und Abnahme nach Durchlaufen eines Maximums bei mittleren Ionenstärken  $(\approx 10^{-2} \text{ mol/L})$  wurde auch von Pfennig und Schwerin (1998) für Wasser/1-Butanol ( $\varphi = 0.4$ ) bei Zugabe von NaCl und NaBr beschrieben. Auch Kopriwa und Pfennig (2016) konnten diesen Verlauf der Trennzeit in Abhängigkeit der Ionenstärke für Methylisobutylketon/Wasser ( $\varphi = 0.5$ ) bei NaI-Zugabe zeigen. Bei Zugabe von NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gab es dagegen eine Trennzeitzunahme mit steigender Ionenstärke, was auch von Anusarn et al. (2012) für Toluol/Wasser bei identischem Phasenverhältnis gemessen wurde. Während bei Methylisobutylketon/Wasser die Trennzeit stetig steigt und es keine Unterschiede zwischen NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt, bleibt im System Toluol/Wasser die Trennzeit ab einer Ionenstärke von 0,2 mol/L konstant und liegt für NaCl um den Faktor 2 höher als bei Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei einer Phasenumkehr (Wasser/Toluol,  $\varphi = 0.5$ ) konnte eine Abnahme der Trennzeit bei Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vergleich zum Reinsystem um einen Faktor 4 beobachtet werden, während NaCl keinen Einfluss aufwies. Bei allen vorgestellten Untersuchungen zeigte sich, dass der Einfluss von Salzzugabe auf das Separationsverhaltens abhängig vom verwendeten Stoffsystem (z.B. Polarität) und vor allem vom verwendeten Salz ist. Kopriwa und Pfennig (2016) machen dafür die unterschiedlichen Grenzflächenpotentiale, die durch die Salze induziert werden, verantwortlich.

Die bereits in Einzeltropfenversuchen beobachtete zunehmende Koaleszenzhemmung mit steigendem pH-Wert (Eiswirth, 2014), zeigte sich auch in den Absetzversuchen von Simon (2004). Dort kam es in Butylacetat/Wasser zu einer kompletten Inhibierung der Koaleszenz ab pH-Wert 10 und somit zu keiner Phasentrennung. Die Zunahme der Absetzzeiten mit steigendem pH-Wert beschreiben auch Kraume et al. (2004) für Anisol/Wasser.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass sich ein Vergleich der vorgestellten experimentellen Ergebnisse und eine eindeutige Aussage zur Phasenseparation von Flüssig/flüssig-Systemen bei Ionenzugabe äußerst schwierig gestaltet. Es wurden diverse Stoffsysteme mit unterschiedlicher Polarität der Lösungsmittel in verschiedenen Phasenverhältnissen eingesetzt. Wie bereits früher erwähnt, konnten Stevens et al. (1990) und Chen et al. (1998) einen Einfluss der Polarität der dispersen Phase auf die Tropfen/Grenzflächen-Koaleszenz bei Salzzugabe beobachten. Des weiteren wurden Lösungsmittel unterschiedlicher Qualität eingesetzt, was erheblichen Einfluss auf Koaleszenzvorgänge haben kann (Steiner, 1996). Simon (2004) konnte sogar allein bei Verwendung zweier verschiedener Chargen von technischem Butylacetat deutliche Unterschiede in der Trennzeit feststellen. Auch die Verwendung jeweils anderer Salzarten (hier kann ebenfalls die Chemikalienqualität von Bedeutung sein) in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen erschwert einen Vergleich. Außerdem variiert der pH-Wert bei allen Experimenten (wenn gemessen und angegeben) bzw. wurde dieser teilweise explizit durch Säure- oder Basezugabe eingestellt, wodurch mehrere Ionenarten im System wirken und sich deren Einflüsse überlagern können. Nicht zuletzt kann auch der Einsatz unterschiedlicher Wasserqualitäten einen Einfluss auf die Trennzeit haben, wie Soika und Pfennig (2005) für n-Butanol/Wasser und Wegener (2009) für Toluol/Wasser bei Variation der Wasserqualität beobachten konnten.

#### Rührkessel- und Kolonnenversuche

Eine weitere Erhöhung der Komplexität wird bei Untersuchungen in Kolonnen und Rührkesseln im Labormaßstab erreicht. Hier können Koaleszenzvorgänge nicht isoliert betrachtet werden, sondern werden neben Schwarmeffekten, wie sie auch bei diskontinuierlichen Phasenseparationen auftreten, zusätzlich immer auch von Bruchprozessen überlagert. Während Koaleszenzvorgänge bei speziellen Bruchuntersuchungen durch den Einsatz von grenzflächenaktiven Substanzen gezielt gehemmt werden können, ist dies bei Bruchvorgängen nicht möglich. Nicht zuletzt deswegen gibt es wenige experimentelle Forschungsarbeiten, die sich speziell mit den Koaleszenzvorgängen beschäftigen.

Aus dem Zusammenspiel bzw. dem sich einstellenden dynamischen Gleichgewicht von Bruch- und Koaleszenzprozessen (bzw. Bruch- und Koaleszenzrate) ergibt sich die Tropfengrößenverteilung in einer Dispersion. Zwei wichtige Parameter, die die Größenordnung der beiden Raten in turbulenten Dispersionen beeinflusst, sind der spezifische Leistungseintrag (P/V oder P/m) und der Dispersphasenanteil  $\varphi$ bzw. Hold-up. Grundsätzlich führt eine Erhöhung des spezifischen Leistungseintrags zu einer erhöhten Bruchrate und damit zu kleineren Tropfengrößen. Dass die Tropfengrößen in turbulenten Dispersionen vom spezifischen Leistungseintrag abhängen, wurde von Shinnar (1961) auf Basis unterschiedlicher experimenteller Daten mittels einer halbempirischen Korrelation modelliert. Er setzte die relevanten Energien in Bezug zueinander und fand einen maximalen und einen minimalen stabilen Tropfendurchmesser  $d_{P,max}$  bzw.  $d_{P,min}$ , welche nur abhängig vom volumenspezifischen Leistungseintrag  $\varepsilon=P/V$  sind.

$$d_{P,max} \propto \varepsilon^{-0,4}$$
 bzw.  $d_{P,min} \propto \varepsilon^{-0,25}$  (2.15), (2.16)

Bei Überschreiten von  $d_{P,max}$  tritt Tropfenbruch auf und bei Unterschreiten von  $d_{P,min}$  Koaleszenz. Zusätzlich existiert noch ein maximaler Durchmesser, bei dem der Tropfen noch vom Rührer dispergiert wird. Er ist abhängig von der zur Dispergierung notwendigen Mindestleistung  $d_P \propto \varepsilon^{5/3}$  (Ritter, 2002). Liegt also der Tropfendurchmesser in der Dispersion zwischen diesen Werten, finden weder Bruchnoch Koaleszenzvorgänge statt, was als turbulenzstabilisierte Dispersion bezeichnet wird (Shinnar, 1961). Dies ist schematisch in Abbildung 2.15 dargestellt.



Abbildung 2.15: Abgrenzung des Gebiets einer turbulenzstabilisierten Dispersion nach Shinnar (1961), aus Ritter (2002)

Nach Sprow (1967a,b) ist der technisch relevante Sauterdurchmesser  $d_{32}$  sowohl mit dem maximalen als auch dem minimalen stabilen Tropfendurchmesser linear verknüpft. Für die Korrelationen des maximalen und minimalen Tropfendurchmessers existieren mehrere Erweiterungen bzw. Anpassungen an unterschiedliche Stoffsysteme. Es zeigte sich zudem, dass bei Systemen, die rein vorliegen (keine Zugabe grenzflächenaktiver Substanzen) und ein Viskositätsverhältnis  $\eta^* < 1$  besitzen – wie die in dieser Arbeit verwendeten Systeme – keine Turbulenzstabilisation auftritt (Park und Blair, 1975). Das heißt in diesen Systemen treten unabhängig von den vorliegenden Tropfengrößen immer Koaleszenz- und Bruchvorgänge simultan auf.

Das Strömungsfeld innerhalb eines Rührkessels ist selbst bei vollständig ausgeprägter Turbulenz nicht homogen. Dennoch wird in den meisten Modellen eine ideale Durchmischung und statistische Homogenität innerhalb des Rührkessels angenommen, was für Systeme mit kurzen Zirkulationszeiten oder geringen Koaleszenzraten anwendbar ist (Chatzi et al., 1989). In einem MIBK/Wasser-System ( $\varphi = 0,25$ ) beobachtete Sprow (1967a) eine Abhängigkeit der Tropfengröße vom Ort innerhalb eines Rührkessels, was auf verstärkten Tropfenbruch aufgrund der hohen lokalen Energiedissipationsraten in Rührernähe und vermehrte Koaleszenz in der Bulkphase zurückgeführt wurde. Im Gegensatz dazu konnten Ritter und Kraume (1999) in Rührkesseln verschiedener Größe mit einem Toluol/Wasser-System ( $\varphi = 0,05 - 0,5$ ) keine deutlichen lokalen Tropfengrößenunterschiede messen. Gleiches wird auch von Coulaloglou und Tavlarides (1976) für Paraffinöl-Chlorbenzen/Wasser ( $\varphi = 0,025 - 0,15$ ) und Nishikawa et al. (1987) für Bienenwachs/Wasser ( $\varphi = 0,005 - 0,36$ ) berichtet. Ritter (2002) erklärt diese Beobachtungen damit, dass sowohl die Bruch- als auch die Koaleszenzvorgänge bevorzugt im Rührernahbereich stattfinden.

Dass die Dispersphasenviskosität einen starken Einfluss auf die Tropfengrößenverteilung hat, konnten z. B. Calabrese et al. (1986) und Podgorska (2007) beobachten. Mit steigender Viskosität der dispersen Phase konnten sie eine Verbreiterung der TGV sowie unterschiedliche Koaleszenzmechanismen in

Abhängigkeit von der Tropfengröße feststellen, was zu einer zunehmenden Polydispersität des Systems führte (Vankova et al., 2007). Allerdings wurden diese Untersuchungen mit stark verdünnten Dispersionen  $(\varphi \le 0,05)$  durchgeführt, die allgemein bruchdominiert sind. Für solche verdünnten Dispersionen fanden Shiloh et al. (1973) ( $\varphi = 0,002 - 0,04$ ) eine direkte Proportionalität der Koaleszenzrate zu  $\varphi$ . Mit steigendem  $\varphi$  nimmt auch der mittlere Tropfendurchmesser zu. Als Grund dafür werden in der Literatur die Dämpfung der Turbulenz, die Zunahme von Koaleszenzvorgängen infolge einer ansteigenden Kollisionsfrequenz bzw. ein Zusammenspiel dieser beiden Mechanismen angegeben (Razzaghi und Shahraki, 2010). Dies wurde auch innerhalb vieler experimenteller Untersuchungen bestätigt (Wright und Ramkrishna, 1994; Ritter, 2002; Kraume et al., 2004).

Howarth (1967) war der Erste, der neben Dispersphasenanteil und Leistungseintrag den Einfluss von Salzzugabe auf die Koaleszenz in einem gerührten System Benzol+Tetrachlormethan/Wasser ( $\varphi = 0,1$ ) untersuchte. Die mittleren Tropfendurchmesser nahmen bei Zugabe von NaCl bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $(c_{Salz} = 10^{-2} - 10^{-1} \text{ mol/L})$  mit steigender Konzentration deutlich ab. Im selben Stoffsystem, allerdings mit  $\varphi = 0.05$ , untersuchten Tobin und Ramkrishna (1992) zudem gezielt die Auswirkung des pH-Werts auf die Koaleszenzraten. Sie variierten den pH-Wert zwischen 6 und 8 durch Zugabe von HCl bzw. NaOH, wobei beim jeweiligen pH-Wert die Ionenstärke mittels NaCl-Zugabe konstant gehalten wurde. Sie beobachteten eine Verringerung der stationären Tropfengrößen (= Koaleszenzhemmung) mit steigendem pH-Wert. Dafür machen sie eine Tropfenladung durch die bevorzugte Adsorption von OH an O/W-Grenzflächen verantwortlich. In transienten Sprungversuchen (schlagartige Verringerung der Rührerdrehfrequenz nach Erreichen eines stationären Zustands) untersuchten sie zudem das Koaleszenzverhalten ihres Systems bei verschiedenen Ionenstärken ( $10^{-4} - 10^{-1}$  mol/L). Allerdings geben sie für diese Versuche nicht den pH-Wert an. Nach anfänglicher Koaleszenzhemmung beobachteten sie mit zunehmender Ionenstärke eine deutliche Verbesserung der Koaleszenz, welche aber vor allem die größeren Tropfen betrifft, während die kleineren Tropfen meist unverändert bleiben. Gäbler (2007) und Kamp et al. (2012) fanden ebenfalls einen Einfluss von hohen pH-Werten auf die Koaleszenz in einem gerührten Toluol/Wasser-System ( $\varphi = 0, 1, I = 10^{-1} \text{ mol/L}$ ). Anders als bei Tobin und Ramkrishna blieb der Sauterdurchmesser zwischen pH-Werten von 3 bis 12 nahezu konstant. Erst bei einem pH-Wert von 13 trat eine drastische Verringerung der Tropfengrößen auf. Dass es zu unterschiedlichen Ergebnissen bei der Untersuchung des Koaleszenzverhaltens bei Ionenzugabe in gerührten Systemen kommen kann, wurde bereits von Ritter (2002) beobachtet. Während in einem Tetralin/Wasser-System eine Zunahme des Sauterdurchmessers für steigende NaCl-Ionenstärken  $(10^{-3} - 10^{-1} \text{ mol/L})$  gemessen wurde, zeigte sich bei Toluol/Wasser im selben Setup (DN300-Rührkessel,  $\varepsilon = \text{konst.}$ ) eine deutliche Abnahme der Sauterdurchmesser. Darüber hinaus konnte selbst die Zunahme des  $d_{32}$  mit steigender Ionenstärke bei Tetralin/Wasser in einem geometrisch ähnlichen DN150-Rührkessel nicht reproduziert werden. Dort blieb der d<sub>32</sub> im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert. In einer DN50-Kolonne mit perforierten Platten und je vier pulsierten, abwechselnd freien bzw. mit Pallringen gefüllten Kompartimenten untersuchten Kopriwa und Pfennig (2016) die Sauterdurchmesser über der Kolonnenhöhe mit dem Stoffsystem MIBK/Wasser. Im reinen System zeigte sich eine stetige Zunahme des Sauterdurchmessers über der Höhe von 1,5 auf ca. 3 mm während bei der Zugabe von 0,075 mol/L NaCl bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Tropfengröße nur unwesentlich auf jeweils ca. 2 mm zunimmt. Im Rahmen des hier vorliegenden Projektes wurde beim Projektpartner an der TU Kaiserslautern das Stoffsystem Toluol/Wasser in einer DN150- und einer DN32-Kolonne, beide vom Typ Kühni, mit jeweils fünf Kompartimenten untersucht. Es konnte in beiden Kolonnen die erwartete Abnahme des Sauterdurchmessers am Kolonnenkopf mit steigender Rührerdrehfrequenz gemessen werden (Simon, 2004). Allerdings zeigte sich keine eindeutige Änderung des Sauterdurchmessers bei Zugabe von NaCl in Ionenstärken von 10<sup>-3</sup> und 10<sup>-1</sup> mol/L (Details siehe Gebauer (2018)).

Auch wenn für einige Parameter qualitativ gleiche Aussagen für unterschiedliche Stoffsysteme erzielt wurden (z. B. Zunahme der Koaleszenz mit Erhöhung des Dispersphasenanteils), wird von vielen Autoren angemerkt, dass Erkenntnisse nicht einfach verallgemeinerbar sind (Wright und Ramkrishna, 1994). Dies wird auch bei den wenigen Untersuchungen zum Einfluss von Ionen und pH-Wert ersichtlich. Nicht nur unterscheiden sich die experimentellen Durchführungen, z. B. pH-Wert variabel mit konstanter *I* oder konstantem pH-Wert mit variabler *I*. Auch werden u. a. unterschiedliche Stoffsysteme (Phasen; Salze/Ionen; Qualitätsgrad), Messtechniken zur Tropfengrößenbestimmung (z. B. ex situ, in situ) und Setups (Geometrie, Rührertyp) eingesetzt. Die Problematik wird bereits beim Blick auf die erwähnten, konträren Ergebnisse von Ritter (2002) sehr gut deutlich. Diese Umstände und auch die Komplexität der Interaktionen der unterschiedlichen Parameter machen eine Vergleichbarkeit von Ergebnissen in der Literatur und darauf aufbauend allgemeine qualitative und quantitative Aussagen äußerst problematisch. Auch das übergeordnete Ziel einer möglichst vollständigen mathematischen Modellierung von Tropfengrößen bzw. Tropfengrößenverteilungen in Flüssig/flüssig-Systemen wird so zu einer äußerst großen Herausforderung.

Nichtsdestotrotz bzw. gerade deswegen sind experimentelle Untersuchungen bzw. eine breite Basis experimenteller Daten notwendig. Mit Bezug auf die Fragestellung des Einflusses von Ionen auf das Koaleszenzverhalten in Flüssig/flüssig-Systemen können systematische Untersuchungen mit unterschiedlichen Detail-/ Komplexitätsgraden ein Ansatzpunkt sein, wie auch schon die ausführlichen Arbeiten für Gas/Flüssigkeits-Systeme zeigen (Literaturstellen siehe Tabelle 2.1).

## 2.4 Motivation und Systematik dieser Arbeit

Aus der vorausgehenden Übersicht der experimentellen Untersuchungen zur Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Systemen wird deutlich, dass seit geraumer Zeit ein großes wissenschaftliches Interesse an einer grundlegenden Klärung des Einflusses unterschiedlicher Parameter bei Koaleszenzvorgängen existiert. Dabei ist in dieser Übersicht nur ein Bruchteil aller bisherigen Untersuchungen aufgeführt. Vor allem aber wird deutlich, dass nur wenige systematische Forschungsarbeiten bezüglich des Einflusses von Salzen bzw. Ionen auf die Koaleszenz existieren.

In der Kolloidchemie dagegen werden schon seit langem Anstrengungen unternommen, den Einfluss von grenzflächenaktiven Substanzen und Ionen auf die Interaktion von kolloidalen Partikeln eingehend zu untersuchen und theoretisch erklärbar zu machen. Ein Resultat dieser Forschungsarbeiten ist die bereits dargelegte DLVO-Theorie, mit deren Hilfe die Korrelation von repulsiven elektrostatischen Kräften infolge von Ionenanwesenheit im System und attraktiven atomaren/molekularen van-der-Waals-Kräften zwischen Partikeln beschrieben werden kann (Abschnitt 2.2.2). Da innerhalb dieser Theorie eine Reihe von vereinfachenden Annahmen getroffen wurde, konnte sie in vielen Untersuchungen keine befriedigende Erklärung der erzielten Ergebnisse liefern und wurde deshalb ständig verbessert und erweitert. Die wichtigste Limitierung der DLVO-Theorie ist sicherlich die eingeschränkte Gültigkeit, die nur bei einer Ionenstärke von  $I \le 5 \cdot 10^{-2}$  mol/L gegeben ist. Bei höheren Ionenstärken ist dann die Ionenart von Bedeutung, was allgemein als Hofmeister-Effekt bekannt ist und seinen Ursprung in der Pharmakologie hat (Abschnitt 2.2.3).

Mit Hilfe der DLVO-Theorie und des Hofmeister-Effekts wurde zunehmend versucht, auch elektrochemische Phänomene innerhalb von verfahrenstechnischen Anwendungen, in denen Partikelinteraktionen auftreten (fest/flüssig, flüssig/flüssig, flüssig/gasförmig und gasförmig/flüssig) zu erklären. Dies trifft vor allem auf Koaleszenzvorgänge zu, bei denen Prozesse an den Phasengrenzflächen und die Interaktion zwischen zwei Partikeln (und damit auch deren Phasengrenzen) von entscheidender Bedeutung sind.

Wie bereits eingangs erwähnt, sind der Einfluss von Salzen und ionenspezifischer Effekte bei der Koaleszenz von Blasen bereits länger Gegenstand der Forschung (u. a. Marrucci und Nicodemo, 1967; Sagert und Quinn, 1976; Deschenes et al., 1998; Craig, 2004; Henry und Craig, 2010; Firouzi et al., 2015), während dies in Flüssig/flüssig-Systemen bisher nur ansatzweise untersucht worden ist. Zudem gab es bisher keine systematischen Untersuchungen, bei denen versucht wurde, Verknüpfungen zwischen den unterschiedlichen Detail- und Komplexitätsebenen herzustellen. Meist beschränkten sich die Arbeiten auf eine Versuchsart (Einzeltropfen, Phasenseparation oder Rührkessel bzw. Kolonne), was nicht zuletzt auf den großen experimentellen Aufwand zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wurde innerhalb dieser Arbeit versucht, den experimentellen Aufwand auf zwei Forschungsgruppen aufzuteilen (TU Berlin, FG Verfahrenstechnik (TUB) und TU Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik (TUKL)), die beide bereits Erfahrungen im Bereich der Koaleszenzuntersuchung in Flüssig/flüssigSystemen besitzen und darüber hinaus auch unterschiedliche Messtechniken und verfahrenstechnische Apparate im Labormaßstab (Rührkessel bzw. Extraktionskolonne) zur Verfügung hatten. Die in der vorliegenden Arbeit verfolgte Methodik ist in Abbildung 2.16 schematisch dargestellt. Sie beschränkt sich auf die Untersuchungen zur Koaleszenz mit speziellem Fokus auf den Einfluss von Ionen. Ergebnisse zu bereits an beiden Lehrstühlen durchgeführten experimentellen Untersuchungen, die sich speziell mit Koaleszenzvorgängen befassen, können in Simon (2004), Eiswirth (2014), Gaitzsch (2014) und Kamp (2017) nachgelesen werden. Die Resultate der systematischen Analyse des Tropfenbruchs sind in Maaß (2011) und Nachtigall (2016) zu finden.



Abbildung 2.16: Methodisches Vorgehen in dieser Arbeit zur Untersuchung des Einflusses von Ionenzugabe auf die Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Systemen, nach Villwock et al. (2014b)

In dieser Arbeit wird die sogenannte Bottom-up-Methode verfolgt. Im ersten Schritt wird dazu die Komplexität eines Flüssig/flüssig-Systems auf Untersuchungen an zwei Einzeltropfen reduziert, um einzelne Einflussparameter – hier vorrangig Ionenart und -konzentration – möglichst isoliert voneinander analysieren zu können. Hier wurden systematische Reihenuntersuchungen zum Einfluss von Ionen auf die Koaleszenzeffizienz (synonym mit der Koaleszenzwahrscheinlichkeit) und die Koaleszenzzeit (beim Projektpartner TUKL) bei binärer Einzeltropfenkoaleszenz durchgeführt. Im Vorfeld sowie fortlaufend im Projekt wurde anhand standardisierter Absetzversuche das Absetzverhalten der untersuchten Stoffsysteme qualitativ sowie quantitativ in Form der Separationszeit erfasst. In diesen Experimenten liegen bereits ein polydisperses System und ein komplexes Zusammenspiel mehrerer Parameter vor. Während des Separationsprozesses treten sowohl Tropfensedimentation und -aufstieg als auch binäre Tropfen-Tropfen- und Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz auf. Beim Projektpartner wurden ergänzend Versuche in einem kontinuierlich betriebenen, vertikalen DN80-Settler durchgeführt, in denen die stationäre Höhe der Dispersionsschicht in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern untersucht wurde. Eine weitere Steigerung der Komplexität wird innerhalb der Rührkessel- bzw. Kolonnenversuche im Labormaßstab erzielt. Dort tritt neben den bereits genannten Vorgängen aufgrund der Turbulenz noch Tropfenbruch auf. Dieser überlagert die Koaleszenz und es stellt sich im Gleichgewicht je nach Größenordnung der Bruch- und Koaleszenzrate eine entsprechende Tropfengrößenverteilung ein. Mit Hilfe von Sprungversuchen (schlagartige Erniedrigung der Rührerdrehfrequenz) kann innerhalb der Rührkesselversuche anhand des transienten Koaleszenzverhaltens eine mögliche Beeinflussung der Koaleszenz durch Parametervariation eingehend analysiert werden. Beim Projektpartner wurden zeitgleich Versuche in einer DN32- und einer DN150-Kolonne (Typ Kühni) durchgeführt.

Eine Zusammenfassung der durchgeführten Untersuchungen, die dabei verwendeten Versuchsaufbauten und Messtechniken sowie die gewonnenen Messgrößen ist in Abbildung 2.17 aufgeführt. Die beim Projektpartner alternativ bzw. ergänzend durchgeführten Experimente sind ebenfalls dargestellt (in eckigen Klammern).

	System	Versuchsaufbau	Messtechnik	Messgröße/Ergebnis
		Rührkessel (DN150)	Endoskop (Auflicht)	Tropfengrößenverteilung
		Kühni-Kolonne (DN32, DN150)	Telezentrische Sonde (Durchlicht)	Tropfengrößenverteilung
		Absetzversuche (batch)	Digitalkamera	Absetzverhalten / Absetzzeit
etailgrad nplexizität	Dispersion	Absetzversuche (DN80, kontinuierlich)	Digitalkamera	Dispersionsschichthöhe
		Einzeltropfenmesszelle	Hochgeschwindigkeitskamera	Reihenuntersuchungen Koaleszenzeffizienz bzw wahrscheinlichkeit Kollisionsgeschwindigkeit
↓	Tropfen-Tropfen			DetailuntersuchungenKoaleszenzzeiten / Kontaktzeiten

In eckigen Klammern: Untersuchungen beim Projektpartner TU Kaiserslautern

Abbildung 2.17: Übersicht der durchgeführten Experimente, der eingesetzten Messtechnik und der erhaltenen Messgrößen, basierend auf Kamp et al. (2017)

Für die experimentellen Untersuchungen wurden insgesamt vier unterschiedliche Salze und eine Base verwendet. Dabei wurde als Kation stets Na<sup>+</sup> beibehalten und insgesamt wurden fünf unterschiedliche Anionen untersucht, da allgemein die ionenspezifische Wirkung durch die Anionen dominiert wird (Marcus, 2009). Gemäß der Hofmeisterreihe wurden zwei chaotrope (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>), zwei mittig stehende (Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>) und ein kosmotropes (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) Anion ausgewählt, um die unterschiedlichen Eigenschaften bzw. Wirkungen (siehe Abbildung 2.13, weitere Details in Abschnitt 2.2.3) untersuchen zu können. Neben den vier Salzen wurde mit Natriumhydroxid auch eine Base ausgewählt, um den ausgeprägten Einfluss eines höheren pH-Werts auf das Koaleszenzverhalten, wie er bereits von einigen Forschern beobachtet 46

wurde (z. B. Gäbler et al., 2006; Kamp und Kraume, 2015), zu analysieren. Neben ihrer Lage innerhalb der Hofmeisterreihe spielen die ausgewählten Salze/Base eine wichtige Rolle innerhalb industrieller Prozesse und Anwendungen. Während NaCl und NaOH zu den wichtigsten Basischemikalien weltweit zählen, werden NaSCN und NaClO<sub>4</sub> u. a. in der Metallextraktion und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Extraktion von Enzymen eingesetzt. Sie kommen in einer Vielzahl von industriellen Anwendungen vor und können somit auch Koaleszenzprozesse innerhalb dieser Anwendungen beeinflussen.

Wie aus Abbildung 2.16 ersichtlich, ist das übergeordnete Ziel von experimentellen Untersuchungen Tropfengrößenverteilungen mittels mathematischer Modelle verlässlich vorhersagen zu können. Es existieren in der Literatur zwar Ansätze elektrostatische Wechselwirkungen in die Modellierung zu implementieren (Tobin und Ramkrishna, 1999; Kamp und Kraume, 2015; Podgórska und Marchisio, 2016), allerdings wird in keinem der Modelle die Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Ionenstärke und der Ionenart beschrieben. Vor allem ionenspezifische Effekte bzw. die ionenartabhängige Beeinflussung der Koaleszenz sind in keinem der Modelle berücksichtigt. Im Rahmen dieser Arbeit wird somit die experimentelle Basis für eine weiterführende Modellierung geschaffen. Durch die Analyse von wichtigen Stoffgrößen in Abhängigkeit von der Ionenzugabe (z. B. Viskosität, Grenzflächenspannung oder Zetapotential), aber auch von spezifischen Ioneneigenschaften (z. B. Aktivitätskoeffizienten, Ionenradien) werden mögliche Korrelationen mit der experimentell gewonnenen Koaleszenzeffizienz überprüft.
# **3** Material und Methoden

Wie im vorangegangenen Kapitel dargestellt, beinhaltet die Methodik des Projektes mehrere einzelne experimentelle Untersuchungen, die sich im Grad ihrer Komplexität und ihres Umfangs unterscheiden. Die eingesetzten Versuchsaufbauten werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben. Außerdem werden die Auswertung der gewonnenen Daten erläutert und die eingesetzten Stoffsysteme bzw. deren Stoffeigenschaften dargestellt.

# 3.1 Verwendete Stoffsysteme und deren Stoffgrößen

#### 3.1.1 Reinstoffe

Die Motivation der Arbeit entstand unter anderem aus der Bedeutung von Koaleszenzvorgängen für Extraktionsprozesse, wo z. B. die Flüssigphasen nach dem eigentlichen Extraktionsschritt wieder separiert werden müssen. Für Laboruntersuchungen und Prozessauslegungen existieren von der EFCE empfohlene Standardtestsysteme, die sich hauptsächlich in der physikalischen Eigenschaft Grenzflächenspannung unterscheiden (Misek et al., 1985).

Innerhalb dieser Arbeit wurden zwei Stoffsysteme verwendet. Bei einem handelt es sich um eines der erwähnten Standardtestsysteme für die Extraktion Toluol/Wasser (T/W, ohne die Übergangskomponente Aceton) sowie um das zweite System Heptan/Wasser (H/W), welches eine höhere Grenzflächenspannung aufweist. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Reinstoffe sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Stoffeigenschaft	Wasser	Toluol	Heptan
Dichte $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	997,2	866,8	679,5
Viskosität $\eta$ (10 <sup>-3</sup> Pa s)	0,884	0,541	0,420
Grenzflächenspannung $\gamma$ (10 <sup>-3</sup> N/m)		34,6	49,5
relative Permittivität $\varepsilon_r$ (F/m) (Wohlfarth, 2015)	79	2,4	1,9
Brechungsindex <i>n</i> (bei 635nm) (-), (Wohlfarth et al., 2008)	1,333	1,496	1,386

Tabelle 3.1: Stoffeigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Reinstoffe bei 25°C; die Grenzflächenspannung bezieht sich auf das jeweilige Zweistoffsystem aus Lösungsmittel und Wasser

Koaleszenzvorgänge sind stark von der Reinheit der eingesetzten Stoffe abhängig. Bereits kleine Mengen an Verunreinigungen (vor allem grenzflächenaktive Substanzen) können einen entscheidenden Einfluss auf die experimentellen Ergebnisse haben (u. a. Soika und Pfennig, 2005; Simon, 2004; Wegener et al., 2009). Aus diesem Grund wurden nur Chemikalien in Analysequalität verwendet. Darüber hinaus hat auch die Wasserqualität einen Einfluss auf die Koaleszenzneigung eines Systems (Soika und Pfennig, 2005; Wegener, 2009). Da speziell der Einfluss von Ionen untersucht wurde, wurde in allen Untersuchungen Reinstwasser (Werner EASYpure UV bzw. ELGA Purelab flex 2) verwendet (Typ I, nach DIN ISO 3696:1987), welches einen spezifischen Leitwiderstand von 18,3 M $\Omega$  cm aufwies (entspricht einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von  $\kappa = 0,055 \,\mu$ S/cm). Toluol bzw. Heptan und Wasser sind nur schwer ineinander löslich (Löslichkeiten bei 25°C: Toluol in Wasser 0,571 g/L, Heptan in Wasser 0,0034 g/L; Wasser in Toluol 0,47 g/L, Wasser in Heptan 0,056 g/L (alle Werte aus Polak und Lu (1973)). Auch wenn die gegenseitigen Löslichkeiten äußerst gering sind und die Zugabe von Salzen/Ionen die Löslichkeit noch weiter herabsetzt (Poulson et al., 1999), wurden die beiden Phasen vor jedem Versuch gegeneinander gesättigt (speziell bei den Einzeltropfenexperimenten).

Die in den Experimenten verwendeten Ionen/Salze lagen ebenfalls in Analysequalität vor. Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. In dieser Arbeit wurde ein Ionenstärkebereich zwischen 10<sup>-5</sup> und 1,0 mol/L untersucht. Die Ionenstärke ist nach Gleichung 2.7 definiert. Danach entspricht die Ionenstärke für alle monovalenten Salze und NaOH der Stoffmengenkonzentration. Einzig für das divalente Natriumsulfat ist die Ionenstärke gleich der dreifachen Konzentration. Da die Ionenstärke eine zentrale Rolle u. a. in der Debye-Hückel- und der DLVO-Theorie spielt (siehe Kapitel 2.2), wurde diese auch in den Experimenten dieser Arbeit verwendet. Das bedeutet, dass von Natriumsulfat immer nur ein Drittel der Stoffmengenkonzentration eingesetzt wurde, um dieselbe Ionenstärke wie bei den anderen Salzen bzw. NaOH zu erhalten.

Kation	Anion	Molare Masse $\widetilde{M}$ (g/mol)	Reinheit (%)	Hersteller	Nummer
	SO4 <sup>2-</sup>	142,04	> 99,0	Merck	1.06649.0500
(	Cl-	58,44	> 99,5	Merck	1.06404.0500
	ClO <sub>4</sub> -	140,46	> 99,0	Merck	1.06564.0500
$Na^+$	SCN <sup>-</sup>	81,07	> 98,0	Sigma-Aldrich	S7757-250G
	OH-	39,997	> 99,5	Merck	Titrisol 1.09956.0001 (1 M) bzw. 1.09959.0001 (0,1 M)

Tabelle 3.2: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Salze/Ionen

#### 3.1.2 Einfluss der Ionenzugabe auf die Stoffgrößen

Koaleszenzvorgänge werden von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst. Dazu zählen auch die physikalischen Stoffeigenschaften. Um zu überprüfen, ob die Ionenzugabe einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Stoffsysteme hat und damit ein Rückschluss auf die hier gewonnenen Ergebnisse in den Koaleszenzuntersuchungen gezogen werden kann, wurden einige wichtige Stoffgrößen vermessen. In diesem Abschnitt werden zunächst nur die gewonnenen Messdaten dargestellt und mit Literaturdaten verglichen. Eine mögliche Korrelation mit den Ergebnissen aus den Koaleszenzversuchen wird in Kapitel 4 diskutiert.

#### Viskosität/Dichte

Wie in Abschnitt 2.1.2 erläutert, haben die Viskositäten der beiden Phasen bzw. das Viskositätsverhältnis  $\eta^* = \eta_d/\eta_k$  einen Einfluss auf den Koaleszenzvorgang, da mit steigendem  $\eta^*$  die Drainagezeit zunimmt und die Fluiddynamik, speziell die internen Zirkulationsströmungen im Tropfen durch Verminderung der Mobilität der Phasengrenze, beeinflusst wird. Auch die Dichten bzw. das Dichteverhältnis hat einen, wenn auch geringeren Einfluss auf die Fluiddynamik.

Die in dieser Arbeit untersuchten Ionen waren in der organischen Phase bzw. in den verwendeten unpolaren Lösungsmitteln quasi nicht löslich. Somit war auch kein Einfluss der Ionen auf die Viskosität bzw. Dichte der organischen Phase zu erwarten, weshalb nur die Viskositäten und Dichten für die wässrige Phase in Abhängigkeit von Ionenart und Konzentration bestimmt wurden. Die kinematischen Viskositäten wurden in einem Kapillarviskosimeter (iVisc LMV 830, Lauda GmbH) mit einer Ubbelohde-Kapillare (SI Analytics) gemessen. Bei einem Ubbelohde-Viskosimeter wird die Zeit gemessen, die ein bestimmtes Volumen einer Flüssigkeit benötigt, um unter dem Einfluss der Gravitationskraft die Kapillare zu passieren. Aus der Zeit und einer Gerätekonstante kann die kinematische Viskosität der Flüssigkeit bestimmt werden. Die Dichten der wässrigen Lösungen und der reinen Lösungsmittel wurden mit einem Biegeschwinger (DSA 5000 M, Anton Paar GmbH) gemessen. Das Prinzip der Dichtemessung beruht auf der Bestimmung der Eigenfrequenz des U-Rohr-Schwingers, der ein konstantes Volumen besitzt. Die Eigenfrequenz ist abhängig von der Dichte des eingefüllten Mediums, sodass diese direkt aus der ermittelten Eigenfrequenz bestimmt werden kann. Mit dem Gerät konnte auch gleichzeitig die Schallgeschwindigkeit in den Fluiden untersucht werden.

Die ermittelten Viskositäts- und Dichteverhältnisse für die beiden untersuchten Systeme in Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art sind in den Abbildungen 3.1 und 3.2 dargestellt. Die Viskositäten und Dichten der Reinstoffe können Tabelle 3.1 entnommen werden.





Abbildung 3.1: Viskositätsverhältnis  $\eta^*$  in Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art für Toluol/Wasser und Heptan/Wasser

Abbildung 3.2: Dichteverhältnis  $\rho^*$  in Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art für Toluol/Wasser und Heptan/Wasser

Es ist ersichtlich, dass sich das Viskositätsverhältnis bis auf die einmolaren Lösungen im gesamten untersuchten Ionenstärkebereich nicht signifikant gegenüber dem Reinsystem ändert. Die Abnahme des Viskositätsverhältnisses bei einer Ionenstärke von 1 mol/L war auf die Zunahme der Dichte der wässrigen Phase durch die Salzzugabe zurückzuführen, was auch aus dem Verlauf der Dichteverhältnisse in Abbildung 3.2 ersichtlich ist.

In Anbetracht der beiden Grenzfälle für  $\eta^* \rightarrow 0$  (kugelförmige Blasen, frei bewegliche Grenzfläche) und  $\eta^* \rightarrow \infty$  (kugelförmige Partikel, starre Grenzfläche) ist festzustellen, dass für beide Systeme kleine Viskositätsverhältnisse vorlagen und – zumindest was die Größenordnung dieses Stoffwertes angeht – von einer frei beweglichen Grenzfläche auch bei Ionenzugabe ausgegangen werden konnte. Gleiches gilt für die Untersuchungen, in denen das System Toluol/Wasser invertiert wurde, d. h. Toluol die kontinuierliche und Wasser die disperse Phase war. Hier lag das Viskositätsverhältnis zwischen  $\eta^* = 1, 6 - 1, 9$  und das Dichteverhältnis zwischen  $\rho^* = 1, 15 - 1, 25$ . Ein Einfluss der Ionenzugabe durch Änderung der Dichten bzw. Viskositäten der Flüssigphasen auf die Koaleszenz war somit nicht zu erwarten.

Die Viskosität der Dispersion innerhalb der Rührkesselversuche ist zusätzlich abhängig vom Dispersphasenanteil und lässt sich berechnen nach (Vermeulen et al., 1955):

$$\eta_{disp} = \frac{\eta_k}{1 - \varphi} \left( 1 + 1.5 \cdot \frac{\varphi \cdot \eta_d}{\eta_d + \eta_k} \right) \tag{3.1}$$

Die nach Gleichung 3.1 berechneten Viskositäten der untersuchten Dispersionen sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Die Messwertbereiche für Toluol/Wasser und Heptan/Wasser resultieren aus der ionenspezifischen Viskositätszunahme der kontinuierlichen, wässrigen Phase. Aufgrund der mangelnden Löslichkeit der Ionen in Toluol, tritt dies im System Wasser/Toluol nicht auf.

Stoffsystem		Ţ	Viskosität $\eta_{disp}$ (10 <sup>-3</sup> I	Pas)
	Dispersphasenanteil $\varphi$	0,05	0,1	0,2
Toluol/Wasser		0,96 - 1,09	1,04 - 1,06	1,23 – 1,28
Wasser/Toluol		0,59	0,66	0,81
Heptan/Wasser		0,95 - 1,09	1,03 – 1,18	1,21 – 1,38

Tabelle 3.3: Effektive Viskositäten der untersuchten Dispersionen in Abhängigkeit vom Dispersphasenanteil

Zwar wird aus den Werten in Tabelle 3.3 ersichtlich, dass die Viskosität der Dispersionen wie erwartet mit steigendem Dispersionsphasenanteil zunahm, allerdings lag bei allen Systemen immer noch eine äußerst niedrige Viskosität vor, sodass ein Einfluss dieser Stoffgröße innerhalb der Versuche nicht zu erwarten war.

#### Grenzflächenspannung

Eine der wichtigsten Stoffgrößen bei Koaleszenzvorgängen ist die Grenzflächenspannung. Durch sie werden sowohl das Filmdrainage- und Filmprofilverhalten als auch die Deformierbarkeit der Partikel direkt beeinflusst. Während der Einfluss von Salzen/Ionen auf die Oberflächenspannung in Gas/Flüssigkeits-Systemen von einer Vielzahl von Autoren untersucht wurde, sind Veröffentlichungen zur Grenzflächenspannung bei Ionenzugabe in Flüssig/flüssig-Systemen selten. Außerdem wurden viele Messungen in Systemen mit gleichzeitiger Tensidzugabe und nur für einige wenige Ionenarten und in engen Konzentrationsbereichen durchgeführt. Daneben existieren mehrere Veröffentlichungen, die den Einfluss von Ionen auf die Grenzflächenspannung ausschließlich berechnen (z. B. dos Santos und Levin, 2012, 2013; Wang und Anderko, 2013).

Die Grenzflächenspannung der hier eingesetzten Systeme in Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art wurde mit einem OCA 20 (DataPhysics GmbH) nach der Pendant Drop Methode bestimmt. Dabei wird die Kontur eines hängenden Tropfens analysiert und mit Hilfe der Young-Laplace-Gleichung in eine Grenzflächenspannung umgerechnet. Zunächst wurde getestet, ob es – ähnlich wie bei Tensiden – eine zeitliche Änderung der Grenzflächenspannung durch Anlagerungsvorgänge der Ionen an der Phasengrenzfläche gibt, was allerdings bei keiner der untersuchten Ionenstärken bzw. -art der Fall war. Für jeden Datenpunkt wurden mindestens 10 Einzeltropfen vermessen. Alle Messungen wurden bei 25°C durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Abbildungen 3.3 und 3.4 dargestellt. Eine Grenzflächenspannungsmessung von Toluol in einmolarer NaOH-Lösung war nicht möglich, da kein stabiler Tropfen erzeugt werden konnte. Für Heptan wurde die Grenzflächenspannung nur für  $I \ge 10^{-1}$  mol/L vermessen, da bei Toluol/Wasser in kleinen Ionenstärkebereichen keine signifikante Änderung gemessen wurde.





Abbildung 3.3: Grenzflächenspannung des Systems Toluol/Wasser in Abhängigkeit von Ionenstärke und -art

Abbildung 3.4: Grenzflächenspannung des Systems Heptan/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenart für zwei Ionenstärken

Für die Systeme ohne Ionenzugabe wurden Grenzflächenspannungen von  $\gamma_{T/W} = 34,6$  mN/m für Toluol/Wasser und  $\gamma_{H/W} = 49,5$  mN/m für Heptan/Wasser gemessen, was gut mit Literaturwerten übereinstimmt. Mit Ausnahme von Toluol in NaOH-Lösung mit  $I > 10^{-3}$  mol/L konnte für keines der beiden Systeme eine größere Änderung als  $(\gamma_{ion} - \gamma_{rein}) = \pm 2 \text{ mN/m}$  im untersuchten Ionenstärkebereich gemessen werden. In der Literatur wird eine maximale Änderung der Grenzflächenspannung für das kosmotrope NaCl von 1,5 - 1,7 mN/(m·mol) und für das stark kosmotrope Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 2,2 -2,7 mN/(m·mol) in Dodecan/Wasser bzw. Heptan/Wasser angegeben (Aveyard und Saleem, 1976; Lima et al., 2013). Diese Zunahme konnte, wenn auch nicht so stark ausgeprägt, in den hier durchgeführten Messungen nachvollzogen werden. Für den Einfluss von chaotropen Ionen (hier: ClO4<sup>-</sup> und SCN<sup>-</sup>) auf die Grenzflächenspannung in O/W-Systemen sind nur sehr wenige Literatur-Messdaten vorhanden. Einzig Evans (1937) bestimmte die Grenzflächenspannung für Hexan/Wasser bei einer Zugabe von KSCN bis zu einer Ionenstärke von I = 0,2 mol/L, wobei er eine leichte Abnahme mit steigender Ionenstärke feststellte. Diese leichte Abnahme der Grenzflächenspannung bei Zugabe von chaotropen Salzen konnte auch hier gemessen werden. Die Zunahme bzw. Abnahme der Grenzflächenspannung bei Zugabe von kosmotropen bzw. chaotropen Ionen steht dabei im Einklang mit der Hofmeisterreihe (siehe Abschnitt 2.2.3, Abbildung 2.13).

Der Effekt einer pH-Werterhöhung (hier durch Zugabe von NaOH) auf die Grenzflächenspannung erwies sich als abhängig vom Lösungsmittel. Während bei Toluol/Wasser eine signifikante Abnahme mit steigendem pH-Wert messbar war, nahm die Grenzflächenspannung bei Heptan/Wasser bei I = 1 mol/Lsogar leicht zu. Ähnliches wird auch in der Literatur berichtet. So wurde von Evans (1937) eine leichte Zunahme der Grenzflächenspannung bei Zugabe von 0,7 mol/L NaOH (pH-Wert  $\approx$  13,8) im System Hexan/Wasser gemessen. Hexan (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) ist ein kettenförmiger Kohlenwasserstoff und steht einen Platz vor Heptan (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) in der homologen Reihe der Alkane. Toluol ist im Gegensatz dazu ein cyclischer Kohlenwasserstoff. Die auch hier gemessene Abnahme der Grenzflächenspannung von Toluol/Wasser bei hohen pH-Werten wurde ebenfalls von Kamp et al. (2012) gemessen.

#### Zetapotential

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 ausgeführt, ist das tatsächliche Oberflächenpotential messtechnisch nicht erfassbar. Eine indirekte Möglichkeit zur Annäherung des Oberflächenpotentials ist die Messung des Zetapotentials. Es ist ein Maß für die Stabilität einer Dispersion/Emulsion und damit für die Koaleszenzhemmung (Rambhau, 1978).

Innerhalb des Projektes wurde das Zetapotential für das System Toluol/Wasser beim Projektpartner an der TU Kaiserslautern in Abhängigkeit von der Ionenart und -stärke vermessen. Da das System Heptan/Wasser erst gegen Ende des Projektes für experimentelle Untersuchungen eingesetzt wurde, liegen dafür keine Messwerte zum Zetapotential vor. Es wurde ein Zetasizer Nano Z (Malvern Instruments) verwendet, dessen Messprinzip auf der elektrophoretischen Lichtstreuung beruht. Diese ist eine etablierte und weit verbreitete Messtechnik zur Erfassung des Zetapotentials (Delgado et al., 2007). Nähere Einzelheiten zur experimentellen Durchführung der Zetapotentialmessungen sind in Gebauer (2018) nachzulesen. Die Ergebnisse der Messungen für das System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Zusätzlich zur Ionenstärke ist für NaOH noch der korrespondierende pH-Wert als zweite Abszisse angegeben.



Abbildung 3.5: Gemessene Zetapotentiale für das System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von Ionenart und -stärke, Messdaten aus Gebauer (2018)

Die starke negative Zunahme des Zetapotentials bei steigendem pH-Wert (aber konstanter Ionenstärke) wurde von mehreren Autoren in unterschiedlichen Öl/Wasser-Systemen gemessen (z. B. Marinova et al., 1996; Kamp und Kraume, 2015). Die Erklärung, warum eine starke Zunahme des Zetapotentials bei der Anwesenheit von OH<sup>-</sup>-Ionen gemessen wird, wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Während einige Autoren die Zunahme auf eine bevorzugte Adsorption der OH<sup>-</sup>-Ionen an der Phasengrenzfläche

von Öltropfen in Wasser zurückführen (z. B. Beattie und Djerdjev, 2004; Creux et al., 2009), wird von anderen die Reaktion der Hydroxidionen mit Fettsäureresten (Spurenverunreinigungen) (Roger und Cabane, 2012a,b) oder Ladungstransfer zwischen Wassermolekülen (Vácha et al., 2011) als mögliche Ursache der Änderung des Oberflächenpotentials postuliert.

Der Verlauf des Zetapotentials für alle anderen Ionenarten entspricht qualitativ dem von Marinova et al. (1996) in einem Xylol/Wasser-System (pH-Wert = 6) für unterschiedliche NaCl-Konzentrationen gemessenen. Während im Gegensatz dazu von Stevens et al. (1990) ein negativ zunehmendes Zetapotential mit steigender NaCl-Konzentration für drei organische Lösungsmittel gemessen wurde, zeigten auch Beattie et al. (2005) und Franks et al. (2005) für eine Hexadecan/Wasser-Emulsion mit unterschiedlichen An- und Kationen, dass das Zetapotential bei geringen Konzentrationen/Ionenstärken (dort  $I \le 10^{-2}$  mol/L) und konstantem pH-Wert unabhängig von der Ionenart ist. Dies wurde durch die hier gezeigten Messungen bestätigt und war im untersuchten System Toluol/Wasser auch für höhere Ionenstärken nachweisbar. Zudem war auch die durch die DLVO-Theorie vorhergesagte Komprimierung der elektrochemischen Doppelschicht erkennbar, da sich das Zetapotential für alle Ionen (bis auf NaOH) dem isoelektrischen Punkt nähert.

Zur Veranschaulichung wurden im Folgenden die an den organischen Tropfen auftretenden Kräfte mit Hilfe der DLVO-Theorie berechnet und grafisch dargestellt. Zur Berechnung wurde ein Äquivalenttropfendurchmesser deg von 300 µm als ein mittlerer Sauterdurchmesser aus den Rührkesselversuchen (bei  $n = 550 \text{ min}^{-1}$ ) verwendet. Das Oberflächenpotential  $\psi_s$  ist abhängig von der Ionenstärke und wurde aus Israelachvili (2011) übernommen. Vereinfachend wurde angenommen, dass die Oberflächenladungsdichte im betrachteten Ionenstärkebereich konstant ist. Die Berechnungsgleichungen für die repulsive elektrostatische Kraft  $F_{el}$  (Gleichung 2.14), die attraktive van-der-Waals-Kraft  $F_{vdW}$  (Gleichung 2.13) und die resultierende Gesamtkraft  $F_{DLVO}$  (Gleichung 2.12) wurden bereits in Abschnitt 2.2.2 vorgestellt. Die für die Berechnung der van-der-Waals-Kraft notwendigen Hamaker-Konstanten  $A_{1,2,1}$  wurden nach Rosenholm (2010) berechnet und ergeben sich für das System Toluol/Wasser zu  $A_{T,W,T} = 7,04 \cdot 10^{-21} J$  und für das System Heptan/Wasser zu  $A_{H,W,H} = 2,02 \cdot 10^{-21} J$ . Die Gleichung 2.14 ist nur für symmetrische Elektrolyte gültig, wie sie mit Ausnahme von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:2 Elektrolyt) in dieser Arbeit verwendet wurden. Die berechneten resultierenden Kräfte in Abhängigkeit vom Tropfenabstand bei den in dieser Arbeit verwendeten Ionenstärken für die beiden Systeme sind in den Abbildungen 3.6 und 3.7 dargestellt. Ergänzend sind die zugehörigen Debye-Längen aufgetragen. Eine analoge Berechnung für Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> war nicht möglich, da eine vergleichbare einfache Gleichung für 1:2 Elektrolyte zur Berechnung der elektrostatischen Kraft nicht existiert (Israelachvili, 2011).





Abbildung 3.6: Resultierende Kräfte nach der DLVO-Theorie mit zugehöriger Debye-Länge vs. Abstand von zwei Toluoltropfen ( $d_P = 300 \,\mu\text{m}$ ) für unterschiedliche Ionenstärken (1:1 Elektrolyt)

Abbildung 3.7: Resultierende Kräfte nach der DLVO-Theorie mit zugehöriger Debye-Länge vs. Abstand von zwei Heptantropfen ( $d_P = 300 \ \mu m$ ) für unterschiedliche Ionenstärken (1:1 Elektrolyt)

Die Unterschiede zwischen den beiden Systemen resultieren aus den unterschiedlichen Hamaker-Konstanten. Wie aus Gleichung 2.13 ersichtlich ist, hängt die van-der-Waals-Kraft bei konstantem Tropfendurchmesser neben dem Tropfenabstand nur von der stoffsystemspezifischen Hamaker-Konstanten ab. Diese ist für Heptan/Wasser kleiner, das heißt, dass auch die van-der-Waals-Kräfte im Vergleich zu Toluol/Wasser kleiner sind. Die elektrostatischen Kräfte sind für beide Systeme gleich, da Gleichung 2.14 keine Variable enthält, die für beide Stoffsysteme verschieden ist. Die Auftriebskraft für einen 300 µm-Tropfen liegt bei 0,14 µN, das heißt, die berechneten Kräfte besitzen die richtige Größenordnung. Aus den Abbildungen wird deutlich, dass die Kräfte zwischen den Tropfen mit steigender Ionenstärke zunehmend repulsiv werden, also Koaleszenz gehemmt wird. Bei  $I = 10^{-1}$  mol/L erreicht die repulsive Kraft den Maximalwert und sinkt anschließend stark ab. Die Komprimierung der elektrochemischen Doppelschicht ist ebenfalls gut aus den Abbildungen ersichtlich. Natürlich muss beachtet werden, dass, wie bereits erläutert, die DLVO-Theorie nur bis ca. 5·10<sup>-2</sup> mol/L Gültigkeit besitzt und bei höheren Ionenstärken zunehmend ionenspezifische Effekte an Bedeutung gewinnen. Dennoch ist im Hinblick auf die experimentellen Untersuchungen interessant, ob es eine Übereinstimmung zwischen den berechneten Kräften in Abhängigkeit von der Ionenstärke und dem beobachteten Koaleszenzverhalten gibt, wie es z. B. von Pfennig und Schwerin (1998) in Phasenseparationsversuchen beobachtet wurde (siehe Kapitel 2.3).

# 3.2 Experimentelle Aufbauten

## 3.2.1 Einzeltropfenmesszelle

Für die Untersuchungen der binären Einzeltropfenkoaleszenz wurde die in Kamp und Kraume (2014) vorgestellte Testzelle weiterentwickelt und in zweifacher Ausführung gefertigt. Ein Exemplar wurde beim Projektpartner an der TU Kaiserslautern eingesetzt, wo parallel zu den Reihenuntersuchungen zur Koaleszenzeffizienz/-wahrscheinlichkeit an der TU Berlin Detailuntersuchungen zu Kontakt- und Koaleszenzzeiten durchgeführt wurden. Durch die Fertigung von zwei baugleichen Testzellen an einem Standort sollte die Verwendung identischer Aufbauten und damit möglichst identischer Versuchsbedingungen gewährleistet werden. Die schematische Darstellung der Testzelle ist Abbildung 3.8 zu entnehmen. In Abbildung 3.9 und Abbildung 3.10 sind zusätzlich die Fließbilder der Gesamtanlage dargestellt, sowohl für die Konfiguration mit Toluol bzw. Heptan als disperse Phase als auch für die Untersuchungen zur Phasenumkehr mit Wasser als disperser Phase. Die Spezifikationen der Anlagenkomponenten sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Da sowohl die Reinstoffe als auch teilweise die Lösungen mit Ionen (z. B. NaOH-Lösung mit  $I = 10^{-1}$  mol/L, entspricht pH-Wert 13) korrosiv wirken, wurde die Testzelle vollständig aus beständigen Materialien (Edelstahl, Quarzglas, PTFE) gefertigt. Auch alle anderen verwendeten Teile (Kanülen, Schläuche, Verschraubungen, Fittings etc.) bestanden aus korrosionsbeständigen Materialien.





Zusätzlich wurden alle Teile der Testzelle nach einer festgelegten Reinigungsprozedur jeweils vor und nach der Benutzung gründlich mit entionisiertem und Reinstwasser gereinigt.

Die Testzelle hatte die Abmaße 205 x 120 x 60 mm (Höhe x Breite x Tiefe) und ein maximales Füllvolumen von ca. 675 mL. Die Temperatur in der Testzelle konnte über ein Thermostat mittels geführter Temperierleitungen und der Regelung über das automatisierte LabVIEW-Programm (in Kombination mit dem Pt100-Thermometer, siehe Abbildung 3.9) bei allen Versuchen konstant gehalten werden. Sie lag bei allen Untersuchungen bei 25°C ( $\pm$  0,5°C).

In der Testzelle befanden sich zwei sich gegenüberliegende Edelstahlkanülen, deren Innendurchmesser abhängig von der untersuchten Tropfengröße und dem untersuchten Stoffsystem zwischen 0,2 mm und 0,6 mm lagen. Mit Hilfe der hochpräzisen Spritzenpumpen konnten sowohl an der oberen als auch an der unteren Kanüle reproduzierbare Tropfengrößen zwischen 1,0 mm und 3,0 mm Durchmesser erzeugt werden. Während die untere Kanüle lediglich in vertikaler Richtung positionierbar war, konnte die obere Kanüle in alle drei Raumrichtungen bewegt werden. Dadurch war sowohl eine gezielte Einstellung der Kollisionsgeschwindigkeit als auch der Kollisionswinkel der beiden Tropfen realisierbar. Obwohl der Kollisionswinkel statistisch keinen signifikanten Einfluss auf die Koaleszenzeffizienz hat (Kamp und Kraume (2014)), wurde dennoch versucht bei allen Versuchen möglichst zentrale Kollisionen (Kollisionswinkel =  $0^{\circ}$ ) zu realisieren. In der Testzelle ließen sich Kanülenabstände von bis zu 100 mm und damit auch Kollisionsgeschwindigkeiten, die für alle untersuchten Tropfengrößen in beiden Stoffsystemen der stationären Endaufstiegsgeschwindigkeit entsprechen, einstellen. In Versuchen mit dem System Toluol/Wasser (Toluol = disperse Phase) zeigte sich allerdings ein signifikanter Einfluss der Kollisionsgeschwindigkeit auf die Koaleszenzeffizienz. Oberhalb einer bestimmten Kollisionsgeschwindigkeit (und damit auch eines bestimmten Kanülenabstandes) konnte keinerlei Koaleszenz mehr registriert werden (Kamp und Kraume, 2016; siehe auch Abschnitt 4.2.2). Ausgehend von diesen Ergebnissen lagen die Aufstiegs-/Fallwege bei allen Experimenten (= Kanülenabstand abzüglich der beiden Tropfendurchmesser) zwischen 0,2 und 1,0 mm (abhängig vom Stoffsystem). Einzig für die Untersuchungen des phaseninvertierten Reinsystems Wasser/Toluol (W/T) wurden Fallwege von bis zu 6 mm untersucht, um dort ebenfalls den Einfluss der Kollisionsgeschwindigkeit auf die Koaleszenzeffizienz zu untersuchen (siehe dazu ebenfalls Abschnitt 4.2.2).



Abbildung 3.9: RI-Fließbild der Gesamtanlage für die Untersuchung der Koaleszenz von organischen Einzeltropfen in einer wässrigen Phase ( $\rho_d < \rho_k$ ) (Kamp und Kraume (2014), mit Genehmigung von Elsevier)



Abbildung 3.10: RI-Fließbild der Gesamtanlage für die Untersuchung der Koaleszenz von wässrigen Einzeltropfen in einer organischen Phase ( $\rho_d > \rho_k$ ), basierend auf Kamp und Kraume (2014)

Nr.	Anlagenkomponente	Bezeichnung / Spezifikationen	Hersteller
(1)	Spritzenpumpen	Multilab PSD/3 Spritzen: 50 μL TLLX / 125 μL TLLX	Hamilton Co.
(2)	Schlauchpumpe	401U	Watson-Marlow
(3)	PTFE T-Stück	-	Bohlender GmbH
(4)	Kanülen	Edelstahl / Borosilicatglas	Robert Helwig GmbH/ Hilgenberg GmbH
(5)	High Speed Kamera	CL600x2 FULL-M-XM (max. 500 fps bei 1280x1024 Px)	Optronis GmbH
(5)	Objektiv	FL-BC2518-VG Brennweite 25mm, Blende 1,8	RICOH
(6)	LED-Beleuchtung	TH-100/100-RD (635 nm)	CCS Inc.
(7)	Blitzsteuerung	LFC 602	Gardasoft Vision Ltd.
(8)	Framegrabber	MicroEnable IV AD4-CL mit TTL-Trigger- modul (optisch entkoppelt)	SiliconSoftware GmbH
(9)	Pt100 Thermometer	GMH 3710	GHM Messtechnik GmbH
(10)	Thermostat	AP20R-30	PolyScience

Tabelle 3.4: Komponenten der Einzeltropfenmesszelle mit Spezifikationen und Herstellerangabe

Das Prinzip der Testzelle war die Beobachtung der Kollision eines fixierten mit einem sich bewegenden Tropfen mittels Hochgeschwindigkeitskamera. Zur Erzeugung des aufsteigenden bzw. fallenden Tropfens wurde ein definiertes Volumen an disperser Phase durch ein T-Stück gepumpt und anschließend kontinuierliche Phase, ebenfalls durch das T-Stück, nachgepumpt bis der Tropfen an der Kanülenspitze generiert war. Die Tropfenablösung erfolgte durch ein kurzes Nachpumpen von kontinuierlicher Phase. Der abgelöste Tropfen beschleunigte, stieg/fiel über den vorgegebenen Aufstiegs-/Fallweg und kollidierte mit dem fixierten Tropfen. Dieses Kollisionsereignis wurde durch eine getriggerte Hochgeschwindigkeitskamera, die mit einer LED-Hintergrundbeleuchtung synchronisiert war, aufgenommen. Die Bildauflösung lag bei fast allen Versuchen bei 160 x 200 Pixeln bei einer Bildaufnahmefrequenz zwischen 1000 und 3000 Bildern/s. Die Aufnahmedauer betrug 1 bis 2 s. Abhängig vom Stoffsystem, dem Aufstiegsweg und den eingestellten Tropfenablösungsparametern ergab sich eine Anzahl pro Einzelexperiment von 1000 – 6000 Bildern.

Die Durchführung der Experimente erfolgte nach Einstellung der wichtigsten Parameter (u. a. Tropfengröße, Ablöseparameter, Aufnahmefrequenz etc.) und nach Vorgabe der Versuchsanzahl innerhalb des LabVIEW-Programms vollautomatisch. Die einstellbaren Parameter und die grundlegende Ablaufroutine eines Experiments können Kamp und Kraume (2014) entnommen werden. Die wichtigsten Parameter wurden zudem in eine Parameterdatei geschrieben, die für jedes Einzelexperiment gespeichert wurde. Um eine statistische Signifikanz zu gewährleisten, wurde für jede Parameterkombination stets eine Mindestanzahl von 100 Einzelversuchen durchgeführt, wobei durch die Automatisierung des Versuchsaufbaus ca. zwei Experimente pro Minute durchgeführt werden konnten. Eine Parameterkombination setzte sich zusammen aus:

- Stoffsystem
- Tropfengröße do, du bzw. Tropfengrößenverhältnis deq
- $d_O < d_U$  oder  $d_O > d_U$
- Aufstiegs-/Fallweg  $\leftrightarrow$  Kollisionsgeschwindigkeit
- Ionenart
- Ionenstärke.

In Tabelle 3.5 ist das gesamte Versuchsprogramm der Einzeltropfenuntersuchungen zusammengefasst. Eine detaillierte Auflistung ist in Tabelle 7.2 im Anhang zu finden.

Stoffsystem	Ionenart	Ionenstärke I (mol/L)	Tropfengrößen <i>do, du</i> (mm)	Aufstiegsweg/ Fallweg <i>h</i> (mm)	Bemerkung
	-	-			
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				1) ·
Toluol in	NaCl	10-5 10	,0 1,0 - 3,0 <sup>1</sup> )	0.5	insgesamt o verschie-
Wasser	NaClO <sub>4</sub>	$10^{-1}$ ,0		0,5 und 1,0	dene Tropfengrößenver-
	NaSCN				$\operatorname{Harmasse}(u \partial u \partial)$
	NaOH	$10^{-5} - 10^{-1}$			
	-	-		$0,\!5-6,\!0$	
	NaCl			0,5 – 1,0	
Wasser in	$Na_2SO_4$	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> nur zwei $(d_0/d_U)$ :	nur zwei $(d_0/d_U)$ :		
Toluol	NaClO <sub>4</sub>	10 <sup>-5</sup> – 1,0	2,0/1,0		
	NaSCN		2,5/1,5		
	NaOH	$10^{-5} - 10^{-1}$			
	-	-	$1,0-2,5^{(2)}$	0, 2 - 1, 5	<sup>2)</sup> siehe <sup>1)</sup>
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
Heptan in	NaCl	10-5 1.0	nur zwei $(d_O/d_U)$ :		
Wasser	NaClO <sub>4</sub>	10 – 1,0	1,0/2,0	$0,\!2-0,\!5$	
	NaSCN		1,5/2,5		
	NaOH	$10^{-5} - 10^{-1}$			

Tabelle 3.5: Versuchsprogramm der Einzeltropfenuntersuchungen

### 3.2.2 Apparatur für Absetzversuche

Die bereits am Fachgebiet vorhandene Apparatur für Absetzversuche wurde zu Beginn dieser Arbeit optimiert und die Versuchsdurchführung weitestgehend automatisiert. Wie auch bei der Einzeltropfenmesszelle wurde eine baugleiche Apparatur beim Projektpartner an der TU Kaiserslautern aufgebaut. Zum einen sollte zu Beginn des Projektes anhand eines Screenings das grundlegende Separationsverhalten der gewählten Stoffsysteme ohne und mit Ionenzugabe anhand der integralen Messgröße Absetz-/Separationszeit überprüft werden. Zum anderen konnte die Vergleichbarkeit der Ergebnisse innerhalb des Projektes fortlaufend evaluiert werden.

Um das Separationsverhalten von Flüssig/flüssig-Systemen zu charakterisieren, werden grundsätzlich die beiden Phasen zunächst möglichst gut miteinander vermischt und anschließend das Sedimentationsund Koaleszenzverhalten analysiert und/oder die Zeit bis zum Erreichen einer vollständigen Phasentrennung ausgewertet. Im Labormaßstab existieren für die Vermischung im Allgemeinen zwei Herangehensweisen. Einige Arbeitsgruppen verwenden aufbauend auf der Absetzmesszelle von Henschke (1995) Rühren zur Vermischung der Flüssigphasen. In dieser Arbeit dagegen wird Schütteln für die Durchmischung genutzt.

In optisch gut zugänglichen Systemen, wie sie innerhalb dieser Arbeit verwendet wurden, erfolgt die Analyse der Phasentrennung durch die Auswertung von Bildern oder Videos, während für opake Systeme auch Impedanz- oder Ultraschallmessungen zum Einsatz kommen (Bednarz et al., 2016; Dukhin und Goetz, 2001).

In dieser Arbeit kam wie bereits erwähnt eine Schüttelapparatur zum Einsatz und die Analyse der Phasentrennung erfolgte durch Auswertung von aufgezeichneten Digitalbildern des Trennvorganges. Das Setup bestand aus vier Hauptkomponenten: einem stufenlos regelbaren Antriebsmotor, der Schüttelvorrichtung bestehend aus Exzenterrad, Pleuel und Halterung mit Vierkantflaschen, einer LED-Beleuchtung sowie einer Spiegelreflexkamera. Schematisch ist der Versuchsaufbau in Abbildung 3.11 dargestellt. Die Spezifikationen der Einzelkomponenten sind Tabelle 3.6 zu entnehmen.



Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Absetzversuche

Der Antriebsmotor war stufenlos regelbar zwischen n = 50 und 3500 min<sup>-1</sup>. Die Rotationsbewegung der Motorwelle wurde mittels eines Exzenterrades, an dem ein Pleuel befestigt war, in eine translatorische, vertikale Bewegung umgewandelt. Am Ende des Pleuels war die Halterung, in der sich zwei 100 mL-Vierkantflaschen befinden, befestigt. Somit war innerhalb eines Versuchs eine Doppelbestimmung der Absetzzeiten möglich. Der maximale Hub des Pleuels betrug s = 25 mm. Für eine möglichst homogene Hintergrundbeleuchtung der Flaschen wurde ein aus 168 Einzel-LEDs bestehendes Panel verwendet. Die Aufnahme der Bilderreihen erfolgte mit einer digitalen Spiegelreflexkamera mit einem 60 mm Makroobjektiv bei einer Bildauflösung von 18 MP (5148 x 3456 Pixel). Um eine äußere Beeinflussung der Messung durch Lichtreflexionen zu vermeiden, befand sich der gesamte Versuchsaufbau in einer innen schwarz eingefärbten Einhausung.

Nr.	Anlagenkomponente	Bezeichnung / Spezifikationen	Hersteller
(1)	Antriebsmotor	Multifix MC1000 PEC $n = 50 - 3500 \text{ min}^{-1} (\text{stufenlos})$	Alfred Schwinherr KG
(2)	LED-Beleuchtung	Panel Ultraslim, warmweiß 168 LEDs, 300x300 mm	Lumitronix GmbH
(3)	Vierkantflaschen	DURAN®, 100 mL, GL 32	DWK Life Sciences GmbH
(4)	Spiegelreflexkamera	EOS 700D, 18 MP (5148x3456 Pixel) 24bit RGB, 60 mm Makroobjektiv	Canon Inc.

Tabelle 3.6: Komponenten der Apparatur für die Absetzversuche mit Spezifikationen und Herstellerangabe

Vor jedem Versuch wurden die Vierkantflaschen zunächst intensiv mit Reinstwasser gereinigt und je zwei Flaschen mit dem zu untersuchenden Stoffsystem vorbereitet. In allen Versuchen wurde ein Phasenverhältnis von disperser zu kontinuierlicher Phase von 1/3 (15 mL/45 mL,  $\varphi = 0,25$ ) verwendet. Bei jeder Versuchsreihe wurde auch das Reinsystem als Referenz vermessen, da sich in Vorversuchen gezeigt hatte, dass die Absetzzeiten des Reinsystems täglichen Schwankungen unterworfen sind.

Die Versuchsdurchführung erfolgte automatisiert über ein LabVIEW-Programm. In diesem konnte die Schütteldauer sowie unterschiedliche Bildaufnahmeintervalle (Dauer und Anzahl der Bilder) vorgegeben werden. Vor jeder Versuchsreihe erfolgte ein manueller Weißabgleich der Kamera. Zu Beginn der Messung wurde ein Referenzbild der ungeschüttelten Probenflaschen aufgenommen. Anschließend wurden die Proben für die festgelegte Dauer und Intensität (= Motordrehzahl) geschüttelt. In vorangegangenen Untersuchungen wurde eine Schütteldauer von fünf Sekunden bei einer Motordrehzahl von ca. 600 min<sup>-1</sup> als ausreichend ermittelt, um eine gute Vermischung der beiden Phasen und reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen (Erdt, 2013; Gebauer, 2018). Der zu diesen Werten gehörige massenbezogene Leistungseintrag lässt sich überschläglich mit Gleichung 3.2 berechnen.

$$P = F \cdot v = m \cdot a \cdot v$$

$$\frac{P}{m} = a \cdot v$$

$$v \approx \frac{\Delta s}{\Delta t} = 0.025m \cdot 10\frac{1}{s} = 0.25\frac{m}{s}$$

$$a \approx \frac{\Delta v}{\Delta t} = 0.25\frac{m}{s} \cdot 10\frac{1}{s} = 2.5\frac{m}{s^2}$$

$$r = a \cdot v = 2.5\frac{m}{s^2} \cdot 0.25\frac{m}{s} = 0.625\frac{W}{kg}$$
(3.2)

Der Wert des massenbezogenen Leistungseintrags von 0,625 W/kg liegt im Bereich der in den Rührkesselversuchen auftretenden mittleren Energiedissipationsraten (siehe Abschnitt 3.2.3) und auch im unteren Bereich der in technischen Anwendungen auftretenden Werte für gerührte Systeme von 0,1 - 10 W/kg (Paul et al., 2004).

 $\frac{P}{m}$ 

Nach Beendigung des Schüttelvorganges wurden für vorgegebene Werte von Zeitraum und Frequenz Bilder aufgenommen. Diese Einstellungen waren abhängig vom Stoffsystem und mussten jeweils angepasst werden. Die anschließende Bestimmung der Absetzzeit anhand der aufgenommenen Bilder ist in Abschnitt 3.3.2 beschrieben.

Nach Abschluss einer Versuchsreihe wurden die Flaschen zunächst mit Aceton gereinigt, anschließend mehrmals intensiv mit Reinstwasser gespült und abschließend getrocknet.

#### 3.2.3 Rührkesselversuchsstand

Der Einfluss der Ionenzugabe auf die Koaleszenz wurde nicht nur durch Bestimmung der Koaleszenzeffizienz von zwei Einzeltropfen und die Messung von Absetzzeiten untersucht. Es wurden außerdem Experimente zu Tropfengrößenverteilungen in einem Rührbehälter im Labormaßstab (DN 150) durchgeführt. Der Glasrührbehälter besaß einen Doppelmantel, sodass mittels Thermostat alle Experimente bei derselben Temperatur durchgeführt werden konnten. Sie betrug analog zu den Einzeltropfenexperimenten stets 25°C. Eine schematische Darstellung und die geometrischen Abmaße des Versuchsaufbaus sind Abbildung 3.12 sowie den Tabellen 3.7 und 3.8 zu entnehmen.

Der Rührbehälter war mit vier Stromstörern, die über die gesamte Höhe des zylindrischen Teils des Rührbehälters reichten, vollständig bewehrt. Der Behälter hatte ein Füllvolumen von 2,58 L, wobei die Füllhöhe dem Behälterdurchmesser entsprach (H/D = 1). In allen Versuchen kam ein 6-Blatt-Scheibenrührer zum Einsatz. Dieser hatte einen Durchmesser von einem Drittel des Behälterdurchmessers (d/D = 1/3). Diese und alle weiteren geometrischen Verhältnisse wurden nach der DIN 28131 gewählt (Nachtigall, 2016). Die Teile, die mit dem Stoffsystem in direkten Kontakt kamen (Rührer, Rührerwelle und Stromstörer), waren aus Edelstahl gefertigt. Die Einstellung der Rührerdrehfrequenz erfolgte mittels eines Laborrührwerkes (IKA Eurostar power Control Visc, IKA-Werke GmbH & Co. KG), wobei alle Untersuchungen im vollturbulenten Bereich ( $Re > 10^4$ ) durchgeführt wurden. Die Rührer-Newtonzahl beträgt 3,7 (Nachtigall, 2016). Es wurden Rührerdrehfrequenzen von n = 400 - 1000 min<sup>-1</sup> verwendet, was mittleren spezifischen Energiedissipationsraten von  $\varepsilon = 0,13 - 2,08$  W/kg entspricht.



Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Rührbehälters und des 6-Blatt-Scheibenrührers

D	Н	d	$h_R$	$b_{SS}$
150 mm	D	0,33 · D	0,33 · D	0,08 · D

Tabelle 3.7: Geometrische Abmaße des Versuchsaufbaus

Tabelle 3.8: Geometrische Abmaße des Rührers

d	$d_{Scheibe}$	<i>h</i> <sub>Blatt</sub>	$b_{Blatt}$	S <sub>Blatt</sub>	$d_{\it Welle}$	$d_{Mutter}$
50 mm	$0,75 \cdot d$	$0,2 \cdot d$	$0,25 \cdot d$	2 mm	8 mm	13 mm

Die Tropfengrößenverteilungen wurden mittels Endoskop-Messtechnik aufgenommen. Dabei handelt es sich um ein optisch bildgebendes Verfahren, bei dem die Tropfengrößen in situ direkt im Rührbehälter erfasst werden. Die Endoskop-Messtechnik ist schon länger in der Medizintechnik etabliert und wurde am Fachgebiet für die Messung in Mehrphasensystemen weiterentwickelt. Detaillierte Ausführungen sind z. B. Ritter und Kraume (2000) und Maaß et al. (2008, 2011, 2012) zu entnehmen. Das in dieser Arbeit verwendete Endoskop ist eine Sonderanfertigung (Spezifikationen siehe Tabelle 3.9, Kalibrierdaten in Abschnitt 7.1.2 im Anhang) und wurde leicht schräg auf Höhe der Rührermitte zwischen zwei Stromstörern positioniert. Um Reflexionen auf der Tropfenoberseite und damit Fehlerkennungen bei der automatisierten Bildauswertung zu vermeiden, wurde am unteren Endoskopende eine weiße Reflexionsfläche aus Teflon angebracht. Die Bildaufnahme erfolgte mit der am oberen Ende des Endoskops befestigten CCD-Kamera (Prosilica GX 2750, Allied Vision Technologies), welche über eine maximale Auflösung von 2750x2200 Pixeln (6 MP) verfügt. Die Beleuchtung wurde mit einem Stroboskop (Drelloscop 255-01, Drello GmbH & Co.) realisiert. Kamera und Blitz wurden synchron getriggert und die Bildaufnahmefrequenz betrug 15 Bilder/s.

Tabelle 3.9: Spezifikationen des eingesetzten Endoskops bei der verwendeten Fokuseinstellung

$d_E$	Arbeitsabstand	Schärfentiefe	Auflösung	$d_{min}$	$d_{max}$
10 mm	0,38 mm	$<\!\pm0,\!1$ mm	904 Pixel/mm	20 µm	800 μm

Am Fachgebiet Verfahrenstechnik wurden in den letzten Jahren bereits eine Vielzahl von experimentellen Untersuchungen zu Tropfengrößenverteilungen in Flüssig/flüssig-Systemen durchgeführt. Auch für das System Toluol/Wasser liegt eine Menge an Endoskop-Messdaten zu TGV in Abhängigkeit von unterschiedlichen Parametern vor. Eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente im Rührkessel ist Tabelle 3.10 zu entnehmen.

Der wichtigste Unterschied zwischen den hier erzeugten und bereits vorliegenden Daten ist, dass die älteren Versuche manuell ausgewertet wurden, während hier eine automatisierte Bildauswertungssoftware zum Einsatz kam (Details siehe Abschnitt 3.3.3).

	1 0				
Stoffsystem	Ionenart	Ionenstärke I (mol/L)	Dispers- phasenanteil $\varphi(-)$	Rührerdreh- frequenzen $n \text{ (min}^{-1} \text{)}$	Bemerkung
	-	-	0,05; 0,1; 0,2	, ,·	
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			stationar:	
Toluol in	NaCl	-		400, <i>33</i> 0, 700, 850	
Wasser	NaClO <sub>4</sub>	$10^{-5} - 1,0$	0 <sup>-5</sup> – 1,0 0,1	Sprünge:	
	NaSCN			$700 \rightarrow 400$	
	NaOH	$10^{-5} - 10^{-1}$		$850 \rightarrow 550$	
	-	-	0,1; 0,2	stationär: 400, 550, 700,	
Wasser in Toluol	NaClO <sub>4</sub>		0,1	850 Sprünge:	
101001	NaSCN	10-1	0,1; 0,2	$700 \rightarrow 400$ $850 \rightarrow 550$	
	-	-		stationär:	größere Dichtediffe-
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			550, 700, 850,	renz $\rightarrow$ höhere Min-
Heptan in	NaClO <sub>4</sub>	10-1	0,1	1000	destrührerdrehfre-
Wasser	NaSCN	$10^{-3} - 1.0$	,	Sprünge: $850 \rightarrow 550$	quenzen fur voll- ständige Dispersion
	NaOH	$10^{-3} - 10^{-1}$		$1000 \rightarrow 700$	notwendig

Tabelle 3.10: Versuchsprogramm der Rührkesselversuche

Der Fokus der Rührkesselexperimente lag wie auch in den Einzeltropfenversuchen auf dem System Toluol/Wasser. Im invertierten System wurden nur zwei ausgewählte Ionenarten bei einer Ionenstärke untersucht, bei denen zuvor ein markanter Einfluss der Ionen auf das Koaleszenzverhalten zu beobachten war. Ergänzend wurden noch einzelne Versuche mit dem System höherer Grenzflächenspannung Heptan/Wasser durchgeführt, um zu prüfen, ob die erhaltenen Ergebnisse auf ein weiteres Stoffsystem übertragbar sind.

Um einen Abgleich mit alten Messdaten durchführen zu können und gleichzeitig neue Referenzmessungen für die Versuche zum Ioneneinfluss zu generieren, wurde zu Beginn des Versuchsprogramms zunächst das System Toluol/Wasser ohne Ionenzugabe bei verschiedenen Dispersphasenanteilen vermessen. Anschließend wurden analog zu den Einzeltropfenversuchen alle auch dort untersuchten Ionenarten und -stärken untersucht. In diesen Versuchen wurde ein konstanter Dispersphasenanteil von  $\varphi = 0,1$ verwendet. Es wurden sowohl die sich stationär einstellenden Tropfengrößenverteilungen für die vier unterschiedlichen Rührerdrehfrequenzen von 400, 550, 700 und 850 min<sup>-1</sup> bestimmt als auch das transiente Verhalten in Sprungversuchen analysiert. Bei den Sprungversuchen wurde zunächst bei einer Rührerdrehfrequenz von 700 bzw. 850 min<sup>-1</sup> solange gerührt bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte (ca. 20 min). Anschließend wurde die Rührerdrehfrequenz schlagartig auf 400 bzw. 550 min<sup>-1</sup> reduziert und die zeitliche Entwicklung der TGV beobachtet, aus der sich Rückschlüsse auf den Einfluss der Ionen auf das Koaleszenzverhalten des Systems ziehen lassen. Für die Experimente im System 68 Heptan/Wasser mussten die Rührerdrehfrequenzen aufgrund der höheren Dichtedifferenz angepasst werden. Da bei 400 min<sup>-1</sup> keine vollständige Durchmischung der beiden Phasen erzielt werden konnte, wurde als untere Mindestdrehzahl 550 min<sup>-1</sup> festgelegt. Um auch in diesem System Sprungversuche mit zwei unterschiedlichen Rührerdrehfrequenz-Kombinationen durchführen zu können, wurde die obere Rührerdrehfrequenz auf 1000 min<sup>-1</sup> festgesetzt.

Während eines Standardversuches (eine Ionenart und -stärke, Einstellung der stationären Punkte bei den vier unterschiedlichen Rührerdrehfrequenzen, Untersuchung des transienten Verhaltens für zwei Drehfrequenzänderungen) wurden pro Rührerdrehfrequenz bei insgesamt 27 Triggerpunkten jeweils 100 Einzelbilder aufgenommen. Dabei waren in den transienten Bereichen (bei Start einer Rührerdrehfrequenz und nach deren schlagartigen Änderung im Sprungversuch) die Triggerintervalle enger und häufiger gesetzt als im stationären Bereich. Für jeden untersuchten Parametersatz lagen somit jeweils 16.200 Einzelbilder zur Auswertung vor.

# 3.3 Datenauswertung

#### 3.3.1 Einzeltropfenversuche

Die primäre Messgröße in den Einzeltropfenversuchen war die Koaleszenzeffizienz/ -wahrscheinlichkeit. Das bedeutet, dass das Ergebnis einer Messung (entspricht einer aufgenommenen Tropfenkollision) entweder ein Koaleszenzereignis oder eine Repulsion war. Dementsprechend lag der Gesamtwert für eine komplette Messreihe von mindestens 100 Einzelmessungen zwischen 0 und 1 bzw. 0 und 100%. Innerhalb dieses Projektes wurde die Koaleszenzeffizienz für alle Versuche manuell ausgewertet. Dazu wurde jede Bilderreihe auf Koaleszenzen hin untersucht und die Koaleszenzereignisse gezählt. Die Koaleszenzeffizienz  $\lambda$  ergibt sich dann zu

$$\lambda = \frac{N_{koal}}{N_{ges}} = \frac{N_{koal}}{N_{koal} + N_{rep}},$$
(3.3)

wobei  $N_{koal}$  die Anzahl der gezählten Koaleszenzereignisse,  $N_{rep}$  die Anzahl der Repulsionsereignisse und  $N_{ges}$  die Gesamtanzahl der ausgewerteteten Einzelmessungen innerhalb der Messreihe sind. Bei der Analyse der Bilder zeigte sich, dass drei unterschiedliche Arten von Koaleszenzen auftraten:

- Spontane Koaleszenz: Die Tropfen fließen ohne oder nur geringe sichtbare vorherige Deformation zusammen.
- 2) Verzögerte Koaleszenz: Beide Tropfen werden stark deformiert und die Koaleszenz findet erst bei einer bereits rückläufigen Bewegung des dynamischen Tropfens statt.
- 3) Sekundäre Koaleszenz: Der dynamische Tropfen repulsiert zunächst und koalesziert erst bei einem erneuten Kontakt mit dem fixierten Tropfen.

Bei den Versuchen, bei denen das organische Lösungsmittel die disperse Phase darstellte, wurden fast ausschließlich spontane Koaleszenzen beobachtet, sodass auch nur diese in die Koaleszenzeffizienz miteinbezogen wurden. Bei den phaseninvertierten Versuchen mit Wasser in Toluol zeigte sich eine Änderung der Koaleszenzart in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit. Dort wurden sowohl spontane als auch verzögerte Koaleszenz berücksichtigt, wobei sie allerdings getrennt voneinander betrachtet wurden.

Sekundäre Koaleszenzen wurden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, da der erneute Kontakt der beiden Tropfen nach einer Repulsion durch den Versuchsaufbau bedingt war und in einem realen System so kaum vorkommen würde. Außerdem wurden auch keine Koaleszenzen berücksichtigt, die durch andere Gegebenheiten des Versuchsaufbaus zustande kamen, z. B. wenn der fixierte Tropfen durch den auftreffenden Tropfen so stark zur Seite ausgelenkt wurde, dass der Filmriss und die anschließende Koaleszenz durch die Kanüle erfolgten. Da die manuelle Auswertung der Koaleszenzeffizienz, wie sie bei allen Experimenten innerhalb dieser Arbeit durchgeführt wurde, äußerst zeitaufwendig war und wichtige andere Informationen aus den Versuchen nicht ausgewertet werden konnten, wurde während des Projektes begonnen, die Bildauswertung zu automatisieren. Mittels der automatisierten Bildauswertung sollte es möglich sein, folgende relevante Parameter der Einzeltropfenmessungen zu erfassen:

- Aufstiegsgeschwindigkeit
- Kollisionsgeschwindigkeit
- Kollisionswinkel
- Erkennung Koaleszenz oder Repulsion  $\rightarrow$  Koaleszenzeffizienz
- Kontaktzeit/Koaleszenzzeit.

Die Hauptschwierigkeit einer automatisierten Bildauswertung liegt in der notwendigen Robustheit. Die generierten Bilddaten liegen abhängig von Parametern wie Stoffsystem, Kamerasystem, Beleuchtung etc. in äußerst unterschiedlichen Qualitäten vor. Zu Beginn der Programmierung lagen Bilddaten von zwei Projekten mit drei unterschiedlichen Kamerasystemen und drei Beleuchtungssystemen vor. Außerdem sollte das Programm generell robust und auch für mögliche Folgeprojekte oder ähnliche Anwendungen (z. B. Gas-/Flüssigkeits-Systeme) verwendbar sein.

Das Programm wurde in MATLAB geschrieben und setzt sich aus insgesamt sechs Segmenten zusammen, wie der Abbildung 3.13 zu entnehmen ist. Zunächst werden die Parameterdatei, welche die wichtigsten Versuchseinstellungen beinhaltet, und die Bilddateien eingelesen. Bei der anschließenden Bildvorverarbeitung werden die Bilder gefiltert, um den Einfluss von Beleuchtungsgradienten und Bildrauschen zu minimieren, und segmentiert. Darauffolgend werden die Objekte von Interesse (Tropfen und Kanülen) innerhalb der Bilder und anschließend die wichtigen Ereignisse wie Tropfenablösung, Aufstiegsweg, Tropfenkollision und die daraus folgende Koaleszenz oder Repulsion erkannt.



Abbildung 3.13: Ablaufschema der automatisierten Bildauswertung der Einzeltropfenversuche, nach Kamp et al. (2016a), erweitert

Da eine Messreihe aus mindestens 100 Einzelmessungen besteht, müssen im Anschluss an die Bildanalyse einzelne Werte wie z. B. Aufstiegs-/Kollisionsgeschwindigkeit oder auch die Koaleszenzeffizienz gemittelt bzw. berechnet werden.

Die Überprüfung der Auswertung und der Robustheit des Programms erfolgte mit Hilfe von gelabelten Bilddaten. Dabei wurden mittels einer dafür geschriebenen, grafischen Oberfläche manuell die Ablöseund Kollisionszeitpunkte ermittelt und die Information, ob eine Koaleszenz oder Repulsion vorliegt, festgelegt und gespeichert. Diese Werte konnten anschließend mit den automatisch bestimmten Werten verglichen werden. Bei Versuchen mit Bilderserien aus unterschiedlichen Kamera- und Beleuchtungssystemen konnte eine Erkennungsrate von Koaleszenz bzw. Repulsion von bis zu 90% erreicht werden. Einzelheiten zu den hier kurz dargestellten Programmteilen Bildvorverarbeitung, Tropfen- und Kanülendetektion sowie Tropfenablösung und Aufstiegsweg können in Kamp et al. (2016a) nachgelesen werden. Die weiterführende Optimierung der Bildvorverarbeitung und die für die Koaleszenz- bzw. Repulsionsdetektion verwendeten Algorithmen sowie eine Evaluation mittels manuell ausgewerteter Bilddaten sind in Schneider (2016) zu finden.

#### 3.3.2 Absetzversuche

Die aus den Absetzversuchen erhaltenen Bilderserien wurden halbautomatisch ausgewertet. Zunächst wurde eine Serie (= RGB-Bilder eines Einzelexperiments) in das Programm ImagePro Plus® (v6.0, Media Cybernetics, Inc.) geladen und in 16-Bit Grauwertbilder umgewandelt. 16-Bit entspricht 65.536 (2<sup>16</sup>) Abstufungen zwischen weiß und schwarz. Anschließend wurde für beide Flaschen manuell eine area of interest (AOI) mit einer Größe von 1700 x 800 Pixel (Breite x Höhe) festgelegt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Phasengrenze von organischer und wässriger Phase, möglichst in der Mitte der AOI liegt. Die Festlegung einer AOI ist beispielhaft in Abbildung 3.14 dargestellt. Die eigentliche Bestimmung der Absetzzeit erfolgte durch eine Grauwertanalyse. Dazu wurde in jedem Bild für beide Flaschen die AOI in y-Richtung in Linien unterteilt, mit einer Linie alle 10 Pixel. Anschließend wurde für jede Linie der Grauwert gemittelt über die Breite der AOI (x-Richtung) bestimmt und das Ergebnis in Textdateien gespeichert. Man erhielt somit für jedes Bild einen Grauwertverlauf über der Höhe der AOI (siehe Abbildung 3.15). Die Textdateien konnten anschließend mittels eines Excel-Makros eingelesen werden. Dort wurden zunächst Schwellwerte/Absetzkriterien festgelegt, die angeben, wieviel Prozent des Anfangsgrauwertverlaufes in der jeweiligen Phase erreicht werden müssen, damit der Absetzvorgang als abgeschlossen angesehen wird. Für das System Toluol/Wasser haben sich Schwellwerte von 95% in der organischen Phase bzw. 90% in der wässrigen Phase als praktikabel erwiesen.





Abbildung 3.14: Beispiel für die Festlegung der area of interest (AOI) in den Schüttelversuchen, hier: Toluol/Wasser

Abbildung 3.15: Schema der Ermittlung der Absetzzeit mittels Grauwertanalyse

Die Grauwertkurven wurden solange miteinander verglichen bis die beiden Kriterien in drei aufeinander folgenden Bildern erfüllt waren. In Abbildung 3.15 ist exemplarisch der Verlauf der Grauwertkurven vor, direkt nach dem Schütteln und bei Erreichen der Schwellwerte dargestellt. Durch das Makro wurde auch direkt die ermittelte Absetzzeit ausgegeben.

Auch wenn die Flaschen nach und vor den jeweiligen Versuchen einer gründlichen Reinigung unterzogen wurden, zeigte sich bei der Messung, dass die Absetzzeit des Reinsystems abhängig vom Versuchstag schwankte. Gründe dafür können bereits kleinste Verunreinigungen der Proben aber auch z. B. Temperaturschwankungen sein, da die Proben nicht temperiert werden konnten. Aus diesem Grund wurden die ermittelten Absetzzeiten immer auf die Absetzzeit des Reinsystems am jeweiligen Versuchstag bezogen. Bei den Experimenten, bei denen Wasser die disperse Phase war, war eine automatisierte Bestimmung der Absetzzeiten mittels Grauwertanalyse nur in wenigen Fällen durchführbar. Deshalb wurden die meisten Versuche manuell ausgewertet, sodass die Messwerte eher qualitative Aussagekraft besitzen. Die Messung der Trennzeiten des Systems Heptan/Wasser war nicht ausreichend genau durchführbar, da der Unterschied in den Brechungsindices der beiden Phasen zu gering für eine optische Auswertung war (siehe Tabelle 3.1). Selbst eine manuelle Bestimmung war bei diesem System nicht in befriedigender Genauigkeit möglich.

#### 3.3.3 Rührkesselversuche

Wie auch schon die Aufnahme der Endoskopbilder erfolgte die Auswertung der Versuche mit Hilfe der Software SOPAT (v1R.2.38, SOPAT GmbH). Dazu kommen die Module "*Sampler"*, "*Batcher"* und "*Result Analyzer"* zum Einsatz. Im Folgenden soll nur kurz auf die einzelnen genutzten Programmteile eingegangen werden. Einzelheiten zur Bilderkennung innerhalb des Programms sind in Maaß et al. (2012) nachzulesen.

Mittels des "*Sampler*" konnte die Objekterkennung des Programms trainiert werden. Dazu wurden anhand von Beispielbildern system- bzw. versuchsspezifisch Partikel markiert und Schwellwerte für die maximale und minimale Partikelgröße festgelegt. Außerdem konnte eine Grenze für die zu erkennende Partikelanzahl festgelegt werden. Speziell bei stark koaleszenzgehemmten Systemen muss die maximale Anzahl der zu erkennenden Partikel begrenzt werden, um den zeitlichen Aufwand der Auswertung der 16.200 Einzelbilder pro Parametersatz in einem sinnvollen Verhältnis zur Qualität des Erkennungsergebnisses und dem Zeitaufwand zu halten. Anschließend wurden die gefundenen Parameter in Erkennungsmuster- und Sucheinstellungsdateien gespeichert. Im "*Batcher"* wurden die jeweiligen Ordner, in denen die Endoskopbilder abgelegt waren, sowie die vorher erstellten zugehörigen Erkennungsmusterund Sucheinstellungsdateien geladen und sequentiell ausgewertet. Dies war die eigentliche Bildanalyse bzw. Partikelerkennung. Das Ergebnis der Bildauswertung ist exemplarisch anhand der Gegenüberstellung eines original aufgenommenen Bildes und den bei der Bildanalyse erkannten Tropfen in Abbildung 3.16 dargestellt.



Abbildung 3.16: Beispielbild der Partikelerkennung mittels der automatisierten Bildauswertungssoftware; links Originalbild, rechts: erkannte und markierte Tropfen (System: Toluol/Wasser, mit NaClO<sub>4</sub> ( $I = 10^{-3}$  mol/L,  $\varphi = 0.1$ , n = 550 min<sup>-1</sup>)

Mit dem "*Result Analyzer*" konnten die in der automatisierten Auswertung gewonnenen Rohdaten ausgewertet und in unterschiedliche Dateiformate (z. B. MS Excel) überführt werden. Ein Nachteil des Programms war, dass zum jetzigen Zeitpunkt keine nicht-sphärischen Partikel erkannt bzw. ausgewertet werden können. Mit dem Programm war es lediglich möglich Partikel mittels eines Kreises zu markieren, das heißt, erkannte Partikel wurden als Kugeln approximiert. Gerade in Systemen mit fluiden Partikeln, bei denen bei höheren Schergradienten (z. B. in einem Rührkessel) erhebliche Verformungen der Partikel auftreten können, gibt es erhebliche Abweichungen der Partikelform von der Kugelform. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde das vor allem bei den Systemen ohne Zugabe von Ionen und geringeren Energieeinträgen in einer größeren Schwankung des Sauterdurchmessers im eigentlich stationären Zustand deutlich. In den meisten Fällen waren die Partikel allerdings sehr gut über die Kreisbzw. Kugelapproximation beschreibbar, wie auch aus Abbildung 3.16 ersichtlich ist.

Um die Genauigkeit der automatisierten Auswertung bzw. die Qualität der erstellten Suchparameter zu überprüfen, wurden stichprobenartig zu Beginn und während der Rührkesseluntersuchungen einzelne Versuche manuell ausgewertet und mit der automatisierten Auswertung verglichen. Es wurde versucht möglichst unterschiedliche Bilddaten zu verwenden. So wurden Systeme ohne und mit Ionenzugabe (NaCl, I = 1 mol/L; NaSCN,  $I = 10^{-1} \text{ mol/L}$ ) bei unterschiedlichen Rührerdrehfrequenzen ( $n = 550 - 1000 \text{ min}^{-1}$ ) untersucht, um sowohl die Referenzsysteme als auch Systeme mit verschieden starker Koaleszenzhemmung zuverlässig auswerten zu können. Für eine Größenverteilung wurden bei den manuellen Auswertungen jeweils mindestens 300 Einzeltropfen verwendet (Maaß et al., 2011). In Abbildung 3.17 ist beispielhaft für das System Toluol/Wasser ( $\varphi = 0,1$ ;  $n = 550 \text{ min}^{-1}$ ) ein Vergleich zwischen den Anzahlsummen- und Anzahldichteverteilungen dargestellt, die mittels manuell und automatisierter Auswertung bestimmt wurden. Die Validierung wurde mit dem erst zu einem späteren Zeitpunkt verwendeten System Heptan/Wasser wiederholt, was in Abbildung 3.18 zu sehen ist. Zusammenfassend sind in Abbildung 3.19 die Sauterdurchmesser aller Stichproben in einem Paritätsdiagramm

eingetragen. Beim Vergleich der hier beispielhaft gezeigten Anzahlsummen- und Anzahldichteverteilungen ist die gute Übereinstimmung zwischen manueller und automatisierter Auswertung für beide Stoffsysteme ersichtlich. Diese geht auch aus dem Vergleich der Sauterdurchmesser in Abbildung 3.19 hervor. Die Abweichung zwischen den Sauterdurchmessern aus der manuellen und der automatisierten Auswertung betrug für alle durchgeführten Stichproben, bei jeweils unterschiedlichen Betriebsbedingungen, weniger als  $\pm$  5%. Die verwendeten Suchparameter waren somit gut für die automatisierte Auswertung der innerhalb der Rührkesseluntersuchungen bei verschiedensten Systemparametern erzeugten Bilddaten geeignet.



Abbildung 3.17: Vergleich von manueller und automatisierter Bildauswertung anhand der Anzahlsummen- und Anzahldichteverteilung im System Toluol/Wasser ( $\varphi = 0,1$ )

Abbildung 3.18: Vergleich von manueller und automatisierter Bildauswertung anhand der Anzahlsummenund Anzahldichteverteilung im System Heptan/Wasser ( $\varphi = 0,1$ )



Abbildung 3.19: Paritätsdiagramm der manuell und automatisiert bestimmten Sauterdurchmesser  $d_{32}$  für alle durchgeführten Stichproben

# 4 Ergebnisse und Diskussion

Aufbauend auf dem Schema der Bottom-up-Methode (Abbildung 2.16) werden in diesem Kapitel die experimentellen Ergebnisse, die im Rahmen des Forschungsprojektes für die drei Stoffsysteme Toluol/Wasser, Wasser/Toluol und Heptan/Wasser erzielt wurden, eingehend diskutiert.

Zunächst werden die Resultate der Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit vorgestellt, die zu Projektbeginn an beiden Versuchsstandorten simultan durchgeführt wurden. Anschließend werden zuerst die Ergebnisse zum Einfluss der Ionenzugabe auf die Einzeltropfenaufstiegsgeschwindigkeit vorgestellt, der ausschließlich im System Toluol/Wasser untersucht wurde. Nachfolgend werden die in den binären Einzeltropfenuntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse zum Einfluss der Parameter Kollisionsgeschwindigkeit, Tropfengröße, Ionenstärke und -art auf die Koaleszenzeffizienz diskutiert. Darüber hinaus werden die beim Projektpartner erzielten Einzeltropfenergebnisse in Bezug auf die Koaleszenzzeit mit den eigenen Ergebnissen verknüpft.

Dem Bottom-up-Schema folgend werden danach die Beobachtungen aus den Untersuchungen zum Koaleszenzverhalten von polydispersen Flüssig/flüssig-Systemen bei Ionenzugabe näher vorgestellt. Dabei wird zuerst auf die Ergebnisse aus den standardisierten Absetzversuchen eingegangen. Anschließend wird der Einfluss der Ionenzugabe auf die stationären Tropfengrößenverteilungen sowie deren transientes Verhalten in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen – hier: Rührkessel im 2,5 L-Labormaßstab – umfassend dargestellt. Eine schematische Übersicht der durchgeführten experimentellen Untersuchungen mit einer Zuordnung zu den jeweiligen Abschnitten ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Im Anschluss an die Auswertung der Versuche werden mögliche Zusammenhänge aber auch Diskrepanzen zwischen den grundlegenden Aussagen der Ergebnisse hergestellt bzw. aufgezeigt.

Bei den Ergebnissen der Einzeltropfen- und der Absetzversuche wird auch teilweise auf die Experimente, die beim Projektpartner durchgeführt wurden (z. B. Koaleszenzzeit), eingegangen. Für detaillierte Resultate und Beobachtungen sowohl der Einzeltropfenversuche als auch der Untersuchungen im kontinuierlichen DN80 Settler sowie in den beiden Kühni-Kolonnen sei auf Gebauer (2018) verwiesen.

Voruntersuchungen	<ul> <li>Aufstiegsgeschwindigkeiten von Einzeltro</li> </ul>	ofen
Kapitel 4.1	<ul> <li>Absetz-/Trennzeit</li> </ul>	
Stoffsystem: Toluol/Wasser		
Einzeltropfenuntersuchungen Kapitel 4.2	Aufstiegsgeschwindigkeiten von Einzeltropfen bei Ionenzugabe     Kooloozonzoffizienz	Abschnitt 4.2.1
Stoffsysteme: Toluol/Wasser Wasser/Toluol Heptan/Wasser	<ul> <li>Kollisionsgeschwindigkeit</li> <li>Tropfengröße</li> <li>Ionenstärke</li> <li>Ionenart</li> </ul>	Abschnitt 4.2.2 Abschnitt 4.2.2 Abschnitt 4.2.3 Abschnitt 4.2.4
	• Koaleszenzzeit	Abschnitt 4.2.5
Absetzversuche Kapitel 4.3 Stoffsysteme: Toluol/Wasser Wasser/Toluol	<ul> <li>Absetz-/Trennzeit</li> <li>→ Toluolsorte/Entgasung</li> <li>→ Ionenstärke/-art</li> </ul>	Abschnitt 4.3.1 Abschnitt 4.3.2
Rührkesseluntersuchungen         Kapitel 4.4         Stoffsysteme:         Toluol/Wasser       Abschnitt 4.4.1 + 4.4.2         Wasser/Toluol       Abschnitt 4.4.1 + 4.4.3         Heptan/Wasser       Abschnitt 4.4.1 + 4.4.4	<ul> <li>Sauterdurchmesser (stationär, transient)</li> <li>Tropfengrößenverteilung (stationär)         <ul> <li>Leistungseintrag</li> <li>Ionenstärke</li> <li>Ionenart</li> </ul> </li> <li>Spezifische Phasengrenzfläche (stationär)</li> <li>Absetzzeit</li> </ul>	)
	<ul> <li>Hystereseeffekte</li> </ul>	Abschnitt 4.4.5

Abbildung 4.1: Übersicht der experimentellen Untersuchungen mit Zuordnung zu den Abschnitten

## 4.1 Evaluation der Reproduzier- und Vergleichbarkeit

Wie in Kapitel 2.4 ausgeführt, wurden im Rahmen des Projektes experimentelle Untersuchungen mit unterschiedlichem Fokus in zwei Laboren durchgeführt. Um sicherzustellen, dass an beiden Standorten gleiche Bedingungen vorliegen und die erzielten Ergebnisse sowohl reproduzierbar als auch vergleichbar sind, wurden zu Beginn des Projektes jeweils identische Untersuchungen durchgeführt. Zunächst wurde die Reinheit der verwendeten Stoffe, Wasser und Lösungsmittel sowie die Anwendbarkeit der Reinigungsprozedur überprüft. Dazu wurden die stationären Aufstiegsgeschwindigkeiten für verschiedene Tropfendurchmesser im reinen System gemessen, da dieses System als Referenz genutzt wurde, um den Einfluss der Ionenzugabe zu untersuchen.

Bei einer Verunreinigung des Systems kommt es zu einer Belegung der Tropfengrenzfläche, wodurch diese zunehmend unbeweglich (starr) wird. Ist das System hingegen sauber, ist die Phasengrenzfläche frei beweglich. Die Messdaten wurden deshalb mit Werten, die auf Basis von zwei empirischen Korrelationen aus der Literatur für den Widerstandsbeiwert eines Tropfens berechnet wurden, verglichen. Für den Fall der frei beweglichen Phasengrenzfläche wurde die Korrelation von Feng und Michaelides (2001) (Gleichung 4.1) und für den Fall der starren Phasengrenzfläche die Korrelation von Martin (1980) (Gleichung 4.2) verwendet (Details siehe Wegener et al. (2014)).

$$C_D(Re, \eta^*) = \frac{2 - \eta^*}{2} \left[ \frac{48}{Re} \left( 1 - \frac{2,21}{\sqrt{Re}} + \frac{2,14}{Re} \right) \right] + \frac{4 \cdot \eta^*}{6 + \eta^*} \cdot 17Re^{-2/3} ; 5 \le Re \le 1000, 0 \le \eta^* \le 2$$
(4.1)

$$C_D = \frac{1}{3} \left( \sqrt{\frac{72}{Re}} + 1 \right)^2; Re < 3.10^5$$
(4.2)

Die gemessenen stationären Aufstiegsgeschwindigkeiten, die an beiden Standorten für das System Toluol/Wasser ohne Ionenzugabe bestimmt wurden, sind als Funktion des Tropfendurchmessers in Abbildung 4.2 dargestellt. Jeder Datenpunkt besteht dabei aus mindestens 50 Einzelmessungen. Zusätzlich sind die Verläufe auf Basis der beiden empirischen Korrelationen für die beiden Grenzfälle abgebildet. Es ist ersichtlich, dass die an beiden Standorten gemessenen, stationären Aufstiegsgeschwindigkeiten nahezu identisch mit den berechneten Werten für Tropfen mit sauberer, frei beweglicher Phasengrenzfläche sind. Die Abweichungen der gemessenen von den berechneten Geschwindigkeiten für Tropfengrößen größer als 2,5 mm resultierten aus Oszillationseffekten (Wegener et al., 2009). Es kann also davon ausgegangen werden, dass die verwendeten Stoffe keine herstellungsbedingten Verunreinigungen aufweisen, wie es z. B. bei Stoffen mit technischer Reinheit der Fall ist. Zudem ist die erarbeitete Reinigungsprozedur für die Anlage geeignet ein verunreinigungsfreies Setup zu gewährleisten, mit dem auch der Einfluss von geringen Ionenstärken untersucht werden kann.



Abbildung 4.2: Stationäre Aufstiegsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser für Toluoltropfen in Wasser ohne Ionenzugabe gemessen an beiden Standorten; Vergleich mit Werten aus Korrelationen für bewegliche und starre Phasengrenzflächen

Bei den systematischen Einzeltropfenexperimenten finden die Tropfenkollisionen bei deutlich geringeren als den stationären Geschwindigkeiten statt. Deshalb ist es wichtig, dass sich auch die transienten Verläufe an beiden Untersuchungsstandorten möglichst gleich sind, sodass die Kollisionsgeschwindigkeiten auch bei geringen, eingestellten Tropfenaufstiegswegen annähernd identisch sind.





Abbildung 4.3: Vergleich der experimentell bestimmten transienten Aufstiegsgeschwindigkeiten für Toluoltropfen in Wasser ( $d_P = 1,5$  und 2,5 mm) an den beiden Standorten

Abbildung 4.4: Detailansicht der Aufstiegsgeschwindigkeiten für Toluoltropfen in Wasser ( $d_P = 1,5$  und 2,5 mm) im für die Einzeltropfenuntersuchungen relevanten Höhenbereich

In Abbildung 4.3 sind die transienten Geschwindigkeitsverläufe für die Tropfendurchmesser 1,5 und 2,5 mm über dem gesamten Aufstiegsweg aufgetragen. Auch hier beinhaltet jede Kurve mindestens 50 Einzelmessungen. In Abbildung 4.4 sind die Geschwindigkeiten nur für den in den folgenden

Einzeltropfenuntersuchungen relevanten Höhenbereich (Details siehe Abschnitt 4.2.2) aufgetragen. Sowohl aus den transienten Verläufen über der gesamten Aufstiegshöhe als auch aus der Detailansicht ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Standorten ersichtlich. Daran lässt sich erkennen, dass die Tropfenablösung mittels Nachpumpen von kontinuierlicher Phase gut und ohne zusätzliche Beschleunigung funktioniert. Mit Ausnahme des Messpunkts bei 0,5 mm für 2,5 mm Tropfen (Abbildung 4.4) liegt die Differenz der Geschwindigkeiten zwischen beiden Standorten unter 4%. Die Differenzen können daraus resultieren, dass es bei zunehmenden Tropfendurchmessern zu einer Oszillation des Tropfens infolge der Ablösung von der Kanüle kommt (siehe auch Kamp und Kraume (2016)). Grundsätzlich ist festzustellen, dass sowohl die Einzeltropfenmesszelle, speziell die Tropfenablösung, als auch die standardisierte Reinigungsprozedur sehr gut geeignet sind, um reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse an beiden Standorten zu produzieren.

Da die Absetzversuche zur ersten Charakterisierung der Stoffsysteme und als Zwischenschritt zwischen Einzeltropfen- und Rührkesselversuchen dienen, musste die Vergleichbarkeit zwischen den beiden Standorten ebenfalls überprüft werden. Nach ersten Vorversuchen wurden die Absetzversuche dahingehend optimiert, dass der Versuchsaufbau an beiden Standorten praktisch identisch war und sowohl der Versuchsablauf (Experiment und Auswertung) als auch die Probenvorbereitung und Reinigung des Equipments standardisiert wurden. Die bezogenen Absetzzeiten (Absetzzeit des untersuchten Systems bezogen auf Absetzzeit des reinen Referenzsystems) aus zwei Versuchsreihen mit NaOH- bzw. NaCl-Zugabe sind in Abbildung 4.5 dargestellt. In Abbildung 4.6 sind zudem die Ergebnisse der Versuche mit konstanter Ionenstärke von 10<sup>-1</sup> mol/L bei variablem pH-Wert aufgezeigt.





Abbildung 4.5: Bezogene Absetzzeiten für Toluol/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke bei Zugabe von NaCl und NaOH zur Überprüfung der Vergleichbarkeit an den beiden Projektstandorten

Abbildung 4.6: Bezogene Absetzzeiten für Toluol/Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert bei konstanter Ionenstärke, Vergleich der beiden Projektstandorte

Insgesamt ist eine gute qualitative und in großen Teilen auch quantitative Übereinstimmung der Absetzzeiten ersichtlich. Die Abweichungen bei einigen Messpunkten (bei den Versuchen mit konstanter Ionenstärke und variablem pH-Wert ist der Faktor nahezu konstant bei 1,7) sind vermutlich auf die unterschiedlichen Wasserqualitäten bei den beiden Laboratorien zurückzuführen. Aufgrund der vorhandenen Infrastrukturen wurden bei der TU Berlin Reinstwasser mit einer spezifischen Leitfähigkeit von  $\kappa < 0,06 \ \mu$ S/cm verwendet, während beim Projektpartner bidestilliertes (entionisiertes) Wasser mit  $\kappa \le 0,5 \ \mu$ S/cm zum Einsatz kam. Bereits Soika und Pfennig (2005) und Wegener (2009) konnten feststellen, dass unterschiedliche Wasserqualitäten die Absetzzeiten beeinflussen. Allerdings waren die Unterschiede zwischen Versuchen mit Reinst- und entionisiertem Wasser sehr gering.

Trotz der dargestellten quantitativen Abweichungen zeigt sich, dass durch die Verwendung von nahezu identischen Versuchsaufbauten und -abläufen, Chemikalien und Reinigungsprozeduren eine gute Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse von beiden Versuchsstandorten gegeben ist. Für die im Folgenden dargestellten Ergebnisse bleibt jedoch zu beachten, dass – speziell, wenn mögliche Zusammenhänge hergestellt werden – gewisse Abweichungen oder divergierende Ergebnisse aufgrund der möglichen Beeinflussung des Koaleszenzverhaltens durch die unterschiedlichen Wasserqualitäten nicht ausgeschlossen werden können.

## 4.2 Einzeltropfenuntersuchungen

#### 4.2.1 Aufstiegsgeschwindigkeiten bei Ionenzugabe

Wie in Kapitel 4.1 gezeigt, kann die Reinheit eines Systems anhand der stationären Aufstiegsgeschwindigkeit eines Einzeltropfens überprüft werden. Da Verunreinigungen die Phasengrenzfläche belegen, verringern sie dadurch deren Beweglichkeit, was letztendlich zu einer Abnahme der stationären Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit führt. Um den Einfluss der Ionenzugabe auf die Beweglichkeit der Phasengrenzflächen zu evaluieren, wurden im Stoffsystem Toluol/Wasser neben dem Reinsystem auch die Aufstiegsgeschwindigkeiten für zwei Tropfengrößen bei zwei Ionenstärken gemessen. Die gemessenen stationären Aufstiegsgeschwindigkeiten bei Ionenzugabe im Vergleich zum Reinsystem und den mittels der Widerstandsbeiwerte aus den beiden empirischen Korrelationen für starre bzw. frei bewegliche Phasengrenzflächen berechneten Geschwindigkeiten sind in den Abbildungen 4.7 und 4.8 dargestellt.



Abbildung 4.7: Stationäre Aufstiegsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser bei Zugabe verschiedener Ionenarten ( $I = 10^{-1}$  mol/L) im System Toluol/Wasser; zusätzlich sind empirische Korrelationen bei beweglichen und starren Phasengrenzflächen eingezeichnet

Abbildung 4.8: Stationäre Aufstiegsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser bei Zugabe verschiedener Ionenarten (I = 1 mol/L) im System Toluol/Wasser; zusätzlich sind empirische Korrelationen für frei bewegliche und starre Phasengrenzflächen eingezeichnet

Für eine Ionenstärke von 10<sup>-1</sup> mol/L findet für alle Ionenarten eine Herabsetzung der stationären Aufstiegsgeschwindigkeit statt. Sie liegt im Schnitt um 10 bis 20% niedriger als beim System ohne Ionenzugabe. Besonders auffällig ist die starke Abnahme der Aufstiegsgeschwindigkeiten um bis zu 50% bei der Zugabe von NaOH. Diese befinden sich auf dem Niveau von Partikeln mit starrer Phasengrenzfläche. Eine mögliche Erklärung ist die bevorzugte Adsorption von OH<sup>-</sup>-Ionen an organischen Grenzflächen (z. B. Marinova et al., 1996), wodurch die Grenzflächenspannung messbar herabgesetzt wird (siehe Abbildung 3.3) und sich die Beweglichkeit der Grenzfläche vermindert. Bei einer höheren Ionenstärke von 1 mol/L wird die stationäre Aufstiegsgeschwindigkeit zwar ebenfalls heruntergesetzt, aber mit Ausnahme von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaSCN, für die eine Reduktion von bis zu 35% auftritt, weniger stark (<10%). Einmolare NaOH-Lösung wurde nicht vermessen. Zudem kommt es bei Zugabe von NaClO<sub>4</sub> für die 2,5mm-Tropfen im Vergleich zu  $I = 10^{-1}$  mol/L zu einer deutlichen Zunahme der stationären Aufstiegsgeschwindigkeit, die sogar leicht oberhalb der des Systems ohne Ionenzugabe liegt. Grund dafür ist vermutlich die Abnahme des Dichteverhältnisses (siehe Abbildung 3.2).

Bei beiden Ionenstärken wird ersichtlich, dass anscheinend ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten der Ionenarten bzw. eine unterschiedliche Beeinflussung der Grenzfläche existiert. Eine Anordnung dieser Wirkung nach der klassischen Hofmeisterreihe ist dabei nicht möglich. Zusätzlich ändern die Ionen speziell bei höheren Ionenstärken das Dichte- und Viskositätsverhältnis. Dies geschieht zwar nur in recht geringem Maß, wie in Abschnitt 3.1.2 gezeigt wurde, ist allerdings dennoch in dem äußerst sensitiven Parameter der Einzeltropfenaufstiegsgeschwindigkeit messbar. Ergänzend zu den stationären Werten sind in den Abbildungen 4.9 und 4.10 die zur Abbildung 4.7 gehörigen Geschwindigkeitsverläufe über der Aufstiegshöhe für eine Ionenstärke von 10<sup>-1</sup> mol/L dargestellt.





Abbildung 4.9.: Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit für  $d_P = 1,5$  mm als Funktion des Aufstiegsweges bei Zugabe verschiedener Ionenarten ( $I = 10^{-1}$  mol/L) im System Toluol/Wasser

Abbildung 4.10.: Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit für  $d_P = 2,5$  mm als Funktion des Aufstiegsweges bei Zugabe verschiedener Ionenarten ( $I = 10^{-1}$  mol/L) im System Toluol/Wasser

Es ist zu erkennen, dass bei beiden Tropfengrößen und allen Ionenarten die stationäre Aufstiegsgeschwindigkeit erreicht wird. Während bei den 2,5 mm Tropfen die Geschwindigkeit stetig zunimmt, ist bei den 1,5 mm Tropfen teilweise ein leichtes Überschwingen bzw. eine leichte Abnahme der Aufstiegsgeschwindigkeit mit der Höhe erkennbar. Dies wurde auch von Wegener (2009) im System Toluol/Wasser für verschiedene Tropfendurchmesser beobachtet. Auch zeigen sich etwas höhere Standardabweichungen zu Beginn des Tropfenaufstiegs, die auf leichte Oszillation infolge der Tropfenablösung zurückzuführen sind. Es wird ebenfalls deutlich, dass die Geschwindigkeitsverläufe sehr gut reproduzierbar sind, da jeder dargestellte Geschwindigkeitsverlauf aus mindestens 120 Einzelaufstiegen gemittelt wurde und relativ geringe Standardabweichungen aufweist. 84
Die Untersuchungen zum Einfluss der Ionenzugabe auf die Aufstiegsgeschwindigkeit der Einzeltropfen wurden auch beim Projektpartner durchgeführt. Die dort erzielten Ergebnisse sind in sehr guter Überstimmung mit den hier vorgestellten. Dies ist anhand des Paritätsdiagramms (Abbildung 4.11), in dem alle gemessenen stationären Aufstiegsgeschwindigkeiten eingetragen sind, veranschaulicht. Die Differenz zwischen den Messwerten an beiden Untersuchungsstandorten beträgt mit einer Ausnahme maximal  $\pm 10\%$ .



Abbildung 4.11: Paritätsdiagramm zum Vergleich der an beiden Projektstandorten gemessenen stationären Einzeltropfenaufstiegsgeschwindigkeiten für  $d_P = 1,5$  und 2,5 mm und  $I = 10^{-1}$  und 1 mol/L im System Toluol/Wasser

Daraus wird deutlich, dass die bereits in den Voruntersuchungen gezeigte Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der experimentellen Ergebnisse auch bei den Untersuchungen mit Ionenzugabe gegeben ist und die jeweils verwendeten Auswertemethoden geeignet sind.

# 4.2.2 Einfluss von Kollisionsgeschwindigkeit und Tropfengröße auf die Koaleszenzeffizienz

Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 diskutiert, hat die Kollisionsgeschwindigkeit der Tropfen einen Einfluss auf die Koaleszenz. In der Literatur finden sich dazu allerdings widersprüchliche experimentelle und theoretische Ergebnisse. Während einige Autoren von einer erhöhten Koaleszenzeffizienz bei geringen Kollisionsgeschwindigkeiten ausgehen, wird von anderen über eine Verbesserung bei höheren Geschwindigkeiten berichtet.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Zugabe von Ionen einen Einfluss auf die stationäre Aufstiegsgeschwindigkeit besitzt. Allerdings findet bei Einzeltropfeninteraktionen bei Ionenzugabe eine Überlagerung von Fluiddynamik, elektrostatischen Wechselwirkungen und spezifischen Adsorptions- und Grenzflächenphänomenen statt. Um zunächst eine genaue Aussage darüber treffen zu können, wie die Kollisionsgeschwindigkeit die Koaleszenzeffizienz in den untersuchten Stoffsystemen beeinflusst, wurden die entsprechenden Experimente ausschließlich in den Reinsystemen durchgeführt. So konnten auch die optimalen Bedingungen für die Referenzmessungen bestimmt werden. Da auf Basis der Literatur von einer hemmenden Wirkung der Ionenzugabe auf die Koaleszenz ausgegangen wurde, sollte innerhalb der Referenzmessungen eine möglichst hohe Koaleszenzeffizienz messbar sein, um die Auswirkung der anschließenden Ionenzugabe genauer untersuchen zu können. Die Kollisionsgeschwindigkeit wurde durch Variation des Kanülenabstands eingestellt. Für das System Toluol/Wasser wurden teilweise die experimentellen Daten, die in Kamp und Kraume (2016) veröffentlicht wurden, übernommen. Für das invertierte System Wasser/Toluol sowie das zweite Stoffsystem Heptan/Wasser wurden jeweils eigene Messungen durchgeführt.

In Abbildung 4.12 ist die Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit für das System Toluol/Wasser für alle untersuchten Tropfendurchmesser dargestellt. Es handelt sich dabei um die Daten aus Kamp und Kraume (2016), da dort der Einfluss der Kollisionsgeschwindigkeit systematisch untersucht wurde. Es wird deutlich, dass eine kritische Kollisionsgeschwindigkeit existiert ( $v_{krit} \approx 60 \text{ mm/s}$ ), oberhalb der keine Koaleszenz mehr stattfindet. Unterhalb des kritischen Wertes streuen die Messwerte sehr stark. Der Grund dafür wird aus Abbildung 4.13 ersichtlich. Dort ist die im Rahmen dieser Arbeit gemessene Koaleszenzeffizienz als Funktion des Äquivalentdurchmessers aufgetragen. Die Kollisionsgeschwindigkeiten innerhalb der Versuche lagen dabei immer unterhalb der kritischen Geschwindigkeit. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser bzw. dem Verhältnis von oberem und unterem Tropfendurchmesser. So tritt Koaleszenz fast ausschließlich auf, wenn der obere Tropfen kleiner als der untere Tropfen ist, was u. a. mit der Stützwirkung der oberen Kanüle begründet werden kann. Zudem nimmt die Koaleszenzeffizienz mit steigendem Äquivalentdurchmesser ab. Ähnlich wie bei der Kollisionsgeschwindigkeit gibt es auch beim Einfluss des Tropfendurchmessers in der Literatur unterschiedliche und teils widersprüchliche Ergebnisse, was ebenfalls bereits im Abschnitt 2.1.2 diskutiert wurde.



Toluol/Wasser  $d_U > d_O$ 1,0 mm ≤ *d<sub>P</sub>* ≤ 3,0 m 0  $d_U \leq d_O$  $V_{koll} < V_{kr}$ 0,8 Koaleszenzeffizienz (-) 60 °0 0.2 0,0 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 Äquivalentdurchmesser (mm)

Abbildung 4.12: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit für das System Toluol/Wasser, Daten aus Kamp und Kraume (2016)

Abbildung 4.13: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit vom Äquivalentdurchmesser für das System Toluol/Wasser unterhalb der kritischen Kollisionsgeschwindigkeit, aufgeteilt nach dem Tropfengrößenverhältnis

Für das System Heptan/Wasser wurden wesentlich weniger Messwerte aufgenommen, da nur einige ausgewählte Tropfengrößen(verhältnisse) (z. B. keine  $d_U < d_O$ ) und Geschwindigkeiten untersucht wurden. Das Auftreten einer kritischen Kollisionsgeschwindigkeit konnte auch in diesem System festgestellt werden, wie aus Abbildung 4.14 ersichtlich ist. Zusätzlich ist analog zum System Toluol/Wasser in Abbildung 4.15 die Koaleszenzeffizienz als Funktion des Äquivalentdurchmessers, aufgeteilt nach dem Verhältnis der Tropfendurchmesser unterhalb der kritischen Geschwindigkeit, aufgetragen.

1,0



Abbildung 4.14: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit für das System Heptan/Wasser



Abbildung 4.15: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit vom Äquivalentdurchmesser für das System Heptan/Wasser unterhalb der kritischen Kollisionsgeschwindigkeit, aufgeteilt nach dem Tropfengrößenverhältnis

Die kritische Kollisionsgeschwindigkeit im System Heptan/Wasser ist niedriger als beim System Toluol/Wasser und liegt bei  $v_{krit} \approx 35$  mm/s. Grund dafür sind das im Vergleich zum Toluol/Wasser-System geringere Viskositäts- bzw. Dichteverhältnis sowie die höhere Grenzflächenspannung von Heptan/Wasser. Eine eindeutige Abhängigkeit der Koaleszenzeffizienz vom Äquivalentdurchmesser konnte, auch aufgrund der wenigen Messwerte, nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Aus der sehr niedrigen Kollisionsgeschwindigkeit ergab sich die experimentelle Herausforderung, dass sehr geringe Kanülenabstände von unter 0,5 mm eingestellt und möglichst fluktuationsfreie Tropfenablösungen gewährleistet werden mussten.

Da die elektrostatischen Wechselwirkungen stark davon abhängig sind, ob eine Öl-in-Wasser- oder eine Wasser-in-Öl-Dispersion vorliegt, wurde auch das Koaleszenzverhalten des phaseninvertierten Systems Wasser/Toluol untersucht. Dazu wurden im Vorfeld wiederum Referenzmessungen ohne Ionenzugabe durchgeführt und ebenfalls die Abhängigkeit der Koaleszenzeffizienz von der Kollisionsgeschwindigkeit untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Abbildungen 4.16 und 4.17 dargestellt.



Abbildung 4.16: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit für das System Wasser/Toluol

Abbildung 4.17: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit für das System Wasser/Toluol, aufgeteilt nach Koaleszenzart

Bereits aus der Abbildung 4.16 wird deutlich, dass es zwischen den Systemen, in denen die organische Phase dispers vorliegt, und dem phaseninvertierten System einen deutlichen Unterschied gibt. Im invertierten System tritt, zumindest im untersuchten Bereich der Kollisionsgeschwindigkeit, keine kritische Geschwindigkeit auf, oberhalb der die Koaleszenz vollständig gehemmt ist. Allerdings konnte bei genauerer Analyse der Koaleszenzvorgänge eine Änderung des Koaleszenzverhaltens ab einer bestimmten Geschwindigkeit festgestellt werden. Es wurden dabei zwei Arten der Koaleszenz beobachtet: spontane und verzögerte Koaleszenz. Bei einer spontanen Koaleszenz findet das Zusammenfließen der Tropfen unmittelbar beim ersten scheinbaren Tropfenkontakt ohne sichtbare Deformation eines der beiden Tropfen statt. Ist die Koaleszenz verzögert, werden bei Kontakt sowohl der untere als auch der obere Tropfen zunächst solange stark deformiert bis der obere Tropfen komplett abgebremst wird und sich dessen Bewegungsrichtung umkehrt. Es findet scheinbar eine Tropfenrepulsion statt. Im Verlauf der entgegengesetzten Bewegung kommt es zum Filmriss und die Tropfen koaleszieren. Bei höheren Kollisionsgeschwindigkeiten ergibt sich somit eine wesentlich längere Koaleszenz- bzw. notwendige Kontaktzeit als bei geringen Kollisionsgeschwindigkeiten. Ein visueller Vergleich der beiden beschriebenen Koaleszenzarten ist in Abbildung 4.18 auch nochmals beispielhaft anhand von zwei Bilderserien (oben: spontane Koaleszenz, unten: verzögerte Koaleszenz) veranschaulicht. Wie in Abbildung 4.17 aufgezeigt, treten unterhalb der "Übergangsgeschwindigkeit" sowohl spontane als auch verzögerte Koaleszenz auf, während oberhalb dieser Geschwindigkeit fast ausschließlich verzögerte Koaleszenz stattfindet. Welche der beiden Koaleszenzarten unterhalb der "Übergangsgeschwindigkeit" aufritt, hängt dabei wiederum von den Tropfengrößen ab. Je größer die Differenz der Tropfendurchmesser ist desto wahrscheinlicher ist das Auftreten von spontaner Koaleszenz (siehe Abbildungen 7.3 und 7.4 im Anhang). Der Grund für das veränderte Verhalten im phaseninvertierten System ist die geringere Viskosität der kontinuierlichen Phase von  $\eta_{k,Toluol} = 0,541$  mPa's im Vergleich zu  $\eta_{k,Wasser} = 0,884$  mPa's im O/W-System. Dadurch ändert sich das Filmdrainageverhalten. Der Film kann aufgrund der geringeren Viskosität schneller abfließen und es tritt bei geringen Kollisionsgeschwindigkeiten spontane Koaleszenz auf. Bei höheren Geschwindigkeiten wird der Film zunächst zwischen den Tropfen eingeschlossen, kann aber dennoch innerhalb der Kontaktzeit bis zum Erreichen der kritischen Filmdicke abfließen. Es tritt verzögerte Koaleszenz auf.



Abbildung 4.18: Bilderserien der zwei unterschiedlichen Koaleszenzarten im System Wasser/Toluol  $(d_O = 2 \text{ mm}, d_U = 1 \text{ mm})$ , oben: spontane Koaleszenz bei geringen Kollisionsgeschwindigkeiten (Tropfenabstand 2 mm), unten: verzögerte Koaleszenz bei höheren Kollisionsgeschwindigkeiten (Tropfenabstand 3 mm)

Zusammenfassend ist in Abbildung 4.19 für alle untersuchten Stoffsysteme die Koaleszenzeffizienz über der dimensionslosen Kapillarzahl *Ca* aufgetragen. Die Kapillarzahl, welche das Verhältnis von deformierenden viskosen Kräften zu den formerhaltenden Grenzflächenkräften beschreibt, ist definiert als:

$$Ca = \frac{\eta_k \cdot v_{koll}}{\gamma} = \frac{We_P}{Re_P}$$
(4.3)

mit 
$$We_P = \frac{\rho_k \cdot v_{koll}^2 d_P}{\gamma}$$
 und  $Re_P = \frac{\rho_k \cdot v_{koll} d_P}{\eta_k}$  (4.4) / (4.5)

Ist die  $Ca \gg 1$  können auftretende viskose Kräfte nur durch starke Tropfendeformationen ausgeglichen werden. Der Tropfen ist nicht mehr sphärisch. Für  $Ca \ll 1$  hingegen sind die Grenzflächenkräfte dominant und der Tropfen bleibt annähernd immer sphärisch.



Abbildung 4.19: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kapillarzahl für alle untersuchten Stoffsysteme

Die in den Experimenten auftretenden Kapillarzahlen sind alle deutlich kleiner als 1. Die Werte liegen für alle Stoffsysteme im Bereich von  $Ca = 6 \cdot 10^4$  bis 1,5 $\cdot 10^3$ , d. h. die Tropfen haben jederzeit Kugelgestalt. Dieser Wertebereich deckt sich auch mit Literaturangaben, wonach  $Ca < 10^{-2}$  sein muss, damit strömungsinduzierte Koaleszenz auftritt (Chesters, 1991; Borrell et al., 2004). Aus der Existenz einer kritischen Kollisionsgeschwindigkeit bzw. Übergangsgeschwindigkeit für alle Stoffsysteme, ergibt sich nach Gleichung 4.3 auch jeweils eine kritische Kapillarzahl. Die kritische Kapillarzahl  $Ca_{krit}$  für Toluol/Wasser liegt bei 1,5 $\cdot 10^{-3}$  und für Heptan/Wasser aufgrund der höheren Grenzflächenspannung bei  $6 \cdot 10^{-4}$ . Die kritische Kapillarzahl für Wasser/Toluol ist niedriger als bei Toluol/Wasser aufgrund der niedrigeren Viskosität der kontinuierlichen Toluolphase. Allerdings handelt es sich nicht direkt um eine kritische Kapillarzahl, sondern um eine Übergangskapillarzahl  $Ca_{trans}$ , da sich nur das Koaleszenzverhalten ändert, Koaleszenz oberhalb dieses Wertes aber nicht inhibiert ist. Das Auftreten von kritischen Kapillarzahlen wurde auch von Leal (2004) bei Koaleszenzuntersuchungen in Polymersystemen beobachtet ( $Ca_{krit} \approx 3 \cdot 10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  bei  $\eta^* = 0,59$ ), allerdings bei wesentlich geringeren Reynoldszahlen ( $Re \le 1$ ).

Zusammenfassend sprechen die Ergebnisse der Experimente für eine Begünstigung von Koaleszenz bei niedrigeren Kollisionsgeschwindigkeiten, wie sie auch z. B. von Lehr et al. (2002) beobachtet wurde. Neben der integralen Kollisionsgeschwindigkeit der Tropfen und dem Tropfendurchmesser bzw. -verhältnis spielt bei allen Systemen vor allem die Oszillation infolge der Tropfenablösung von der Kanüle eine wichtige Rolle. Entscheidend ist dabei der Oszillationszustand des Tropfens zum Zeitpunkt der Kollision (Scheele und Leng, 1971; Kamp und Kraume, 2016). So liegt die Kollisionsgeschwindigkeit am Kontaktpunkt der Tropfen je nach Oszillationszustand zwischen den beiden Grenzfällen 0 und  $\rightarrow \infty$  mm/s. Eine detaillierte Auswertung welcher Oszillationszustand bevorzugt zu Koaleszenz führt, erfordert eine ausführliche Bildanalyse einer Vielzahl von Einzeltropfenkollisionen, was nicht Gegenstand der hier gezeigten Untersuchungen war, aber Teil zukünftiger Untersuchungen sein könnte.

Basierend auf den eigenen Ergebnissen und denen von Kamp und Kraume (2016), nach denen oberhalb einer kritischen Kollisionsgeschwindigkeit bzw. kritischen Kapillarzahl keine Koaleszenz auftritt, wurden die Abstände für alle folgenden Experimente mit Ionenzugabe so gewählt, dass die Kollisionsgeschwindigkeit der Tropfen möglichst unterhalb des kritischen Werts lagen. Allerdings konnten die Abstände auch nicht beliebig klein gewählt werden, um einen möglichen Einfluss der Tropfenablösung bzw. der daraus resultierenden Oszillation möglichst gering zu halten. Für die weiteren Untersuchungen im phaseninvertierten Wasser/Toluol-System wurden die Abstände so eingestellt, dass die Kollisionsgeschwindigkeit unterhalb der Übergangsgeschwindigkeit lag, das heißt in dem Bereich, in dem hauptsächlich spontane Koaleszenz auftritt.

Dass die Tropfen in allen Experimenten nahezu sphärische Form besitzen, lässt sich, da der untere Tropfen in einer ruhenden Flüssigkeit aufsteigt, zusätzlich mit Hilfe der dimensionslosen Größen Reynoldszahl *Re* (Gleichung 4.5), Eötvöszahl *Eo* 

$$Eo = \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot d_P^2}{\gamma} \tag{4.6}$$

und Mortonzahl Mo beschreiben.

$$Mo = \frac{g \cdot \eta_k^4 \cdot \Delta \rho}{\rho_k^2 \cdot \gamma^3} \tag{4.7}$$

Die Wertebereiche der drei dimensionslosen Kennzahlen innerhalb der Versuche zum Einfluss der Kollisionsgeschwindigkeit auf die Koaleszenzeffizienz sind Tabelle 4.1 zu entnehmen und in Abbildung 4.20 grafisch dargestellt.

Stoffsystem	<i>Eo</i> (10 <sup>-1</sup> )	Re	<i>Mo</i> (10 <sup>-11</sup> )
Toluol/Wasser	0,8 - 2,3	45 - 270	3,0
Wasser/Toluol		70 - 430	0,36
Heptan/Wasser	$1,\!4-4,\!0$	50 - 150	0,23

Tabelle 4.1: Wertebereiche der dimensionslosen Kennzahlen innerhalb der Versuche in dieser Arbeit



Abbildung 4.20: Tropfengestalt in Abhängigkeit von *Eo*, *Re* und *Mo*; rot: Bereich der Untersuchungen zum Einfluss der Kollisionsgeschwindigkeit; Bereiche der weiterführenden Untersuchungen: blau: Toluol und Wasser, grau: Heptan und Wasser (nach Grace et al. (1976), aus Kraume (2012) geändert, mit Genehmigung von Springer Nature)

Der rot abgegrenzte Bereich in Abbildung 4.20 umfasst den gesamten Bereich innerhalb der vorgestellten Experimente zum Einfluss der Kollisionsgeschwindigkeit auf die Koaleszenzeffizienz. Alle weiterführenden Einzeltropfenuntersuchungen zum Einfluss der Ionenzugabe wurden, wie bereits erwähnt, bei geringen Tropfen(kollisions)geschwindigkeiten ( $v_{koll} < v_{krit}$ ), d. h. geringen *Re* durchgeführt. Der blau eingefärbte Bereich kennzeichnet die Versuche mit Toluol/Wasser bzw. Wasser/Toluol und der graue Bereich die mit Heptan/Wasser. Es wird deutlich, dass grundsätzlich eine kugelförmige Gestalt der Tropfen vorliegt, auch wenn speziell für Heptan/Wasser einige Werte an der Grenze zur regellosen bzw. ellipsoiden Form liegen. Eine Änderung der Tropfenform wäre demnach nur auf den Ablösevorgang an der Kanüle zurückzuführen bzw. findet erst bei Kontakt der zwei Tropfen statt.

#### 4.2.3 Einfluss der Ionenstärke auf die Koaleszenzeffizienz

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, zeigte sich ein starker Einfluss der Kollisionsgeschwindigkeit und der Tropfengröße auf die Koaleszenzeffizienz in den Reinsystemen. Daher wurden die Kanülenabstände und damit die Kollisionsgeschwindigkeiten so gewählt, dass diese unterhalb der gemessenen kritischen Geschwindigkeiten liegen. Die beim jeweiligen Stoffsystem verwendeten Kanülenabstände sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Damit der Einfluss der Ionenzugabe möglichst unabhängig von der Kollisionsgeschwindigkeit untersucht werden konnte, wurde bei jedem untersuchten Tropfengrößenverhältnis jeweils ein Kanülenabstand bzw. eine annähernd konstante Kollisionsgeschwindigkeit eingestellt. Die Auswahl des jeweiligen Kanülenabstands erfolgte auf Basis der im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Experimente im Reinsystem bei einer möglichst hohen Koaleszenzeffizienz.

Dass die Ionenart einen Einfluss haben kann, konnte bereits anhand der Aufstiegsgeschwindigkeiten (siehe Abschnitt 4.2.1) gezeigt werden. Die Ergebnisse zum Einfluss der Ionenart auf die Koaleszenzeffizienz werden im anschließenden Abschnitt 4.2.4 vorgestellt. Hier soll zunächst generell die Abhängigkeit der Koaleszenzeffizienz von der Ionenstärke dargestellt werden, d. h. eine Unterscheidung nach der Ionenart wird nicht getroffen. Im System Toluol/Wasser wurden bei Ionenzugabe analog zum Reinsystem insgesamt sechs Tropfengrößenverhältnisse untersucht, sodass neben der Ionenstärke ein zweiter Einflussparameter vorhanden war. In Abbildung 4.21 ist die über alle Ionenarten gemittelte Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Ionenstärke dargestellt. Zusätzlich wurde zum einen eine Mittelung über alle Tropfendurchmesser und zum anderen nur über Tropfendurchmesser, bei denen der untere Tropfen größer als der obere Tropfen war, durchgeführt. Das Ergebnis einer Messreihe ( $\triangleq$  eine Parameterkombination, siehe Abschnitt 3.2.1) ist eine Wahrscheinlichkeit ( $\lambda = [0,1]$ ). Die gezeigten Fehlerbalken geben deshalb keine Standardabweichung an, sondern den Wertebereich der gemessenen Koaleszenzeffizienzen. Dies ist bei allen folgenden Diagrammen zu den Einzeltropfenversuchen der Fall.

In beiden Fällen ist deutlich die zunehmende Hemmung der Koaleszenz mit steigender Ionenstärke erkennbar. Dennoch tritt für Ionenstärken unter 10<sup>-1</sup> mol/L eine deutliche Streuung der Messwerte auf, was einen starken Einfluss der Ionenart vermuten lässt. Darüber hinaus gibt es einen Einfluss des Tropfengrößenverhältnisses. Es zeigt sich, dass die Koaleszenzeffizienz für  $I < 10^{-1}$  mol/L grundsätzlich höher liegt, wenn der sich bewegende Tropfen größer als der fixierte Tropfen ist. Das stimmt mit den vorangegangenen Resultaten der Experimente im System ohne Ionenzugabe überein (siehe Abbildung 4.15). In Abbildung 4.22 ist die Abhängigkeit der Koaleszenzeffizienz vom Tropfengrößenverhältniss nochmals detaillierter aufgeschlüsselt. Es ist wiederum die über alle Ionenarten gemittelte Koaleszenzeffizienz über der Ionenstärke aufgetragen, diesmal allerdings unterteilt nach den sechs verwendeten Tropfengrößenverhältnissen, angegeben in Form des Äquivalentdurchmessers. Die höhere Koaleszenzeffizienz bei geringen Äquivalentdurchmessern ist, analog zum System ohne Ionenzugabe, auch tendenziell bei geringen Ionenstärken beobachtbar. Bei Ionenstärken  $\geq 10^{-1}$  mol/L ist eine Unterscheidung anhand des Äquivalentdurchmesser aufgrund der vollständigen Koaleszenzhemmung nicht möglich.





Abbildung 4.21: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Ionenstärke im System Toluol/Wasser für alle Tropfendurchmesser und für  $d_U > d_0$ , gemittelt über alle Ionenarten

Abbildung 4.22: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Ionenstärke und dem Äquivalentdurchmesser im System Toluol/Wasser, gemittelt über alle Ionenarten

Beim System Heptan/Wasser mit Ionenzugabe wurden nur stichprobenartig zwei Tropfengrößenverhältnisse untersucht, wobei der dynamische Tropfen größer als der fixierte Tropfen war ( $d_0/d_U$ : 1 mm/ 2 mm bzw. 1,5 mm/2,5 mm). In Abbildung 4.23 ist analog zu Toluol/Wasser zunächst die über alle Ionenarten und die beiden Tropfengrößenverhältnisse gemittelte Koaleszenzeffizienz als Funktion der Ionenstärke dargestellt.



1,0  $d_{eq}$  (mm) 1.3 1.9 0.8 Heptan/Wasse Koaleszenzeffizienz (-) alle lonenarter  $1,0 \text{ mm} \le d_P \le 2,5 \text{ mm}$ 0.6 0,4 0,2 0,0 10<sup>-2</sup> ohne 10<sup>-ť</sup> 10-4 10-10-10<sup>0</sup> 10<sup>1</sup> Zugabe Ionenstärke (mol/L)

Abbildung 4.23: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Ionenstärke für alle Tropfendurchmesser im System Heptan/Wasser, gemittelt über alle Ionenarten

Abbildung 4.24: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Ionenstärke und der beiden untersuchten Äquivalentdurchmesser im System Heptan/Wasser, gemittelt über alle Ionenarten

Die starke Abnahme der binären Koaleszenz mit steigender Ionenstärke bis hin zur vollständigen Inhibierung ab 10<sup>-1</sup> mol/L sowie die Streuung der Messwerte und damit die ebenfalls starke Abhängigkeit von der Ionenart ist mit den Ergebnissen im System Toluol/Wasser vergleichbar. Auch der Einfluss der Tropfengröße zeigt sich bei der weiteren Aufteilung der Messwerte nach dem Tropfengrößenverhältnis bzw. Äquivalentdurchmesser wie in Abbildung 4.24 veranschaulicht. Es wird deutlich, dass ein kleinerer Äquivalentdurchmesser eher zu Koaleszenz führt, wobei einschränkend erwähnt werden muss, dass nur zwei Tropfengrößenverhältnisse bzw. Äquivalentdurchmesser untersucht wurden. Grundsätzlich ist allerdings die Kernaussage, dass die Koaleszenzeffizienz mit steigender Ionenstärke sinkt und bei kleineren Äquivalentdurchmessern höher liegt, auch im System Heptan/Wasser gültig.

Beim Vergleich der Ergebnisse beider Stoffsysteme wird deutlich, dass Heptan/Wasser zwar eine höhere Grenzflächenspannung und auch eine größere Dichtedifferenz als Toluol/Wasser aufweist. Allerdings hat das im Hinblick auf die Abhängigkeit der Koaleszenzeffizienz von der Ionenstärke keinen Einfluss. Unterschiede zwischen den beiden Stoffsystemen zeigen sich demnach nur im Reinsystem anhand der geringeren kritischen Kapillarzahl und der höheren Koaleszenzeffizienz für Heptan/Wasser.

Die gezeigten Ergebnisse stehen im Gegensatz zu denen von Stevens et al. (1990), die bei Zugabe von NaCl sowohl für das System Toluol/Wasser als auch Heptan/Wasser keine Koaleszenzhemmung beobachten konnten. Allerdings untersuchten sie die Koaleszenz von Einzeltropfen an einer Grenzfläche, wobei Kontakt- bzw. Koaleszenzzeiten von mehreren Sekunden gemessen wurden. Damit ist eine Vergleichbarkeit mit dem hier untersuchten dynamischen System, in dem die Kontaktzeit im Millisekundenbereich liegt, nur bedingt möglich. Darüber hinaus gibt es keine Veröffentlichungen, die speziell die Koaleszenzeffizienz von Einzeltropfen in Abhängigkeit von der Ionenzugabe untersucht haben. Eine vermutete Verbesserung der Koaleszenz bei hohen Ionenstärken von 1 mol/L infolge der Komprimierung der elektrochemischen Doppelschicht wurde nicht beobachtet.

Im phaseninvertierten System Wasser/Toluol wurden ebenfalls nur zwei Tropfengrößenverhältnisse (dieselben wie bei Heptan/Wasser) untersucht. Im Gegensatz zu den beiden Stoffsystemen, in denen die organische Phase dispers vorliegt, zeigte sich kein Einfluss der Ionenzugabe auf die Koaleszenzeffizienz. Das heißt, bei Einstellung einer Kollisionsgeschwindigkeit von  $v_{koll} < v_{trans}$ , bei der im Reinsystem für die beiden Tropfengrößenverhältnisse die Koaleszenzeffizienz bei 100% lag, war keine Abnahme der Koaleszenzneigung im untersuchten Ionenstärkebereich feststellbar. Die Ursache könnte darin liegen, dass die Ionen nahezu komplett unlöslich in den verwendeten unpolaren Lösungsmitteln sind und somit ausschließlich in der Wasserphase vorliegen. Damit kommt es auch nur zu einer schwachen Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht um die dispersen Wassertropfen und somit auch nur zum Auftreten eines geringen repulsiven Grenzflächenpotentials bzw. daraus resultierend einer repulsiven elektrostatischen Kraft. Lyklema (1995) spricht in diesem Zusammenhang von einer "unpolaren Doppelschicht", die qualitativ der elektrochemischen Doppelschicht in polaren Flüssigkeiten entspricht, sich aber stark quantitativ davon unterscheidet. Das bestätigten Briscoe und Horn (2004), die mittels

eines Surface Force Apparatus (SFA, Details siehe Israelachvili et al. (2010)) zeigen konnten, dass die repulsiven Grenzflächenkräfte in unpolarem Decan zwar recht weitreichend (> 200 nm), aber um mehr als eine Größenordnung geringer als in Wasser sind.

Es muss allerdings auch erwähnt werden, dass es teilweise unerklärliches Verhalten innerhalb der Versuche gab. So konnte bei einigen Versuchen eine scheinbare Anziehung der beiden Tropfen beobachtet werden, deren Ursache nicht geklärt wurde (z. B. konnte unzureichende Erdung der Testzelle ausgeschlossen werden), auch weil dieses Phänomen bei verschiedenen Ionenstärken beobachtet werden konnte.

#### 4.2.4 Einfluss der Ionenart auf die Koaleszenzeffizienz

Wie bereits gezeigt wurde, sinkt die Koaleszenzeffizienz mit steigender Ionenstärke. Zunächst wurde dabei auf eine Unterscheidung nach der Ionenart verzichtet. Allerdings können Effekte auftreten, die spezifisch für die verwendete Ionenart sind (siehe Abschnitt 2.2.3). In der Literatur werden diese ionenspezifischen Effekte meist oberhalb der Gültigkeitsgrenze der DLVO-Theorie ( $I \le 5 \cdot 10^{-2}$  mol/L) beschrieben. Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Koaleszenz oberhalb dieser Ionenstärke vollständig inhibiert ist. Ionenspezifische Effekte konnten allerdings auch bereits bei geringen Ionenstärken beobachtet werden (Marcus, 2009). Im folgenden Abschnitt wird deshalb diskutiert, ob die Einzeltropfenkoaleszenz in den untersuchten Stoffsystemen bei geringen Ionenstärken von der Art der zugegebenen Ionen abhängt.

Dazu werden zunächst die bereits vorgestellten Messwerte zur Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Ionenstärke nach den einzelnen verwendeten Ionenarten aufgeteilt. Für das System Toluol/Wasser ist diese Aufteilung in Abbildung 4.25 dargestellt. Die gezeigten Werte der Koaleszenzeffizienz sind dabei für alle untersuchten Tropfengrößenverhältnisse gemittelt und die Anordnung entspricht der klassischen Hofmeisterreihe (Abbildung 2.13) von kosmotrop (links) nach chaotrop (rechts). Im Diagramm ist die mittlere Koaleszenzeffizienz des Reinsystems als gestrichelte Linie dargestellt.



Abbildung 4.25: Koaleszenzeffizienz im System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke, unterteilt nach der Ionenart, gemittelt über alle untersuchten Tropfengrößenverhältnisse

Es wird hier bereits deutlich, dass die Ionenart bei Ionenstärken unterhalb von 10<sup>-1</sup> mol/L durchaus einen erheblichen Einfluss auf das Koaleszenzverhalten von Toluoltropfen in Wasser hat. So zeigt sich bei den meisten Ionen schon bei geringen Ionenstärken eine starke Koaleszenzhemmung, wobei es sowohl eine stetig abnehmende als auch zu-/abnehmende (oder umgekehrt) Koaleszenzneigung in Abhängigkeit von der Ionenstärke gibt. Für NaCl liegt die Koaleszenzeffizienz bei geringen Ionenstärken sogar oberhalb der des Systems ohne Ionenzugabe. Allerdings gibt es auch eine starke Streuung der Werte, anhand derer wieder die starke Abhängigkeit von der Tropfengröße erkennbar ist, wie in Abschnitt 4.2.2 gezeigt.

Um eine konkretere Aussage bezüglich des Einflusses der Ionenart treffen zu können und für die bessere Vergleichbarkeit der Stoffsysteme untereinander, sind in der Abbildung 4.26 die Ergebnisse für die in allen Versuchen untersuchten Tropfengrößenverhältnisse  $d_0/d_U = 1 \text{ mm}/2 \text{ mm} (d_{eq} = 1,3)$  bzw. 1,5 mm/2,5 mm ( $d_{eq} = 1,9$ ) aufgezeigt. Bei beiden Tropfengrößenverhältnissen gab es in allen Systemen ohne Ionenzugabe jeweils eine hohe Koaleszenzeffizienz (dargestellt jeweils als gestrichelte Linie), sodass sich der Einfluss der Ionen am besten ablesen lässt.



Abbildung 4.26: Koaleszenzeffizienz im System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke, unterteilt nach der Ionenart für zwei ausgewählte Tropfengrößenverhältnisse

In den Diagrammen werden die Unterschiede zwischen den Ionenarten, aber vor allem auch die Sensitivität gegenüber dem Tropfengrößenverhältnis, nochmals deutlicher. Für NaCl liegt die Koaleszenzeffizienz für geringe Ionenstärken jeweils oberhalb der des Systems ohne Ionenzugabe, wohingegen bei allen anderen Ionenarten teils ein deutlicher Unterschied zwischen den Tropfengrößenverhältnissen besteht. Für  $d_0/d_U = 1$  mm/2 mm zeigt sich für alle anderen Ionenarten eine stetige Abnahme der Koaleszenzeffizienz mit steigender Ionenstärke. Eine Ausnahme gibt es für NaClO<sub>4</sub>. Dort tritt nach fast kompletter Hemmung bei 10<sup>-5</sup> mol/L wieder eine ungewöhnlich hohe Koaleszenzeffizienz bei 10<sup>-3</sup> mol/L auf. Dieses Verhalten konnte sowohl in einem Wiederholungsversuch als auch bei Heptan/Wasser (siehe Abbildung 4.27) reproduziert werden. Für  $d_0/d_U = 1,5$  mm/2,5 mm zeigt sich analog zu NaCl bei geringen Ionenstärken von NaOH eine höhere Koaleszenzneigung als ohne Ionenzugabe. Bei Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tritt mit der erhöhten Koaleszenzeffizienz bei 10<sup>-3</sup> mol/L nach anfänglicher Hemmung ein ähnliches Verhalten wie zuvor für NaClO<sub>4</sub> beim anderen Tropfengrößenverhältnis auf. Für NaSCN zeigt sich nach anfangs starker Koaleszenzhemmung eine geringe aber zumindest messbare Verbesserung der Koaleszenz bei 1 mol/L, während beim anderen chaotropen Salz NaClO<sub>4</sub> die Koaleszenz im gesamten Ionenstärkebereich stark gehemmt ist.

Die unterschiedliche Wirkung der Ionen bei den geringen Ionenstärken von 10<sup>-5</sup> und 10<sup>-3</sup> mol/L ist insbesondere dadurch interessant, da weder die Stoffwerte (Viskositäten, Dichten und Grenzflächen-spannungen) noch das Zetapotential in diesem Bereich von der Ionenart abhängig sind (siehe Abschnitt 3.1.2). Eine Ausnahme bildet dabei NaOH, bei dem bereits ab 10<sup>-3</sup> mol/L eine signifikante Änderung sowohl der Grenzflächenspannung als auch des Zetapotentials gemessen wurde. Das OH<sup>-</sup>-Ion ist hierbei allerdings auch das einzige, durch das der pH-Wert des Systems verändert wird. Betrachtet man die nach der DLVO-Theorie berechnete resultierende Kraft aus repulsiver elektrostatischer Kraft und attraktiver van-der-Waals-Kraft (Abbildung 3.6), dürfte es dennoch keinen Einfluss der Ionenart unterhalb von 10<sup>-2</sup> mol/L geben, da die berechnete DLVO-Kraft für alle gezeigten einwertigen Ionen gleich ist. Dadurch wird die auch schon in Abschnitt 2.2.2 beschriebene eingeschränkte Anwendbarkeit der DLVO-Theorie sichtbar.

In Abschnitt 4.2.3 wurde gezeigt, dass die Ionenzugabe im phaseninvertierten System generell keinen (hemmenden) Einfluss auf die Koaleszenz hat. Dementsprechend ist eine Aufteilung nach der Ionenart nicht sinnvoll.

Die Ergebnisse für Heptan/Wasser sind in der Abbildung 4.27, aufgeteilt für die beiden speziellen Tropfengrößenverhältnisse, dargestellt. Die Koaleszenzeffizienz der Reinsysteme ist wieder durch die gestrichelte bzw. gepunktete Linie dargestellt. Bei NaSCN fehlt der Datenpunkt bei I = 1 mol/L, da es während der Versuchsreihe zu einer rötlich-bräunlichen Verfärbung der wässrigen Phase kam. Das war ausschließlich bei dieser Ionenstärke zu beobachten und ist vermutlich auf eine beginnende Komplexbildung von Eisen(III)-thiocyanat infolge von freien Eisenionen zurückzuführen. Diese wurden möglicherweise aus der Testzelle gelöst, da diese keine vollständig geschlossene Oberfläche (z. B. an den Schweißnähten) besitzt. In der Analytik wird eben jene Reaktion zum Nachweis von Eisen(III)-Ionen verwendet (van Hoek, 2000). Eine Komplexbildung bei geringeren Ionenstärken kann nicht ausgeschlossen werden, eine Verfärbung war allerdings innerhalb der Versuche optisch nicht wahrnehmbar.



Abbildung 4.27: Koaleszenzeffizienz im System Heptan/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke, unterteilt nach der Ionenart für zwei ausgewählte Tropfengrößenverhältnisse

Es zeigt sich wiederum, dass die Ionenart auch bei Heptan/Wasser bei geringen Ionenstärken einen Einfluss auf das Koaleszenzverhalten besitzt, aber dennoch Unterschiede zwischen den beiden Stoffsystemen bestehen. Der Einfluss des Tropfengrößenverhältnisses tritt hier ebenfalls auf. Für  $d_0/d_U = 1 \text{ mm/2} \text{ mm}$  zeigt sich eine stetige Abnahme der Koaleszenzeffizienz für SCN<sup>-</sup> und SO4<sup>2-</sup>. Für die anderen Ionenarten tritt bei allen Ionenstärken eine nahezu komplette Hemmung auf, wobei auch hier die bereits erwähnte Koaleszenzzunahme bei 10<sup>-3</sup> mol/L NaClO<sub>4</sub> beobachtet wird. Bei  $d_0/d_U = 1,5 \text{ mm/2},5 \text{ mm}$  tritt mit Ausnahme von NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 10<sup>-5</sup> mol/L im gesamten Ionenstärkebereich fast vollständige Koaleszenzhemmung auf.

Bei beiden Stoffsystemen kann ein Einfluss der Kollisionsgeschwindigkeit bzw. der Oszillation infolge der Tropfenablösung nicht ausgeschlossen werden. Basierend auf den Versuchen ohne Ionenzugabe mussten in diesem System sehr geringe Kollisionsgeschwindigkeiten bzw. Tropfenabstände realisiert werden. Bei Toluol/Wasser lagen diese bei 0,5 - 1,0 mm und bei Heptan/Wasser mit 0,2 - 0,5 mm. Bei diesen äußerst geringen Tropfenabständen ist ein systematischer Einfluss der Tropfenablösung bzw. eine Überlagerung nicht auszuschließen.

Zur Beschreibung der ionenspezifischen Effekte bzw. zur Kategorisierung der Ionenarten existieren generell unterschiedliche Konzepte, wie z. B. die Hofmeisterreihe oder das HSAB-Konzept (Abschnitt 2.2.3). Ob ausgehend von den experimentellen Ergebnissen eine Anordnung der hier untersuchten Ionen nach einem der bekannten Konzepte möglich ist, wird im Folgenden überprüft. Dabei wird nur auf die Anionen eingegangen, da von ihnen maßgeblich die Effektivität von Salzen abhängt (Marcus, 2009) und das Kation innerhalb dieser Arbeit nicht verändert wurde. Eine erste allgemeine Anordnung von Ionen ist mittels ihrer Radien möglich, aus denen sich aber auch viele andere spezifische Eigenschaften ableiten lassen (vgl. Abbildung 2.14). Der Ionenradius findet u. a. Eingang in die Berechnung der ionenstärkeabhängigen Aktivitätskoeffizienten (siehe Abschnitt 2.2.1). Es muss zwischen dem eigentlichen Ionenradius und dem Radius infolge der Hydratisierung bei einer Lösung der Ionen in einer wässrigen Phase (= effektiver Ionenradius) unterschieden werden. Sowohl die eigentlichen Ionenradien als auch die Dicke der Hydrathülle sind ionenspezifisch. Die Ionenradien im unhydratisierten Zustand sowie die Dicke der Hydrathülle sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Ergänzend sind die räumliche Struktur der Ionen, die B-Koeffizienten nach Jones-Dole, die Einordnung nach dem HSAB-Konzept sowie die Eigenschaft, ob und welchen Einfluss ein Ion auf die Struktur des umgebenden Wassers hat, aufgeführt.

Größe/Konzept	$Na^+$	SO4 <sup>2-</sup>	OH-	Cl-	ClO <sub>4</sub> -	SCN <sup>-</sup>
Ionenradius $r_{i,0}$ (Å) <sup>1)</sup>	1,02	2,3	1,1	1,81	2,4	2,13
Dicke der Hydrathülle (Å) <sup>1)</sup>	2,58	1,5	1,9	1,49	1,0	1,37
Struktur des Ions in Wasser	sphärisch	tetra- edrisch	(zylind- risch)	sphärisch	tetra- edrisch	gestreckt
Jones-Dole B-Koeffizient (L/mol) für $H_2O$ bei 25°C <sup>2)</sup>	0,085	0,206	0,122	-0,005	-0,061	-0,103
Einfluss auf Wasserstruktur 3)*)	GR	SB	SM	SB	SB	SB
HSAB-Konzept <sup>4)</sup>	hart	hart	hart	hart	hart	weich

Tabelle 4.2: Eigenschaften der untersuchten Ionen nach unterschiedlichen Kriterien

\*) SB – strukturbrechend, SM – strukturbildend, GR – Übergangsbereich

<sup>1)</sup> (Marcus, 2009, 2012), <sup>2)</sup> (Jenkins und Marcus, 1995), <sup>3)</sup> (Marcus, 2009), <sup>4)</sup> (Pearson, 1968)

Bei den Ionenradien ergibt sich nach aufsteigender Größe die Reihenfolge  $OH^- \rightarrow Cl^- \rightarrow SCN^- \rightarrow SO_4^{2-}$  $\rightarrow$  ClO<sub>4</sub>, während sie für die Dicke der Hydrathülle annähernd reziprok ist. Ordnet man die Ionenarten (ausgenommen OH<sup>-</sup>, siehe Erläuterung unten) bei  $I = 10^{-5}$  mol/L für Toluol/Wasser gemäß Abbildung 4.26 (gemittelt über beide Tropfengrößenverhältnisse) qualitativ aufsteigend nach zunehmender Koaleszenzhemmung an, entspricht die Anordnung annähernd den Ionenradien mit aufsteigender bzw. den Dicken der Hydrathüllen mit absteigender Größe. Das bedeutet, dass je kleiner die Ionen und dementsprechend dicker die Hydrathüllen sind, desto höher ist die Koaleszenzneigung des Systems. Im Fall von hydratisierten Ionen könnte eine bessere Abschirmung der negativen Ladung mit zunehmender Hydrathülle und dadurch eine Herabsetzung des Grenzflächenpotentials bzw. der elektrostatischen Kräfte eine mögliche Erklärung sein. Adsorbieren die Ionen an der Tropfenoberfläche, streifen sie beim Eintritt in die innere Helmholtz-Schicht die Hydrathülle ab (Grahame, 1947). Demnach würden Ionen mit einem größeren Radius eine weiter reichende elektrostatische Wirkung als kleinere Ionen aufweisen. Für Heptan/Wasser ist die experimentell bei  $I = 10^{-5}$  mol/L gefundene Reihenfolge der Ionen aufsteigend nach zunehmender Koaleszenzhemmung (Abbildung 7.5 im Anhang) nahezu analog zu Toluol/Wasser. Somit ist eine identische Erklärung anhand der Dicken der Hydrathüllen bzw. Ionenradien möglich. Eine Ausnahme bildet in beiden Stoffsystemen, wie bereits erwähnt, das OH-Ion. Es besitzt zwar den kleinsten Ionenradius und die dickste Hydrathülle, beeinflusst aber zusätzlich den pH-Wert im System. Daraus resultiert vermutlich, dass die nach obigem Ansatz zu vermutende geringste Koaleszenzhemmung innerhalb der Versuche nicht zu beobachten war.

Bei  $I > 10^{-5}$  mol/L ist eine Anordnung der Ionen anhand der Ionenradien bzw. Hydrathüllendicken nicht mehr möglich und beide Stoffsysteme unterscheiden sich teils deutlich. Hier spielt vermutlich bereits das spezifische Adsorptionsverhalten der Ionen an der O/W-Grenzfläche, u. a. aufgrund der leicht unterschiedlichen Polaritäten von Toluol und Heptan, eine Rolle. Daraus ergeben sich letztendlich auch die Abweichungen in den Reihenfolgen der Ionen nach ihrer Koaleszenzbeeinflussung für beide Stoffsysteme über den gesamten Ionenstärkebereich (siehe Abschnitt 4.2.6).

Eine alternative Erklärung zur Wirkung der Ionen auf Grundlage der anderen Ioneneigenschaften und Konzepte war ebenfalls nicht möglich. Die effektiven Ionenradien gehen zwar direkt in die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten ein, eine Differenzierung der Ionenarten anhand der mittleren Aktivitätskoeffizienten ergibt sich allerdings erst bei Ionenstärken  $> 10^{-3}$  mol/L (Abbildungen 2.8 und 2.9), bei denen innerhalb dieser Versuche eine vollständige Koaleszenzhemmung gemessen wurde. Es lässt sich somit kein funktioneller Zusammenhang zwischen der gemessenen Koaleszenzeffizienz und den Aktivitätskoeffizienten herstellen. Im Rahmen des HSAB-Konzepts unterscheidet sich nur das weiche SCN-Ion (geringe Ladungsdichte, großer Radius) von allen anderen Ionen, die demnach hart sind (hohe Ladungsdichte, kleiner Radius). Eine weitere Besonderheit von SCN- ist außerdem, dass es sich um ein gestrecktes Ion handelt (Marcus, 2012). Die anderen mehratomigen Ionen SO42- und ClO4- besitzen eine Tetraeder-Struktur, Cl<sup>-</sup> ist sphärisch. Während OH<sup>-</sup> im unhydratisierten Zustand eine zylindrische Form hat, ist die Struktur in Wasser nicht einfach vorhersagbar (Agmon et al., 2016). Die Ordnung der untersuchten Ionen nach dem Jones-Dole B-Koeffizient entspricht der Hofmeisterreihe (Abbildung 2.13). Beide Reihen sortieren die Ionen dabei auch nach ihrem Einfluss auf die Wasserstruktur (strukturbildend/kosmotrop oder strukturzerstörend/chaotrop). Es ist ersichtlich, dass sich auf Basis all dieser Konzepte bzw. Ioneneigenschaften keine Analogie zu der gefundenen Ionenanordnung finden lässt.

Aus der Diskussion wird die Komplexität der Ordnung von Ionen anhand von bestimmten Eigenschaften deutlich. Es existiert kein allgemein gültiges Konzept, wobei für geringe Ionenstärken eine Erklärung auf Basis von Ionenradien bzw. Hydrathüllendicken möglich sein könnte. Dennoch ist vermutlich eine Kombination aus mehreren spezifischen Eigenschaften sowie ein Zusammenspiel mit den im untersuchten Bereich geringer Ionenstärken ( $10^{-5} - 10^{-1}$  mol/L) relevanten elektrostatischen Wechselwirkungen entscheidend. Darüber hinaus spielen in physikalischen Prozessen wie der Koaleszenz, wie sich gezeigt hat, auch weitere System- und Prozessparameter (hier z. B. Tropfengröße, Fluiddynamik) eine wichtige Rolle.

#### 4.2.5 Koaleszenzzeit

Während der Fokus in dieser Arbeit auf der experimentellen Analyse der Koaleszenzeffizienz unter dem Einfluss unterschiedlicher Ionen anhand von Reihenuntersuchungen lag, wurden beim Projektpartner parallel Detailuntersuchungen zu Koaleszenzzeiten durchgeführt. Ein Teil dieser Ergebnisse, die ausschließlich im System Toluol/Wasser erzielt wurden, soll an dieser Stelle kurz vorgestellt und Zusammenhänge mit den eigenen Ergebnissen evaluiert werden.

Vor der Analyse des Einflusses einer Ionenzugabe auf die Koaleszenzzeit wurde zunächst das Reinsystem untersucht. In Abbildung 4.28 sind die beim Projektpartner experimentell ermittelte Koaleszenzzeit ( $\triangleq$  Zeit vom ersten sichtbaren Kontakt der Tropfen bis zum Filmriss, Details siehe Gebauer (2018)) und die in dieser Arbeit bestimmte Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit vom Äquivalentdurchmesser gezeigt. Ergänzend ist eine an die experimentellen Daten angepasste Korrelation für die Abhängigkeit der Koaleszenzzeit vom Äquivalentdurchmesser der Form  $t_{koal} \propto d_{eq}^{x}$  (Charles und Mason, 1960a) eingetragen.



Abbildung 4.28: Koaleszenzzeit und Koaleszenzeffizienz als Funktion des Äquivalentdurchmessers im System Toluol/Wasser, experimentelle Daten zur Koaleszenzzeit aus Gebauer (2018)

Die Zunahme der Koaleszenzzeit und die gleichzeitige Abnahme der Koaleszenzeffizienz (siehe Abschnitt 4.2.2) mit steigendem Äquivalentdurchmesser sind deutlich ablesbar. Die Werte für die Koaleszenzzeit wurden mittels oben genannter Korrelation gefittet. In der Literatur sind für Flüssig/flüssig-Systeme experimentell bestimmte Exponenten zwischen 0,6 und 3,6 zu finden (Kamp et al., 2017). Der hier bestimmte Exponent von 1,97 liegt damit in guter Übereinstimmung mit diesen Werten.

Wichtig ist zu erwähnen, dass die Messdaten nicht simultan in einer Versuchsreihe erhalten wurden. Während die Koaleszenzzeiten beim Projektpartner gemessen wurden, erfolgte die Bestimmung der Koaleszenzeffizienz in den Reihenuntersuchungen dieser Arbeit. Der Vergleich der Messreihen soll vor allem den Zusammenhang zwischen Koaleszenzzeit und der Koaleszenzeffizienz verdeutlichen. Je größer die Tropfen werden, desto länger braucht der zwischen ihnen eingeschlossene Film, um abzufließen (Drainagezeit) und die Koaleszenzzeit steigt. Gleichzeitig wird aber auch die benötigte Kontaktzeit länger, um die kritische Filmdicke zu erreichen. Gerade bei dynamischen Tropfenkollisionen wie in dieser Arbeit reicht bei größeren Tropfen die Kontaktzeit nicht mehr aus bzw. ist geringer als die notwendige Drainagezeit und die Wahrscheinlichkeit von Koaleszenz sinkt.

Der Einfluss der Zugabe von Ionen wurde für alle Äquivalentdurchmesser bzw. Tropfengrößenverhältnisse untersucht. In Abbildung 4.29 sind die experimentell gemessenen Koaleszenzzeiten im System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke dargestellt. Jeder Datenpunkt beinhaltet dabei mindestens zehn Einzelmesswerte (außer bei 1 mol/L, siehe Erklärung unten). Die Koaleszenzzeit für das System ohne Ionenzugabe ist eine Mittelung der in Abbildung 4.28 gezeigten Werte.



Abbildung 4.29: Koaleszenzzeiten für Toluol/Wasser als Funktion der Ionenstärke und -art, Daten aus Gebauer (2018)

Hier ist deutlich die Abhängigkeit der Koaleszenzzeit sowohl von der Ionenart als auch von der Ionenstärke ablesbar. Während bei chaotropen Ionen (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und SCN<sup>-</sup>) die Koaleszenzzeit bei allen Ionenstärken nahezu konstant bleibt, steigt sie bei den anderen Ionen mit der Ionenstärke. Dieser Anstieg wurde auch von Sagert und Quinn (1978) für Hexan/Wasser mit NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis 10<sup>-1</sup> mol/L beobachtet. Für NaCl sinkt die Koaleszenzzeit nach dem Maximum bei 10<sup>-1</sup> mol/L wieder nahezu auf den Wert des Systems ohne Ionenzugabe. Diese Verringerung der Koaleszenzzeit bei 1 mol/L konnte auch von Danner und Schubert (2001) für Petroleumtropfen in Wasser gemessen werden. Die Ergebnisse für NaCl stehen allerdings im Kontrast zu Stevens et al. (1990), die keinen Einfluss auf die Koaleszenzzeit von unpolaren Einzeltropfen (Toluol, Heptan) in Wasser für Ionenstärken von 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-1</sup> mol/L bei Zugabe von NaCl messen konnten. Wie bereits in Abschnitt 4.2.3 diskutiert, untersuchten sie allerdings die Koaleszenz von Tropfen an einer Grenzfläche, bei denen die Koaleszenzzeiten für Toluol/Wasser bei rund 10 s lagen. Die in diesem Projekt durchgeführten dynamischen Untersuchungen mit gemessenen Zeiten im Millisekunden-Bereich sind wesentlich detaillierter und sensitiver.

Auch für diese experimentellen Werte wurde eine Korrelation der Form  $t_{koal} \propto d_{eq}^{x}$ , in der zusätzlich die Abhängigkeit von Ionenart und -stärke implementiert ist, aufgestellt. Einzelheiten zu dieser Korrelation sind in Gebauer et al. (2016) zu finden.

Wie aus Abbildung 4.29 ersichtlich, gibt es bei 10<sup>-1</sup> mol/L für NaOH und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und bei 1 mol/L für NaOH keine Werte. Grund dafür ist die starke Koaleszenzhemmung ab 10<sup>-1</sup> mol/L, wie auch schon in den beiden vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, sodass keine Koaleszenzzeit gemessen werden konnte. Die Hemmung gab es auch bei den anderen Ionen, weshalb die gezeigten Messpunkte auch teilweise nur aus ein oder zwei Einzelmesswerten bestehen. Ob sich ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Koaleszenzzeit und Koaleszenzeffizienz, wie in Abbildung 4.28 in Abhängigkeit vom Äquivalentdurchmesser gezeigt, auch bei Ionenzugabe ergibt, soll anhand Abbildung 4.30 untersucht werden. Dort ist die in dieser Arbeit gemessene Koaleszenzeffizienz für alle Ionenstärken und -arten über den in Abbildung 4.29 gezeigten Koaleszenzzeiten aufgetragen. Es handelt sich dabei jeweils um die mittleren Werte für alle untersuchten Tropfengrößen.



Abbildung 4.30: Koaleszenzeffizienz als Funktion der Koaleszenzzeit für Toluol/Wasser bei Ionenzugabe, Daten der Koaleszenzzeit von Gebauer (2018)

Es ist ersichtlich, dass anders als im System ohne Ionenzugabe kein direkter Zusammenhang zwischen Koaleszenzzeit und Koaleszenzeffizienz hergestellt werden kann. Es ist vielmehr eine starke Ionenspezifität erkennbar. Bei den chaotropen Ionen SCN<sup>-</sup> und ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> liegen die Koaleszenzzeiten unabhängig von der Ionenstärke im Bereich des Systems ohne Zugabe. Die Koaleszenzeffizienz ist bei beiden Ionen durchweg gering. Das ist ebenso bei OH<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> der Fall, allerdings ist dort eine Zunahme der Koaleszenzzeit mit steigender Ionenstärke erkennbar. Einzig bei NaCl zeigt sich bis zu 10<sup>-1</sup> mol/L eine Abnahme der Koaleszenzeffizienz mit steigender Koaleszenzzeit. Zwar nimmt die Koaleszenzzeit bei Erhöhung der Ionenstärke wieder ab, jedoch tritt gleichzeitig auch nahezu komplette Koaleszenzhemmung ein. Die bereits bekannte Sensitivität des Koaleszenzprozesses und der ihn beschreibenden Größen gegenüber der Tropfengröße wird wiederum durch den großen Messwertbereich deutlich.

Für das phaseninvertierte Wasser/Toluol-System und Heptan/Wasser können keine experimentellen Messwerte zur Koaleszenzzeit vorgestellt werden, da dafür keine Messungen beim Projektpartner vorgenommen wurden.

## 4.2.6 Zusammenfassung der Einzeltropfenuntersuchungen

Im Folgenden werden die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Ergebnisse der Einzeltropfenversuche kurz übersichtlich zusammengefasst.

Zunächst konnte anhand der Bestimmung der Aufstiegsgeschwindigkeiten (stationär und transient) der Einzeltropfen im System Toluol/Wasser ohne Ionenzugabe an beiden Projektstandorten gezeigt werden, dass mittels der baugleichen Messaufbauten sowohl reproduzierbare als auch vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Dort zeigte sich die Sensitivität des Parameters Aufstiegsgeschwindigkeit gegenüber Spurenverunreinigungen bzw. dem System zugegebenen Stoffen aufgrund der Veränderung der Grenzflächenmobilität. Diese Sensitivität konnte auch bei der Zugabe der Ionen beobachtet werden. So hatte die Einstellung von Ionenstärken von 10<sup>-1</sup> bzw. 1 mol/L in den meisten Fällen eine Herabsetzung der stationären Aufstiegsgeschwindigkeit von Tropfen mit 1,5 mm und 2,5 mm Durchmesser zur Folge. Vor allem durch die Zugabe von 10<sup>-1</sup> mol/L NaOH sank die Geschwindigkeit nahezu auf den Wert einer starren Partikel. Bei Ionenstärken von 1 mol/L kam es teilweise durch Änderung von Stoffgrößen wie dem Dichte- und Viskositätsverhältnis sogar zu höheren Endgeschwindigkeiten als im System ohne Ionenzugabe.

Bei den Versuchen mit den Stoffsystemen ohne Ionenzugabe ergab sich ein starker Einfluss der Kollisionsgeschwindigkeit auf die Koaleszenzeffizienz. Bei den Systemen Toluol/Wasser und Heptan/Wasser konnte eine kritische Kollisionsgeschwindigkeit, oberhalb der keine Koaleszenz mehr stattfindet, identifiziert werden. Für das phaseninvertierte System Wasser/Toluol konnte eine Übergangsgeschwindigkeit gemessen werden, bei der sich das Koaleszenzverhalten von hauptsächlich spontaner zu verzögerter Koaleszenz änderte. Darüber hinaus zeigte sich eine große Abhängigkeit vom Tropfengrößenverhältnis bzw. Äquivalentdurchmesser, mit einer tendenziellen Abnahme der Koaleszenzeffizienz bei Zunahme dieses Wertes.

In den Experimenten mit Ionenzugabe konnte eine sinkende Koaleszenzeffizienz mit steigender Ionenstärke, ohne Unterscheidung nach Ionenart, bei Toluol/Wasser und Heptan/Wasser gemessen werden. Auch hier zeigte sich anhand der Streuung der Messdaten eine zusätzliche Abhängigkeit vom eingestellten Tropfengrößenverhältnis/Äquivalentdurchmesser. Für das phaseninvertierte System konnte keine Beeinflussung der Koaleszenz durch die Zugabe von Ionen gefunden werden. Bei der detaillierteren Analyse der Ergebnisse wurde ein deutlicher Einfluss der Ionenart nachgewiesen.

Die Ergebnisse aller Untersuchungen mit Ionenzugabe sind in Abbildung 4.31 übersichtlich zusammengefasst. Dort ist für jede untersuchte Ionenart (geordnet nach der klassischen Hofmeisterreihe) die Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von Ionenstärke und Äquivalentdurchmesser dargestellt. Die Punkte innerhalb der Diagramme geben die Messpunkte für eine Parameterkombination wieder.



Abbildung 4.31: Übersicht der Ergebnisse der Einzeltropfenversuche; Koaleszenzeffizienz im System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke und dem Äquivalentdurchmesser, unterteilt nach der Ionenart

Es kann festgehalten werden, dass eine Ordnung der Ionen nach ihrer Wirkung auf die Koaleszenzeffizienz, vor allem stoffsystemübergreifend, anhand der hier erzielten Ergebnisse der Einzeltropfenversuche nicht eindeutig möglich ist. Es wurde mittels der Testzelle versucht, die unbekannten Einflussparameter möglichst zu minimieren und die bekannten voneinander zu entkoppeln. Dennoch ist vor allem die starke Sensitivität der Koaleszenzeffizienz gegenüber dem Tropfengrößenverhältnis und der Oszillation der Tropfen bzw. des Oszillationszustandes zum Zeitpunkt der Kollision deutlich zu beobachten. Schwierig ist zudem ein Vergleich mit Literaturdaten, da keine systematischen Untersuchungen zum Einfluss von Ionen auf die Koaleszenzeffizienz von Einzeltropfen in Flüssig/flüssig-Systemen existieren. Einzig die Abnahme der Koaleszenzeffizienz mit steigendem pH-Wert, wie hier in den Versuchsreihen mit NaOH (pH-Wert 9 – 13) untersucht, wurde von Eiswirth (2014) für dynamische Einzeltropfenversuche beschrieben. Auf Basis der erzielten Ergebnisse ist einzig die Zunahme der Koaleszenzhemmung mit steigender Ionenstärke bei Einzeltropfenkoaleszenz sicher belegbar.

Dennoch sollen hier zumindest exemplarisch die Anordnungen der Ionenarten, die anhand der Ergebnisse der über alle Tropfengrößenverhältnisse gemittelten Koaleszenzeffizienzen gefunden wurden, gezeigt werden. Die Koaleszenzhemmung nimmt von links nach rechts zu.

Toluol/Wasser: 
$$Cl^- \rightarrow OH^- \rightarrow SCN^- \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow ClO_4^-$$
  
Heptan/Wasser:  $SO_4^{2-} \rightarrow SCN^- \rightarrow Cl^- \rightarrow ClO_4^- \rightarrow OH^-$ 

Diese Reihenfolgen sind aufgrund von teils nur geringen Unterschieden zwischen den gemessenen Koaleszenzeffizienzen sowie ungewöhnlichen Ergebnissen, wie der hohen Koaleszenzeffizienz bei 10<sup>-3</sup> mol/L NaClO<sub>4</sub> in beiden Stoffsystemen bzw. NaSCN bei Heptan/Wasser, von eher begrenzter Allgemeingültigkeit und beschränken sich zunächst auf diese Arbeit. Dennoch konnten zumindest für geringe Ionenstärken mögliche Erklärungsansätze für diese Anordnungen auf Basis der ionenspezifischen Dicken der Hydrathüllen und damit einer möglichen Ladungsabschirmung bzw. einer weiter reichenden repulsiven Wirkung größerer adsorbierter Ionen gefunden werden.

Ob diese Reihenfolgen auch auf die polydispersen Systeme übertragbar sind, in denen eine inhomogene Verteilung von fluiddynamischen und Systemgrößen vorliegt, ist Gegenstand der folgenden Kapitel.

## 4.3 Absetzversuche

Bei den standardisierten Absetzversuchen herrschen wesentlich komplexere Verhältnisse als bei den Einzeltropfenversuchen, da hier zusätzlich Schwarmeffekte, Sedimentations- und Aufstiegsvorgänge auftreten und neben der Tropfen-Tropfen-Koaleszenz auch Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz stattfindet.

Die Absetzversuche wurden sowohl als Vorversuche, um das grundsätzliche Verhalten der Stoffsysteme zu charakterisieren, als auch fortlaufend während das Projektes durchgeführt bzw. ergänzt. Im Vorfeld wurden einige mögliche Einflussfaktoren näher untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden kurz vorgestellt.

### 4.3.1 Voruntersuchungen

Der Einfluss des verwendeten Wassers wurde bereits bei den Versuchen zur Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der an den beiden Projektstandorten erzielten Ergebnisse diskutiert (Kapitel 4.1). Zusätzlich wurde die Verwendung von Toluol unterschiedlicher Hersteller mit verschiedenem Reinheitsgrad und ein möglicher Einfluss der CO<sub>2</sub>-Absorption in der wässrigen Phase auf die Absetzzeiten untersucht. Weitere experimentelle Parameter, wie die Größe der verwendeten Flaschen, Schütteldauer und -intensität sowie des Phasenanteils wurden bereits im Rahmen des Aufbaus und der Standardisierung der Absetzversuche eingehend untersucht (Erdt, 2013).

Dass die Reinheit der dispersen Phase einen Einfluss auf Bruch- und Koaleszenzvorgänge in Flüssig/flüssig-Systemen hat, wurde u. a. von Steiner (1996) in Messungen der spezifischen Grenzfläche mit dem System Toluol/Wasser in einer Rührzelle bei Verwendung von technischem und analytischem Toluol nachgewiesen. Da in dieser Arbeit hohe Reinheitsanforderungen vorliegen, werden standardmäßig Chemikalien in Analysequalität verwendet. Ob auch bei Verwendung dieser hochreinen Stoffe Unterschiede auftreten, wurde anhand einiger Vorversuche überprüft. Dazu wurden die Absetzzeiten von vier verschiedenen Toluolsorten bestimmt, deren Reinheit zwischen  $\geq$ 99,5% und  $\geq$  99,9% lag. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.32 dargestellt.

Das Toluol von Fluka zeigte dabei die höchsten Absetzzeiten sowie eine deutlich sichtbare Bildung von Schaum an der Phasengrenzfläche, was ein Indiz für geringe Verunreinigungen des Toluols sein kann. Die Neigung zur Schaumbildung konnte auch beim Toluol von Sigma-Aldrich beobachtet werden. Allerdings wurden hier, anders als beim Toluol von Fluka, kurze Absetzzeiten mit der geringsten Standardabweichung gemessen. Beim Toluol von VWR und von Merck zeigte sich die Schaumbildung nicht. Für das Toluol von VWR ergaben sich jedoch verringerte Einzeltropfenaufstiegsgeschwindigkeiten, was auf eine Immobilisierung der Phasengrenzfläche aufgrund von Verunreinigungen hinweist (Brekow, 2014; siehe auch Kapitel 4.1 und Abschnitt 4.2.1). Es zeigte sich auch in den Absetzversuchen, dass das System Toluol/Wasser äußerst sensitiv gegenüber kleinsten Verunreinigungen ist und bei der automatisierten Bildauswertung auch immer noch eine manuelle Kontrolle erforderlich ist, um eine belastbare Aussage zu erhalten.

Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, wurde bei allen hier vorgestellten Experimenten (Einzeltropfen-, Absetz- und Rührkesselversuche) das Toluol von Merck verwendet. Hauptgrund ist dabei, dass fast ausschließlich dieses Toluol bei den vorangegangenen Forschungsarbeiten zu Flüssig/flüssig-Systemen am Fachgebiet verwendet wurde, wodurch eine Vergleichbarkeit von Versuchsergebnissen gegeben ist. Die Ergebnisse der Voruntersuchungen unterstreichen nochmals zusätzlich die Eignung dieses Toluols. Es hat sich dennoch gezeigt, dass die Absetzzeiten des Systems ohne Zugabe von Ionen starken täglichen Schwankungen unterliegen können. Daher wurde vor allen Versuchsreihen mit Ionenzugabe ein Reinsystem als Referenz vermessen und die Absetzzeiten für die Systeme mit Ionenzugabe auf die Absetzzeit des Referenzsystems bezogen.

Dass eine CO<sub>2</sub>-Absorption in der wässrigen Phase stattfindet, konnte durch eine Abnahme des pH-Wertes von 7 im Reinstwasser zu 5,5 nach der Probenvorbereitung nachgewiesen werden. Ob diese Absorption einen Einfluss auf die Absetzzeiten hat, wurde durch den Vergleich von unbehandelten Proben und unterschiedlich lang mit N<sub>2</sub> entgaster Proben untersucht. Die Ergebnisse dieser Vorversuche sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich die Absetzzeiten im Rahmen der Messungenauigkeit kaum unterscheiden. Es ist eher eine tendenzielle Erhöhung der Absetzzeit mit steigender Entgasungsdauer erkennbar, was auch u. a. von Dudek et al. (2018) beschrieben wurde, die für Heptan/Wasser eine Emulsionsstabilisierung durch Entgasen beobachteten. Auf Grundlage der Ergebnisse wurde in den weiteren Versuchen auf eine Entgasung verzichtet.



Abbildung 4.32: Einfluss der Toluolsorte (Hersteller und Reinheitsgrad) auf die Absetzzeit



Abbildung 4.33: Einfluss der Probenentgasung auf die Absetzzeiten für Toluol/Wasser

#### 4.3.2 Einfluss von Ionenzugabe auf die Absetzzeit

Bei den Einzeltropfenuntersuchungen mit Toluol/Wasser zeigte sich generell eine zunehmende Koaleszenzhemmung mit steigender Ionenstärke, wobei bei geringen Ionenstärken eine Ionenspezifität beobachtet werden konnte. Eine Ordnung der Ionen nach ihrer koaleszenzhemmenden Wirkung ist bei den Absetzversuchen nur ionenstärkenabhängig möglich, wie aus der Abbildung 4.34 ersichtlich ist. Dort sind die gemessenen Absetzzeiten in Abhängigkeit von der Ionenstärke für alle untersuchten Ionenarten dargestellt. Die Absetzzeit ist dabei immer auf das System ohne Ionenzugabe als Referenz bezogen.



Abbildung 4.34: Absetzzeiten für das System Toluol/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke

Bei der geringsten Ionenstärke gibt es zwar für einige Ionen eine Erhöhung der Absetzzeit, allerdings konnte beobachtet werden, dass das Stoffsystem dort grundsätzlich sensitiv in Form stark schwankender Messwerte reagiert. Bei 10<sup>-3</sup> mol/L zeigt sich bei allen Ionen kaum eine signifikante Änderung, während für 10<sup>-1</sup> mol/L die Koaleszenz durch die chaotropen Ionen SCN<sup>-</sup> und ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> stark gehemmt wird und die Absetzzeit äußerst stark ansteigt. Bei weiterer Erhöhung der Ionenstärke auf 1 mol/L kommt es für diese beiden Ionen dagegen zu einer drastischen Abnahme der Absetzzeit und damit einer Aufhebung der Koaleszenzhemmung. Gleichzeitig erhöht sich die Absetzzeit für OH<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>-2-</sup> deutlich. Es tritt somit eine Abhängigkeit von der Ionenart bei Ionenstärken  $\geq 10^{-1}$  mol/L auf, was in Einklang mit der Literatur steht (siehe Abschnitt 2.2.3). Während sich bei 10<sup>-1</sup> mol/L die gemäß der Hofmeisterreihe erwartete Koaleszenzhemmung durch die chaotropen Ionen zeigt, tritt für 1 mol/L quasi eine Umkehrung ein und die kosmotropen Ionen wirken hemmend. Bei OH<sup>-</sup> kann zusätzlich der hohe pH-Wert von 14 ein Grund für die Inhibierung der Koaleszenz sein, was auch von Simon (2004) für Butylacetat/Wasser und Kraume et al. (2004) für Anisol/Wasser berichtet wurde.

Die Bestimmung der Absetzzeit im phaseninvertierten System Wasser/Toluol konnte aufgrund der erschwerten optischen Zugänglichkeit (siehe untere Bilderserie in Abbildung 4.36) nicht mittels der automatisierten Bildauswertung erfolgen, sondern wurde manuell vorgenommen. Daher sind die Ergebnisse der Untersuchungen eher als qualitativ anzusehen. Die Ergebnisse für die drei untersuchten Ionenstärken sind in Abbildung 4.35 gezeigt.



Abbildung 4.35: Absetzzeiten für das System Wasser/Toluol in Abhängigkeit von der Ionenstärke

Es ist ersichtlich, dass beide Systeme generell das gleiche Verhalten aufweisen. Auch bei Wasser/Toluol tritt bei 10<sup>-1</sup> mol/L eine äußerst starke Koaleszenzhemmung durch die chaotropen Ionen auf und ebenso wird diese bei einer höheren Ionenstärke von 1 mol/L wieder aufgehoben. Die hemmende Wirkung der kosmotropen Ionen bei dieser Ionenstärke ist zumindest ansatzweise erkennbar.

Das in den Einzeltropfenversuchen beobachtete Verhalten, dass Ionen keinen Einfluss auf die Koaleszenz von Wassertropfen im Lösungsmittel haben, zeigt sich auch in diesem System. Eine Koaleszenzhemmung findet demnach nur bei den infolge des Schüttelns in der wässrigen Phase dispergierten Toluoltropfen statt. Dieses Verhalten soll anhand der Abbildung 4.36 veranschaulicht werden. Dort sind jeweils zwei Bilderserien von Versuchsreihen mit Toluol/Wasser und Wasser/Toluol dargestellt. Es ist jeweils das Stoffsystem ohne Ionenzugabe als Referenz und das System mit 10<sup>-1</sup> mol/L NaSCN, bei dem eine starke Koaleszenzhemmung auftrat, abgebildet. In jeder Bilderserie ist jeweils das Referenzbild vor dem Schüttelvorgang, das erste Bild nach dem Schütteln sowie nach 20 s Absetzen gezeigt. Beim System ohne Ionenzugabe ist zu diesem Zeitpunkt jeweils eine vollständige Phasenseparation zu beobachten gewesen. Im System mit 10<sup>-1</sup> mol/L ist immer noch eine starke Trübung der wässrigen Phase durch die Feinsttropfen von Toluol sichtbar. Selbst nach 10 min Absetzen ist in beiden Fällen, wie im vierten Bild der Serie erkennbar, noch eine Trübung vorhanden. Toluol/Wasser,  $\phi = 0.25$ 

ohne Ionenzugabe



mit 10<sup>-1</sup> mol/L NaSCN

Abbildung 4.36: Bilderserien der Absetzversuche mit Toluol/Wasser (oben) und Wasser/Toluol (unten), jeweils ohne Ionenzugabe und mit 10<sup>-1</sup> mol/L NaSCN

## 4.3.3 Zusammenfassung der Absetzversuche

Wie auch schon bei den Einzeltropfenversuchen wurden im Vorfeld der Absetzversuche die Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei beiden Projektpartnern analysiert. Es konnten gute qualitative und im Allgemeinen auch gute quantitative Übereinstimmungen erzielt werden. Abweichungen zwischen den Ergebnissen resultierten demnach vorrangig aus den unterschiedlichen Qualitäten des verwendeten Wassers. Trotzdem konnte auch im weiteren Verlauf der Versuche durch weiterführende Optimierung der Abläufe (Versuchsdurchführung, Reinigung, Datenauswertung) eine gute Vergleichbarkeit gewährleistet werden.

In einigen Voruntersuchungen wurden ein möglicher Einfluss der in den Experimenten verwendeten Toluolsorte sowie von in den Proben gelöstem CO<sub>2</sub> auf den Absetzvorgang evaluiert. Während die Auswahl des Toluols (Hersteller bzw. Reinheit) einen großen Einfluss auf den Trennvorgang zeigte, konnte keine signifikante Beeinflussung durch mögliche CO<sub>2</sub>-Absorption nachgewiesen werden. Dennoch konnte eine hohe Sensitivität der Experimente gegenüber Spurenverunreinigungen und täglichen Schwankungen speziell im System ohne Ionenzugabe festgestellt werden. Deshalb wurden zum einen feste Reinigungsprozeduren eingeführt und zum anderen vor jeder Versuchsreihe mit Ionenzugabe Referenzmessungen ohne Ionenzugabe durchgeführt, auf die die nachfolgenden Versuche bezogen wurden.

In Abbildung 4.37 sind die Ergebnisse der systematischen Absetzversuche für das System Toluol/Wasser mit Ionenzugabe zusammengefasst. Es sind die bezogenen Absetzzeiten in Abhängigkeit von der Ionenstärke aufgeteilt nach der Ionenart aufgetragen.



Abbildung 4.37: Zusammenfassung der Absetzversuche für Toluol/Wasser - bezogene Absetzzeit in Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art

Aus dem Diagramm ist deutlich eine ionenartabhängige Beeinflussung der Koaleszenz bei höheren Ionenstärken ablesbar. Während es für die nach der Hofmeisterreihe kosmotropen Ionen SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und OH<sup>-</sup> eine tendenzielle Zunahme der Absetzzeit mit der Ionenstärke gibt, zeigen die chaotropen Ionen ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und SCN<sup>-</sup> ein äußerst ausgeprägtes Maximum bei 10<sup>-1</sup> mol/L und bei weiterer Erhöhung der Ionenstärke eine drastische Abnahme der Absetzzeit. Im Vergleich dazu bleibt die Absetzzeit bei NaCl-Zugabe im gesamten Bereich nahezu unverändert gegenüber dem System ohne Ionenzugabe. Während allerdings bei 10<sup>-1</sup> mol/L die nach der Hofmeisterreihe erwartete Koaleszenzhemmung durch die chaotropen Ionen auftritt, ist diese bei 1 mol/L quasi umgekehrt und die kosmotropen Ionen wirken koaleszenzinhibierend. Dass es in Flüssig/flüssig-Systemen zu einem ausgeprägten Maximum in der Phasenseparationszeit bei Ionenzugabe kommen kann, wurde auch von Pfennig und Schwerin (1998) bei Zugabe von NaCl und NaBr im Stoffsystem Wasser/1-Butanol mit  $\varphi = 0,4$  gemessen. Allerdings beobachteten sie ein Maximum bei 10<sup>-3</sup> mol/L, was darauf hinweist, dass die Ionenspezifizität stoffsystemabhängig ist. So konnte Simon (2004) keine Änderung der Trennzeit bei der Zugabe von NaCl bei Butylacetat/Wasser ( $\varphi = 0,1$ ,  $I \leq 1$  mol/L) feststellen, wie es auch innerhalb dieser Arbeit der Fall war.

Die Ergebnisse für die Phasenumkehr (Wasser/Toluol) sind in dem Diagramm nicht eingetragen, da sie zwar generell denselben Verlauf aufweisen, allerdings aufgrund der manuellen Bestimmung nur qualitative Aussagekraft besitzen. Dennoch konnte das bereits bei den Einzeltropfenexperimenten beobachtete Verhalten auch im polydispersen System bestätigt werden, dass eine Hemmung der Koaleszenz fast ausschließlich bei den in der wässrigen Phase befindlichen Toluoltropfen auftritt (siehe Abschnitt 4.2.3). Das heißt, während die eigentliche Phasenseparation sehr schnell abläuft, kann abhängig von der verwendeten Ionenart eine Trübung der wässrigen Phase beobachtet werden (Abbildung 4.36).

Versuche mit Heptan/Wasser konnten aufgrund der zu geringen Differenz der Brechungsindices sowohl mittels der Bildauswertungsroutine als auch durch eine manuelle Auswertung nicht hinreichend genau ausgewertet werden. Daher wurde auf systematische Versuchsreihen mit diesem Stoffsystem verzichtet.

## 4.4 Rührkesseluntersuchungen

Die Rührkesselversuche stellen ausgehend von den Einzeltropfenexperimenten über die Absetzversuche eine weitere Maßstabsvergrößerung dar. Außerdem wird die Komplexität des Prozesses aufgrund der zusätzlichen Überlagerung durch die Fluiddynamik innerhalb des Rührkessels weiter erhöht. Während bei den bisherigen Untersuchungen fast ausschließlich Koaleszenzvorgänge eine Rolle spielten, tritt infolge des kontinuierlichen Leistungseintrags durch das Rühren zusätzlich Tropfenbruch auf. Bei ausreichend langem, konstantem Leistungseintrag stellt sich durch das Gleichgewicht zwischen Tropfenbruch und -koaleszenz eine stationäre Tropfengrößenverteilung ein. Zur näheren Untersuchung des Koaleszenzverhaltens, vor allem bei Ionenzugabe, muss ausgehend vom stationären Zustand der Leistungseintrag schlagartig erniedrigt werden (Sprungversuch), sodass das Gleichgewicht in Richtung Koaleszenz verschoben wird. Der mögliche Einfluss von zugegebenen Ionen ist sowohl im stationären Zustand als auch in den transienten Sprungversuchen anhand der Tropfengrößenverteilung bzw. des Sauterdurchmessers ablesbar. Die erzielten Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

## 4.4.1 Untersuchungen im Stoffsystem ohne Ionenzugabe

Wie in den vorangegangenen Einzeltropfen- und Absetzversuchen mussten als Referenz zunächst Untersuchungen in den Stoffsystemen ohne Ionenzugabe durchgeführt werden. Da der experimentelle Aufbau und die Betriebstemperatur bei allen Versuchen gleichblieben, waren die wichtigsten Prozessparameter der Dispersphasenanteil und der spezifische Leistungseintrag bzw. die Energiedissipationsrate. Der Dispersphasenanteil wurde, abgesehen von einigen Testversuchen, in allen Experimenten konstant bei  $\varphi = 0.1$  gehalten (siehe Tabelle 3.10). Die mittlere massenbezogene Energiedissipationsrate im Rührkessel kann in Abhängigkeit von den eingestellten Rührerdrehfrequenzen mittels der zuvor experimentell bestimmten Rührer-Newtonzahl (siehe Abschnitt 3.2.3) berechnet werden. Ergänzend wurden in Zusammenarbeit mit Nico Jurtz vom FG Verfahrenstechnik einige CFD-Simulationen durchgeführt, aus denen sowohl die mittleren als auch lokale Energiedissipationsraten gewonnen wurden. Darüber hinaus konnten Aussagen z. B. zur Durchmischung des Rührkessels oder zu herrschenden Geschwindigkeitsverteilungen extrahiert werden. Um die Rechenzeit gering zu halten, wurde das System nur stationär einphasig mit konstanten mittleren Dispersionsviskositäten bzw. -dichten gerechnet. Es wurde ein realizable k-E-Turbulenzmodell verwendet. Die Rotation des Rührers wurde mittels Moving Reference Frame modelliert. Eine Evaluation der numerischen Simulation wurde anhand des Vergleichs der experimentell und numerisch bestimmten mittleren Energiedissipationsraten durchgeführt. Es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung und die Abweichungen lagen bei max. 10% (siehe Tabelle 7.3 im Anhang). In den Abbildungen 4.38 und 4.39 sind die Ergebnisse für die Energiedissipationsrate und die Geschwindigkeiten jeweils für Toluol/Wasser und Wasser/Toluol, die sich in den Dispersionsviskositäten und -dichten unterscheiden, exemplarisch für eine Rührerdrehfrequenz von 550 min<sup>-1</sup> dargestellt.



Abbildung 4.38: Verteilungen der Energiedissipationsrate im Rührkessel für Toluol/Wasser (links) und Wasser/Toluol (rechts) bei einer Rührerdrehfrequenz von 550 min<sup>-1</sup>



Abbildung 4.39: Geschwindigkeitsverteilungen im Rührkessel für Toluol/Wasser (links) und Wasser/Toluol (rechts) bei einer Rührerdrehfrequenz von 550 min<sup>-1</sup>

Aus den Abbildungen ist die Ausbildung des erwarteten Strömungsprofils eines Radialförderers mit den beiden charakteristischen torusförmigen Ringwirbeln sehr gut erkennbar. Auch das Auftreten der höchsten Energiedissipationsraten und Strömungsgeschwindigkeiten im Rührerbereich wird gut wiedergegeben. Die Ergebnisse für Toluol/Wasser gelten auch für Heptan/Wasser, da sich die mittleren Dispersionsviskositäten und -dichten nur minimal unterscheiden ( $\eta_{disp,T/W} = 1,2$  mPa s,  $\rho_{disp,T/W} = 984$  kg/m<sup>3</sup>;  $\eta_{disp,H/W} = 1,16$  mPa s,  $\rho_{disp,H/W} = 966$  kg/m<sup>3</sup>). Auch beim Vergleich mit dem phaseninvertierten Wasser/Toluol-System ( $\eta_{disp,W/T} = 0,68$  mPa s,  $\rho_{disp,W/T} = 879$  kg/m<sup>3</sup>) fallen nur marginale Unterschiede auf.

In den experimentellen Untersuchungen wurden die Tropfengrößenverteilungen im rührernahen Bereich aufgenommen, also im Bereich der höchsten Energiedissipationsraten und Geschwindigkeitsgradienten. Dadurch ist ein Vergleich mit bereits in der Arbeitsgruppe für dieselben Stoffsysteme erzielten Ergebnissen, bei denen die Position des Endoskops identisch war, möglich. Für kleine Behältergrößen konnten u. a. Okufi et al. (1990) (D = 110 - 440 mm, H/D = 1) und Ritter und Kraume (1999) (D = 190 - 400 mm, H/D = 1) keine signifikante, lokale Abhängigkeit der stationären Tropfengrößenverteilungen innerhalb gerührter Systeme beobachten. Die innerhalb der Tropfengrößenverteilung auftretenden charakteristischen maximalen und minimalen Tropfendurchmesser, aber auch der häufig angewendete Sauterdurchmesser, sind vom Leistungseintrag bzw. der Energiedissipationsrate abhängig (siehe Kapitel 2.3, *Rührkessel- und Kolonnenversuche*). In Abbildung 4.40 sind die bei den jeweiligen Rührerdrehfrequenzen gemessenen stationären Sauterdurchmesser für die drei untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit von der mittleren Energiedissipationsrate aufgetragen. Diese Werte und die zugrunde liegenden Tropfengrößenverteilungen dienen jeweils als Referenz für die Experimente mit Ionenzugabe.



Abbildung 4.40: Stationäre Sauterdurchmesser der untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit von der mittleren Energiedissipationsrate

Für einen Vergleich der Stoffsysteme untereinander eignet sich zusätzlich eine Auftragung in Abhängigkeit von der Rührer-Weberzahl, die das Verhältnis von turbulenter kinetischer Energie des Strömungsfeldes zur Grenzflächenenergie beschreibt. In die Rührer-Weberzahl gehen Stoffwerte (Dichte der kontinuierlichen Phase, Grenzflächenspannung) und Prozessparameter (Rührerdrehfrequenz, -durchmesser) ein:

$$We_R = \frac{\rho_k \cdot n^2 \cdot d^3}{\gamma} \tag{4.8}$$

In Abbildung 4.41 sind die bereits gezeigten stationären Sauterdurchmesser aller Stoffsysteme nochmals als Funktion der Rührer-Weberzahl aufgetragen.



Abbildung 4.41: Stationäre Sauterdurchmesser der untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit von der Rührer-Weberzahl

Aus den beiden Abbildungen wird die unterschiedliche Abhängigkeit der Stoffsysteme vom Leistungseintrag bzw. der Weberzahl deutlich. Während bei den Systemen, in denen die organische Phase dispers vorliegt, die Steigungen nahezu gleich sind, sind die Abhängigkeiten beim phaseninvertierten System wesentlich stärker ausgeprägt. In der Literatur existieren zahlreiche halbempirische Korrelationen, die den Sauterdurchmesser sowohl als Funktion des Leistungseintrags als auch der Rührer-Weberzahl in der Form  $d_{32} \sim \varepsilon^{C_1} \sim We_R^{C_2}$  beschreiben. Dennoch ist ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen aus der Literatur schwierig, da dort eine Vielzahl von unterschiedlichen Setups (Rührertyp, Geometrie) und Stoffsysteme mit variierenden Dispersphasenanteilen eingesetzt wurden. Alle diese Parameter haben jedoch einen Einfluss auf die Tropfengrößenverteilung und damit auf die ermittelten Exponenten bzw. die abgeleiteten Korrelationen.

Nach den theoretischen Arbeiten von Shinnar (1961) ergeben sich als Grenzfälle die Zusammenhänge  $d_{32} \sim \varepsilon^{-0.4} \sim We_R^{-0.6}$  für bruchdominierte und  $d_{32} \sim \varepsilon^{-0.25} \sim We_R^{-0.375}$  für koaleszenzbestimmte Systeme. Das bedeutet zunächst formal, dass je kleiner die Werte der jeweiligen Exponenten sind, also je stärker die Abhängigkeit des Sauterdurchmessers von  $\varepsilon$  bzw.  $We_R$  ist, desto bruchdominierter bzw. koaleszenzgehemmter ist das System. Die hier experimentell erhaltenen Exponenten zeigen, dass die beiden Systeme, in denen die organische Phase dispers vorliegt, koaleszenzbestimmt sind. Die ermittelten Weber-Exponenten von -0,21 für Toluol/Wasser und -0,28 für Heptan/Wasser sind dabei betragsmäßig kleiner als der theoretische Wert von -0,375, ebenso wie die Exponenten des Leistungseintrags mit -0,14 bzw. -0,18 gegenüber dem theoretischen Wert von -0,25. Es besteht somit bei diesen beiden Systemen nur eine recht geringe Abhängigkeit der Sauterdurchmesser vom Leistungseintrag innerhalb des untersuchten
Bereichs. Die Unterschiede zwischen den beiden Systemen ergeben sich vor allem aus dem Unterschied in der Grenzflächenspannung ( $\gamma_{H/W} > \gamma_{T/W}$ ) und in der Viskosität der dispersen Phase ( $\eta_{d,Heptan} < \eta_{d,Toluol}$ ). Sowohl die höhere Grenzflächenspannung (z. B. Sathyagal et al., 1996) als auch die niedrigere Dispersphasenviskosität (z. B. Calabrese et al., 1986) führen zur Verstärkung von Koaleszenz bzw. zur Reduzierung von Tropfenbruch in turbulent gerührten Flüssig/flüssig-Systemen.

Im Gegensatz zu den O/W-Systemen ist das phaseninvertierte Wasser/Toluol-System bruchdominiert und die Exponenten der Rührer-Weberzahl von -0,58 bzw. -0,38 für den Leistungseintrag sind annähernd identisch mit den theoretischen Werten. Dieses deutlich andere Verhalten gegenüber dem Toluol/Wasser-System lässt sich, da die Grenzflächenspannung gleichbleibt, mit der geringeren Dichte der kontinuierlichen Phase und der Erhöhung des Viskositätsverhältnisses erklären. Auch van Woezik und Westerterp (2000) berichten von einer Zunahme der Tropfengrößen beim Vergleich eines Ester/Wasser+NaOH-Systems beim Wechsel von einer O/W- zu einer W/O-Dispersion. Aufgrund der gefundenen starken Abhängigkeit des Sauterdurchmessers vom Leistungseintrag nähern sich die Tropfengrößen bei höheren Rührerdrehfrequenzen denen des Toluol/Wasser-Systems wieder an.

In der Literatur sind eine Vielzahl von experimentellen Ergebnissen mit Korrelationen der Form  $d_{32} \sim We_R^{-0.6}$ , häufig erweitert um einen Term, um den Einfluss des Dispersphasenanteils zu beschreiben, zu finden. Korrelationen mit geringeren Weber-Exponenten werden z. B. von Brooks (1979) mit -0,3 für Carnaubawachs/Wasser, Laso et al. (1987) mit -0,4 für unterschiedliche CCl<sub>4</sub>/Wasser-Systeme und Pacek et al. (1998) mit -0,43 für Chlorbenzol/Wasser angegeben. Übersichten der großen Bandbreite an Korrelation sind u. a. bei Godfrey et al. (1989) oder Singh et al. (2008) zu finden. Die hier für Toluol/Wasser ermittelten Exponenten sind am ehesten mit den Ergebnissen von Ritter (2002) vergleichbar. Er ermittelte für dasselbe Stoffsystem Abhängigkeiten von  $d_{32} \sim \varepsilon^{-0.13} \sim We_R^{-0.22}$ , allerdings bei einem Dispersphasenanteil von 0,2 sowie einem d/D-Verhältnis von 0,4. Kraume et al. (2004) und Gäbler et al. (2006) berichten bei der Verwendung eines identischen Setups, wie dem hier verwendeten für Toluol/Wasser mit  $\varphi = 0,1$ , von betragsmäßig deutlich höheren Exponenten mit  $d_{32} \sim We_R^{-0.4}$  bzw.  $We_R^{-0.5}$ . Sie verwendeten allerdings auch kein reines System, sondern stellten verschiedene pH-Werte und Ionenstärken von pH-Wert 3 mit  $I = 10^{-3}$  mol/L bzw. pH-Wert 13 mit  $I = 10^{-1}$  mol/L ein.

Die über die Masse in der Rührerebene ( $\pi/4 \cdot D^2 \cdot h_{Blatt} \cdot \rho_{disp}$ ) gemittelten spezifischen Energiedissipationsraten aus den Simulationen liegen mit 1,1 m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup> ( $n = 400 \text{ min}^{-1}$ ) bis 16,2 m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup> ( $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ ) um eine Größenordnung höher als die über die gesamte Reaktormasse gemittelten Energiedissipationsraten. Dennoch bleiben die Exponenten der Zusammenhänge  $d_{32} \sim \varepsilon^{C_1}$  nahezu unverändert und die Kurven werden nur parallel zur Abszisse verschoben, wie der Abbildung 4.42 zu entnehmen ist. Dort sind nochmals die experimentell bestimmten stationären Sauterdurchmesser der drei Stoffsysteme zum einen als Funktion der über die Masse im Rührkessel gemittelten und zum anderen der über die Masse in der Rührerebene gemittelten Energiedissipationsraten aus der numerischen Simulation aufgetragen.



Abbildung 4.42: Stationäre Sauterdurchmesser der untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit von der Energiedissipationsrate, links: gemittelt über die Masse im Rührkessel, rechts: über die Masse in der Rührerebene

Zwar ist es mit dem Konzept nach Shinnar zunächst möglich die Stoffsysteme ohne Ionenzugabe im turbulent gerührten Zustand zu beschreiben bzw. nach bruch- oder koaleszenzdominiertem System zu unterteilen. In technischen Anwendungen treten jedoch selten reine Systeme auf. Meist beinhalten die Stoffe grenzflächenaktive Substanzen wie u. a. Tenside oder Salze, die vor allem die Koaleszenzneigung eines Systems beeinflussen bzw. in den meisten Fällen hemmen. Die Koaleszenzneigung spielt vor allem dann eine Rolle, wenn im technischen Prozess ein nachgeschalteter Separationsschritt vorhanden ist, wie z. B. nach Extraktionskolonnen oder in Mixer-Settler-Apparaten.

Um eine konkrete Aussage über das Koaleszenzverhalten eines Systems treffen zu können, müssen die jeweiligen Tropfengrößenverteilungen sowie das zeitliche Verhalten näher betrachtet werden. Dementsprechend sind zunächst als Referenz für die Experimente mit Ionenzugabe in den Abbildungen 4.43 bis 4.45 die zu den zuvor gezeigten stationären Sauterdurchmessern gehörigen Tropfengrößenverteilungen abgebildet. Sie sind als Volumensummenverteilungen im Wahrscheinlichkeitsnetz aufgetragen. Auch im Fall der Tropfengrößenverteilungen existieren in der Literatur, aufgrund der Vielzahl von untersuchten Stoffsystemen und Setups, unterschiedliche Aussagen über die Art, wie die Tropfengrößen verteilt sind. In den meisten Fällen sind die Tropfengrößen in Flüssig/flüssig-Systemen allerdings linearnormal oder logarithmisch-normal verteilt (Ritter, 2002; Paul et al., 2004; Singh et al., 2008). Allerdings wird auch davon berichtet, dass sich die Art der Verteilungen in Abhängigkeit vom Leistungseintrag ändern können (Pacek et al., 1998; Zhou und Kresta, 1998). Außerdem kann eine einzelne Verteilungs-funktion oftmals nicht das gesamte Tropfengrößenspektrum (speziell sehr kleine und große Tropfen) abbilden (z. B. Nishikawa et al., 1991).



Abbildung 4.43: Stationäre Volumensummenverteilungen der Tropfendurchmesser für Toluol/Wasser in Abhängigkeit von der Rührerdrehfrequenz im Wahrscheinlichkeitsnetz



Abbildung 4.44: Stationäre Volumensummenverteilungen der Tropfendurchmesser für Wasser/Toluol in Abhängigkeit von der Rührerdrehfrequenz im Wahrscheinlichkeitsnetz



Abbildung 4.45: Stationäre Volumensummenverteilungen der Tropfendurchmesser für Heptan/Wasser in Abhängigkeit von der Rührerdrehfrequenz im Wahrscheinlichkeitsnetz

Auch in den Verteilungen wird die stärkere Abhängigkeit der Tropfengrößenverteilung des phaseninvertierten Wasser/Toluol-Systems vom Leistungseintrag anhand der deutlicheren Verengung und Verschiebung der Verteilungen zu kleineren Tropfengrößen sichtbar. Gerade bei niedrigeren Leistungseinträgen sind die Verteilungen wesentlich breiter mit deutlich größeren Tropfengrößen. Die Tropfengrößen sind alle drei Stoffsysteme linear-normal verteilt, wobei für Toluol/Wasser die Zuordnung nicht eindeutig ist, da auch eine Auftragung mit logarithmischer Abszisse die Verteilung gut beschreibt. Es bestehen zudem Unterschiede zwischen den anzahl- und volumenbasierten Verteilungen. So sind die anzahlbasierten Tropfengrößen genau umgekehrt zu den volumenbasierten Verteilungen logarithmischnormal verteilt. Die Abbildungen der jeweils anderen Auftragungen der volumenbasierten Verteilungen sowie die anzahlbasierten Verteilungen sind in den Abbildungen 7.6 und 7.7 im Anhang zu finden. Die Werte lassen sich (anzahl- und volumenbasiert) auch recht gut mit einer Weibull-Verteilung 123 beschreiben, welche häufig in der mechanischen Verfahrenstechnik als RRSB-Verteilung Anwendung zur Beschreibung von Partikelgrößenverteilungen findet. Sie wurde aber auch bereits zur Beschreibung von Blasengrößenverteilungen in koaleszierenden Luft/Wasser-Systemen genutzt (Bordel et al., 2006; Pinho et al., 2018).

Die einfache Zuordnung der Werte zu einer Verteilung ist nicht immer eindeutig möglich. Wie bereits erwähnt, sind dafür oftmals vor allem sehr kleine und sehr große Tropfen verantwortlich. Bei den hier experimentell ermittelten Verteilungen kommt zudem hinzu, dass die automatisierte Bildauswertung der Endoskopbilder die Tropfen immer als sphärisch annimmt. Betrachtet man nur die Tropfengrößen 50  $\mu$ m  $< d_P < 800 \mu$ m (entspricht ca. 5 – 99% aller anzahlbasierten Werte), so sind die Werte sowohl anzahl- als auch volumenbasiert meist eindeutiger einer Verteilungsart zuzuordnen. In den Diagrammen ist der Bereich durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet (Abbildungen 4.43 bis 4.45, 7.6 und 7.7). Auch hier ist oftmals die Weibull-Verteilung zufriedenstellend anwendbar.

In dynamischen, nichtlinearen Systemen, wie den hier vorliegenden gerührten Flüssig/flüssig-Systemen, kann Skaleninvarianz auftreten. Diese äußerst sich im Fall der Tropfengrößenverteilungen in einer Selbstähnlichkeit, die vielfach in der Literatur beschrieben wird (Lam et al., 1996; Sathyagal et al., 1996; Kraume et al., 2004; Gäbler, 2007; Qi et al., 2015). Bei selbstähnlichen Verteilungen fallen bei einer Auftragung über dem auf den Sauterdurchmesser bezogenen Tropfendurchmesser ( $d_P/d_{32}$ ) alle Verteilungskurven zusammen. In Abbildung 4.46 sind die gesamten stationären Volumensummenverteilungen der drei Stoffsysteme für die untersuchten Rührerdrehfrequenzen über dem dimensionslosen Tropfendurchmesser aufgetragen.



Abbildung 4.46: Stationäre Volumensummenverteilungen der Tropfendurchmesser bezogen auf die Sauterdurchmesser  $d_{32}$  aller untersuchten Stoffsysteme für alle Rührerdrehfrequenzen

Es ist ersichtlich, dass die Verteilungen Selbstähnlichkeit sowohl unabhängig vom Stoffsystem als auch vom Leistungseintrag aufweisen. Darüber hinaus ergibt sich aus dieser Selbstähnlichkeit, dass der Quotient aus der Standardabweichung der Verteilung und dem Sauterdurchmesser für alle Stoffsysteme einen konstanten Wert annimmt und sich nur bei stark abweichendem Koaleszenzverhalten signifikant ändert. In Abbildung 4.47 ist dieser Quotient für die drei untersuchten Stoffsysteme bei allen Rührerdrehfrequenzen als Funktion des Sauterdurchmessers aufgetragen.



Abbildung 4.47: Verhältnis von Standardabweichung der Volumenverteilung zum Sauterdurchmesser in Abhängigkeit vom Sauterdurchmesser für die untersuchten Stoffsysteme ohne Ionenzugabe, bei allen untersuchten Rührerdrehfrequenzen mit  $\pm 15\%$  Abweichung von  $\sigma/d_{32} = 0.32$ 

Für alle untersuchten Stoffsysteme ohne Ionenzugabe liegen die Werte von  $\sigma/d_{32}$  im Bereich von 0,32 mit einer prozentualen Abweichung von ± 15%. Dies ist ein Indikator dafür, dass bei allen Systemen gleiches Koaleszenzverhalten vorliegt bzw. es sich um stark koaleszierende Systeme handelt. Die Werte stimmen gut mit den von Kraume et al. (2004) und Gäbler (2007) ermittelten Werten von 0,32 bzw. 0,3 jeweils mit ± 10% für reine, koaleszierende Systeme überein. Für koaleszenzgehemmte Systeme werden von Gäbler (2007) Werte von 0,17 bzw. 0,22 angegeben. Das ist, wie bereits diskutiert, aus der Abhängigkeit des Sauterdurchmessers vom Leistungseintrag bzw. der Rührer-Weberzahl (Abbildungen 4.40 und 4.41) nicht eindeutig ablesbar, da sich die Exponenten beim phaseninvertierten System stark von den anderen beiden Systemen unterscheiden.

Eine noch genauere Betrachtung des Koaleszenzverhaltens der einzelnen Stoffsysteme lässt sich durch die Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der TGV bzw. des Sauterdurchmessers durchführen. Vor allem anhand des Sprungverhaltens bei einer schlagartigen Reduktion der Rührerdrehfrequenz (Sprungversuch) kann eine Aussage bezüglich der Koaleszenzneigung getroffen werden. Durch die Erniedrigung des Leistungseintrags treten verstärkt Koaleszenzvorgänge auf. Je nachdem ob bzw. wie stark das System koaleszenzgehemmt ist, erreicht der Sauterdurchmesser mehr oder weniger schnell (bzw. gar

nicht bei Koaleszenzinhibierung) den bereits zuvor gemessenen stationären Ausgangswert. In Abbildung 4.48 sind die transienten Verläufe der Sauterdurchmesser in den Sprungversuchen für die drei Stoffsysteme dargestellt. Es sind zum einen die Gesamtversuche und zum anderen noch eine Detailansicht, in der der Zeitraum direkt vor und nach dem Drehfrequenzsprung genauer aufgelöst ist, abgebildet. Zur besseren Übersichtlichkeit ist beim Gesamtversuch jeweils nur jeder zweite Messpunkt innerhalb eines Versuches aufgetragen. In der Detailansicht handelt es sich bei den gezeigten Sauterdurchmessern zum Zeitpunkt des Drehfrequenzsprungs um über die letzten vier Messpunkte gemittelte, quasi-stationäre Werte.



Abbildung 4.48: Transienter Verlauf der Sauterdurchmesser für die untersuchten Stoffsysteme ohne Ionenzugabe bei schlagartiger Rührerdrehfrequenzreduktion (Sprungversuch), links: gesamter Versuch, rechts: Detailansicht

Es kann davon ausgegangen werden, dass alle drei Stoffsysteme stark koaleszierend sind, da der ursprüngliche Sauterdurchmesser bereits nach 10 bis 20 s (der erste Messpunkt liegt fünf Sekunden nach dem Drehfrequenzsprung) wieder nahezu erreicht ist. Eine Hemmung der Koaleszenz durch eventuelle Verunreinigungen im System kann dadurch ebenfalls ausgeschlossen werden. Zur Untersuchung, ob sich die Tropfengrößenverteilungen vor und nach dem Drehfrequenzsprung unterscheiden, sind in Abbildung 4.49 alle Verteilungen an den stationären Punkten für  $n = 550 \text{ min}^{-1}$  und nach dem Sprung von n = 850 auf 550 min<sup>-1</sup> im Box-Whisker-Plot dargestellt. Die Boxen geben den Wertebereich an, in dem die mittleren 50% der Tropfendurchmesser  $d_P$  liegen. Sie werden begrenzt durch das untere Quartil (25% der  $d_P$  sind kleiner oder gleich diesem Wert) und das obere Quartil (75% der  $d_P$  sind kleiner oder gleich diesem Wert). In der Box sind außerdem der mittlere Tropfendurchmesser und der Medianwert angegeben. Die Antennen (Whisker) umfassen den Bereich von 5% bis 95% aller Tropfengrößen. Anhand der Lage des Medianwertes und an der Länge der Antennen bzw. dem Verhältnis der beiden Antennen lässt sich zudem die Schiefe der Verteilung ablesen. Die zu den gezeigten Tropfengrößenverteilungen gehörenden Anzahl- und Volumensummenverteilungen sind im Anhang in Abbildung 7.8 zu finden.



Abbildung 4.49: Stationäre Tropfengrößenverteilungen der Stoffsysteme ohne Ionenzugabe vor und nach der Rührerdrehfrequenzerniedrigung, dargestellt im Box-Whisker Plot

Während es bei Toluol/Wasser zu einer leichten Verengung der Tropfengrößenverteilung nach dem Drehfrequenzsprung kommt, ist die Verteilung bei Wasser/Toluol nahezu unverändert. Einzig bei Heptan/Wasser gibt es eine leichte Verschiebung zu kleineren Tropfengrößen. Dennoch liegen die Abweichungen beim charakteristischen Sauterdurchmesser vor und nach dem Drehfrequenzsprung bei allen drei Stoffsystemen (einschließlich der zweiten Sprungversuche von 700 auf 400 min<sup>-1</sup> bei Toluol/Wasser und Wasser/Toluol bzw. 1000 auf 700 min<sup>-1</sup> bei Heptan/Wasser) bei maximal 12%. Auch findet sich bei allen Verteilungen die jeweils vorherige Art der Verteilung nach der Drehfrequenzreduktion wieder.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die untersuchten Stoffsysteme ohne Ionenzugabe zwar unterschiedliche Abhängigkeiten in Bezug auf den Leistungseintrag zeigen, jedoch nicht koaleszenzgehemmt sind. Es zeigte sich, dass eine Aussage über die Koaleszenzneigung mittels der Modellvorstellung von Shinnar anhand des Sauterdurchmessers nur bedingt möglich ist. Wichtig ist dafür vor allem die Charakterisierung der Tropfengrößenverteilungen sowie die Betrachtung von transienten Verläufen der Tropfengrößen bei unterschiedlichen Leistungseinträgen bzw. einer sprunghaften Änderung des Leistungseintrags und damit einer temporären Dominanz von Koaleszenzvorgängen.

Es kann davon ausgegangen werden, dass alle verwendeten Stoffe frei von grenzflächenaktiven Substanzen sind. Somit ist eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Zugabe von Ionen auf das Koaleszenzverhalten der Stoffsysteme möglich.

#### 4.4.2 Ionenzugabe beim System Toluol in Wasser

Im System Toluol/Wasser wurden wie bei den Einzeltropfen- und Absetzexperimenten alle ausgewählten Ionenarten und -stärken untersucht. Es wurden ebenfalls die Abhängigkeit vom Leistungseintrag und das Koaleszenzverhalten bei Ionenzugabe durch Sprungversuche näher analysiert.

Zunächst sollte der generelle Einfluss der Ionenzugabe bewertet werden. Dazu sind in Abbildung 4.50 die stationären Sauterdurchmesser in Abhängigkeit von der Ionenstärke ohne Aufteilung nach der Ionenart bei unterschiedlichen Rührerdrehfrequenzen dargestellt. Zusätzlich sind die Messwertbereiche mit angegeben. Bei einer Ionenstärke von 10<sup>-2</sup> mol/L wurde nur NaOH vermessen, weshalb dort keine Messwertbereiche angegeben sind.



Abbildung 4.50: Stationäre Sauterdurchmesser bei Ionenzugabe im System Toluol/Wasser gemittelt über alle Ionenarten in Abhängigkeit von der Ionenstärke und der Rührerdrehfrequenz

Mit steigender Ionenstärke nimmt die Koaleszenzhemmung innerhalb der Rührkesselversuche zu, erreicht bei  $10^{-1}$  mol/L ihr Maximum, was sich an minimalen Sauterdurchmessern zeigt, und sinkt anschließend bei weiterer Erhöhung der Ionenstärke wieder ab. Das ist mit den Ergebnissen der Absetzversuche vergleichbar. Dort zeigte sich die stärkste Koaleszenzhemmung ebenfalls bei  $I = 10^{-1}$  mol/L. Vor allem bei den chaotropen Ionen ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und SCN<sup>-</sup> stieg die Absetzzeit bis um den Faktor 40 gegenüber dem System ohne Zugabe an (Abbildung 4.34). Die längere Absetzzeit resultiert aus geringeren Tropfengrößen infolge der Koaleszenzhemmung und damit geringeren Aufstiegs-/Sedimentationszeiten sowie einer verlangsamten Tropfen-Tropfen- und Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz. Auch in den Rührkesselversuchen wird die Inhibierung der Koaleszenz und damit kleineren Tropfengrößen anhand des Sauterdurchmessers deutlich sichtbar. Der Einfluss der Ionenart, der sich auch in den vorangegangenen Versuchen zeigte, ist durch die teils großen Messwertbereiche ablesbar. Zur Differenzierung des unterschiedlichen Einflusses sind in Abbildung 4.51 die stationären Sauterdurchmesser für die unterschiedlichen Ionenarten in Abhängigkeit des Leistungseintrags bei der Ionenstärke von  $10^{-1}$  mol/L aufgetragen.



Abbildung 4.51: Stationäre Sauterdurchmesser im System Toluol/Wasser für alle untersuchten Ionenarten ( $I = 10^{-1}$  mol/L) in Abhängigkeit von der Energiedissipationsrate

Es zeigt sich eindeutig, dass die Zugabe von Ionen die Systeme in Richtung der bruchdominierten, koaleszenzgehemmten Systeme verschiebt. Geht man allerdings nur von den Exponenten aus, befinden sich bis auf NaSCN alle Systeme im turbulenzstabilisierten Bereich (siehe Abbildung 2.15). Das lässt sich auch an den zugehörigen Weber-Exponenten, die zwischen -0,48 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und -1,2 (NaSCN) liegen, ablesen (siehe Abbildung 7.9 im Anhang). Die Reihenfolge der Stärke des Einflusses der Ionen entspricht dabei annähernd ihrer Anordnung in der klassischen Hofmeisterreihe, wonach das kosmotrope SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> den geringsten und das chaotrope SCN<sup>-</sup> den stärksten Einfluss aufweisen. NaOH besitzt aufgrund der zusätzlichen Beeinflussung des pH-Werts eine Sonderstellung.

In der Diskussion der Ergebnisse mit den Systemen ohne Ionenzugabe zeigte sich bereits, dass eine eindeutige Aussage bezüglich des Koaleszenzverhaltens allein anhand der Abhängigkeiten des Sauterdurchmessers vom Leistungseintrag bzw. der Rührer-Weberzahl nicht möglich ist. Vielmehr müssen die Tropfengrößenverteilungen bzw. deren zeitliches Verhalten bei Änderung von System- bzw. Betriebsparametern analysiert werden. Daher wurden analog zu den Systemen ohne Ionenzugabe Sprungversuche durchgeführt. Für diese Systeme konnte gezeigt werden, dass sie nicht koaleszenzgehemmt sind (siehe Abbildung 4.48). Der transiente Sauterdurchmesser erreicht bei einer schlagartigen Reduzierung der Rührerdrehfrequenz bereits nach wenigen Sekunden den ursprünglichen stationären Wert des Versuches bei konstanter Rührerdrehfrequenz. In Abbildung 4.52 sind exemplarisch die transienten Verläufe der Sauterdurchmesser für alle Ionenarten bei einer Ionenstärke von 10<sup>-1</sup> mol/L und der Reduzierung der Rührerdrehfrequenz von 700 auf 400 min<sup>-1</sup> mit dem System ohne Ionenzugabe als Referenz dargestellt.



Abbildung 4.52: Transienter Verlauf der Sauterdurchmesser im System Toluol/Wasser mit Ionenzugabe  $(I = 10^{-1} \text{ mol/L})$  bei schlagartiger Rührerdrehfrequenzreduktion (Sprungversuch)

Der bereits in der vorherigen Abbildung erkennbare Einfluss der Ionenart wird innerhalb der Sprungversuche nochmals deutlicher. Bei einer konstanten Rührerdrehfrequenz von 700 min<sup>-1</sup> sinkt der Sauterdurchmesser mit zunehmender Chaotropie der Ionen. Bei der Reduktion der Rührerdrehfrequenz zeigen sich noch signifikantere Unterschiede. Während bei Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaCl der Ausgangswert des Sauterdurchmessers ähnlich schnell wie beim System ohne Zugabe erreicht wird, zeigt sich für die anderen Ionen eine deutliche Verringerung der Koaleszenzrate bis hin zu einer nahezu vollständigen Koaleszenzhemmung. Das Sprungverhalten bei Zugabe von 10<sup>-1</sup> mol/L NaOH, was einem pH-Wert von 13 entspricht, deckt sich sehr gut mit den Ergebnissen von Kamp und Kraume (2015) im selben Setup und Stoffsystem. Auch Tobin und Ramkrishna (1992) sowie Gäbler et al. (2006) berichten von der starken Beeinflussung der Tropfengrößen bzw.-verteilungen durch eine Erhöhung des pH-Werts. In der Literatur wird dafür häufig die bevorzugte Anlagerung von OH<sup>-</sup>Ionen an organischen Grenzflächen verantwortlich gemacht (z. B. Marinova et al., 1996). Dadurch bildet sich ein repulsives Grenzflächenpotential aus, was auch durch die Zetapotentialmessungen bestätigt wird (Abbildung 3.5).

Während ein stationärer Sauterdurchmesser bei Zugabe von NaClO<sub>4</sub> erst nach ca. 20 min erreicht wird, der bei ca. 60% des Referenzwertes liegt, stellt sich im Fall von NaSCN auch nach 30 min noch kein stationärer Zustand ein. Der Sauterdurchmesser entspricht zu diesem Zeitpunkt nur ca. 1/3 des Werts des Reinsystems. Bei diesen Ionen lässt sich die Koaleszenzhemmung bzw. deren unterschiedliche Ausprägung allerdings nicht anhand des Zetapotentials erklären, da dessen Verläufe nahezu identisch sind. So muss, wie bereits auch bei den anderen experimentellen Untersuchungen, von Effekten aufgrund von ionenspezifischen Eigenschaften ausgegangen werden. Auch bei den Sprungversuchen zeigt sich wiederum die Anordnung der Ionen nach der Stärke ihrer Koaleszenzbeeinflussung in der Hofmeisterreihe. Ergänzend zu den transienten Verläufen des Sauterdurchmessers sind in Abbildung 4.53 die stationären Tropfengrößenverteilungen bei konstanter Rührerdrehfrequenz von 400 min<sup>-1</sup> bzw. 700 min<sup>-1</sup> sowie 130

nach der Rührerdrehfrequenzreduktion von 700 auf 400 min<sup>-1</sup> gegeneinander im Box-Whisker-Plot aufgetragen.



Abbildung 4.53: Vergleich der stationären Tropfengrößenverteilungen im System Toluol/Wasser mit Ionenzugabe ( $I = 10^{-1}$  mol/L) bei konstanten Rührerdrehfrequenzen (400, 700 min<sup>-1</sup>) und schlagartiger Rührerdrehfrequenzreduktion von 700 auf 400 min<sup>-1</sup> (Sprungversuch)

Bei einer Rührerdrehfrequenz von 400 min<sup>-1</sup> ist bereits die Verschiebung der TGV zu kleineren Tropfengrößen bei NaOH und vor allem bei NaClO4 und NaSCN erkennbar. Außerdem werden die Verteilungen deutlich schiefer, was an der Verschiebung des Medianwertes und dem Verhältnis der Antennen (Whisker) ablesbar ist. Bei Erhöhung des Leistungseintrags kommt es zu einer deutlichen Verengung der Tropfengrößenverteilungen und zur Verschiebung zu kleinen Tropfengrößen bei allen Ionenarten, was bei NaSCN am ausgeprägtesten ist. Während bei Na2SO4, NaCl und NaOH die stationären Verteilungen nach dem Rührerdrehfrequenzsprung wieder nahezu identisch zu den Ausgangsverteilungen sind, zeigt sich die beobachtete Koaleszenzhemmung bei den chaotropen Ionen deutlich, auch wenn, wie bereits erwähnt, die Verteilung für NaSCN noch nicht stationär ist. Zwar kommt es wieder zu einer Verbreiterung der Verteilung, die Verschiebung zu kleinen Tropfengrößen bleibt jedoch erhalten, was sich in der bereits gezeigten Abnahme des Sauterdurchmessers widerspiegelt. Um sowohl den Einfluss der Ionenart als auch den der Ionenstärke auf das Koaleszenzverhalten im System Toluol/Wasser zu veranschaulichen, sind in der Abbildung 4.54 zusammenfassend die stationären Tropfengrößenverteilungen nach dem Rührerdrehfrequenzsprung (700  $\rightarrow$  400 min<sup>-1</sup>) in Form von Box-Whisker-Plots sowie die transienten Verläufe der Sauterdurchmesser bei den Sprungversuchen für die untersuchten Ionenstärken dargestellt. Bei den Sprungversuchen ist jeweils der stationäre Sauterdurchmesser des Systems ohne Ionenzugabe als Referenzlinie angegeben. Die Diagramme sind aufgeteilt nach den einzelnen Ionenarten.



Abbildung 4.54: Stationäre Tropfengrößenverteilungen aufgeteilt nach der Ionenart im System Toluol/Wasser mit Ionenzugabe in Abhängigkeit von der Ionenstärke nach dem Rührerdrehfrequenzsprung 700 zu 400 min<sup>-1</sup> (links) und transiente Verläufe der Sauterdurchmesser (rechts)

Die Unterschiede in der Stärke des Einflusses der Ionenart und der Ionenstärke auf das Koaleszenzverhalten wird sowohl aus den Tropfengrößenverteilungen als auch aus dem transienten Verlauf der Sauterdurchmesser in den Sprungversuchen deutlich. Mit Ausnahme von NaOH kommt es bei geringen Ionenstärken zu einer Verbreiterung der Tropfengrößenverteilungen. Bei der Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl und NaClO<sub>4</sub> liegt zudem der stationäre Sauterdurchmesser oberhalb des Wertes des Referenzsystems, was auch bei anderen Rührerdrehfrequenzen auftritt (siehe Abbildung 7.10 im Anhang). Das spricht für eine Beeinflussung des Koaleszenz- und/oder des Bruchverhaltens des Systems. Eine Erklärung anhand von Stoffsystemparametern (Viskosität, Grenzflächenspannung, Aktivitätskoeffizienten) oder auf Grundlage z. B. der DLVO-Theorie ist jedoch nicht möglich. Allerdings wurden auch in den Einzeltropfenversuchen teilweise höhere Koaleszenzeffizienzen gegenüber dem Referenzsystem bei geringeren Ionenstärken (z. B. NaCl) gemessen, was eine gewisse Reproduzierbarkeit anzeigt. Denkbar ist beispielsweise eine Dämpfung der koaleszenzhemmenden Wirkung von etwaigen im System befindlichen Spurenverunreinigungen durch die Ionenzugabe, die von Soika und Pfennig (2005) beobachtet wurde. Bei den chaotropen Salzen NaClO<sub>4</sub> und NaSCN tritt eine starke Hemmung nur bei 10<sup>-1</sup> mol/L auf, was sowohl in der Tropfengrößenverteilung als auch im transienten Verlauf des Sauterdurchmessers deutlich wird. Für NaOH bei 10<sup>-1</sup> mol/L und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 1 mol/L ist die Herabsetzung der Koaleszenzrate in Form eines verzögerten Anstiegs des Sauterdurchmessers nach dem Rührerdrehfrequenzsprung erkennbar. Im Fall von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> spiegelt sich dieses Verhalten nicht in der stationären Tropfengrößenverteilung wider.

Eine allgemeine Anordnung der Ionen nach ihrer koaleszenzhemmenden Wirkung über den gesamten betrachteten Ionenstärkebereich ist demnach nicht eindeutig möglich. Ob ergänzend das bereits zuvor diskutierte Verhältnis aus Standardabweichung der Verteilung und dem Sauterdurchmesser für die Beurteilung geeignet ist, soll anhand Abbildung 4.55 diskutiert werden. Es ist das  $\sigma/d_{32}$ -Verhältnis aller betrachteten Toluol/Wasser-Systeme über dem Sauterdurchmesser aufgetragen.



Abbildung 4.55: Verhältnis von Standardabweichung der Volumenverteilung zum Sauterdurchmesser in Abhängigkeit vom Sauterdurchmesser für alle untersuchten Rührerdrehfrequenzen, Ionenarten und -stärken im System Toluol/Wasser mit  $\pm$  20% Abweichung von  $\sigma/d_{32} = 0.32$ 

Bei den Systemen ohne Ionenzugabe liegen die meisten Werte im Bereich von  $0.32 \text{ mit} \pm 15\%$  Abweichung, wobei für Toluol/Wasser das Verhältnis annähernd konstant bei 0.32 liegt (Abbildung 4.47). Bei Ionenzugabe erweitert sich der Wertebereich und die Mehrzahl aller  $\sigma/d_{32}$ -Verhältnisse liegt im Bereich von 0,32 mit  $\pm$  20% Abweichung. Zunächst steigen die Werte gegenüber dem Reinsystem für geringere Ionenstärken an, was auch in der Verbreiterung der Verteilungen in Abbildung 4.54 sichtbar wird. Mit weiter steigender Ionenstärke sinkt das Verhältnis tendenziell (siehe Abbildung 7.11 im Anhang). Allerdings lässt sich somit keine eindeutige Aussage bezüglich der Abhängigkeit des Verhältnisses vom Koaleszenzverhalten des Systems treffen. Gäbler (2007) gibt für koaleszenzgehemmte Systeme Werte von 0,17 bis 0,22 an. Das Maximum der Koaleszenzhemmung (= minimaler Sauterdurchmesser) tritt hier bei einer Ionenstärke von 10<sup>-1</sup> mol/L auf (Abbildung 4.50). Bei dieser Ionenstärke verringern sich die Werte des  $\sigma/d_{32}$ -Verhältnisses für die Systeme mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH und NaCl auf 0,25 ± 10%, wohingegen bei NaClO<sub>4</sub> und NaSCN die Werte in Abhängigkeit von der Rührerdrehfrequenz zwischen 0,36 und 0,23 liegen. Sowohl bei Betrachtung der Sauterdurchmesser als auch aus den Sprungversuchen zeigt sich allerdings, dass sowohl das System mit Na2SO4 als auch das mit NaCl kaum bis gar nicht koaleszenzgehemmt sind. Für NaOH zeigt sich eine Herabsetzung der Koaleszenzrate, dennoch wird der stationäre Sauterdurchmesser des Reinsystems, wenn auch verzögert, erreicht. Im Kontrast dazu zeigen die Systeme mit NaClO<sub>4</sub> und NaSCN ein Verhalten (siehe Abbildung 4.52), bei dem die Koaleszenzrate so stark herabgesetzt ist, dass das System langfristig gehemmt ist und der Sauterdurchmesser deutlich kleiner bleibt als ohne Ionenzugabe. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass eine starke Änderung des  $\sigma/d_{32}$ -Verhältnisses bzw. das Verhältnis an sich auch nur einen ersten Indikator für das Koaleszenzverhalten eines Systems darstellt.

Aus der Diskussion wird deutlich, dass eine Aussage zum Koaleszenzverhalten eines Systems bzw. dessen Änderung infolge der Zugabe von Ionen nur durch Betrachtung mehrerer Parameter möglich ist. Während anhand des transienten Verlaufs der Sauterdurchmesser das dynamische Koaleszenzverhalten 134 bewertet werden kann, z. B. für die Auslegung von Phasenseparationen, geben die Verteilungen an einem stationären Betriebspunkt Einblicke u. a. zum Feinsttropfenanteil oder dem Verhältnis verschiedener Tropfengrößen, was beispielsweise für die Effektivität eines Extraktionsschrittes von Bedeutung ist. Grundsätzlich sind bei dynamischen Systemen Informationen zum zeitlichen Verhalten bei Änderung von Betriebsparametern (z. B. Sprungversuch) wichtiger als stationäre Werte. Es können aber auch integrale Werte wie Trenn- bzw. Absetzzeiten wichtige Hinweise liefern (siehe Kapitel 4.3).

Für technische Prozesse, in denen Stofftransportprozesse eine Rolle spielen (z. B. Flüssig/flüssig-Extraktionsprozesse), ist die verfügbare spezifische Phasengrenzfläche im System von Relevanz. Die spezifische Phasengrenzfläche der gesamten dispersen Tropfen im Rührkessel lässt sich unter der Annahme von kugelförmigen Partikeln mit Hilfe des Sauterdurchmessers und des Dispersphasenanteils berechnen nach:

$$a_{\varphi} = \frac{6 \cdot \varphi}{d_{32}} \tag{4.9}$$

Die für Toluol/Wasser mit und ohne Ionenzugabe berechnete spezifische Phasengrenzfläche in Abhängigkeit von der Ionenstärke ist in Abbildung 4.56 beispielhaft für eine Rührerdrehfrequenz von 550 min <sup>-1</sup> aufgetragen.



Abbildung 4.56: Spezifische Phasengrenzfläche im System Toluol/Wasser als Funktion der Ionenstärke für die untersuchten Ionen bei einer Rührerdrehfrequenz von 550 min<sup>-1</sup>

Wie zu erwarten war, liegt die größte spezifische Phasengrenzfläche bei einer Ionenstärke von 10<sup>-1</sup> mol/L vor, bei der die Koaleszenzhemmung am größten und daraus resultierend die Sauterdurchmessser am geringsten sind. Generell ist eine größere spezifische Phasengrenzfläche vorteilhaft für Stofftransportprozesse. Allerdings müsste überprüft werden, inwiefern die Zugabe von Ionen den Stofftransport beeinflussen. Wie die jeweiligen Phasengrenzflächen durch die unterschiedlichen Ionen belegt sind, lässt sich aus Mangel an notwendigen Literaturdaten nicht beantworten. Es fehlen spezifische Belegungsgrade und Adsorptionskinetiken, die von einer Vielzahl von Parametern (z. B. Stoffsystem, Temperatur, pH-Wert) abhängen. Zum anderen liegt z. B. im Fall von Flüssig/flüssig-Extraktionen nach dem eigentlichen Stofftransportprozess noch ein Separationsschritt. Dort spielt sowohl die Eingangstropfengrößenverteilung als auch das Koaleszenzverhalten des Systems eine wichtige Rolle.

#### 4.4.3 Koaleszenzverhalten bei Phasenumkehr (Wasser in Toluol)

Bei Toluol/Wasser zeigte sich die stärkste Hemmung von Koaleszenzvorgängen bei der Zugabe von NaClO<sub>4</sub> bzw. NaSCN mit einer Ionenstärke von  $10^{-1}$  mol/L. Ausgehend davon wurde stichprobenartig anhand dieser beiden Salze/Ionen und der Ionenstärke überprüft, ob diese Hemmung auch im phaseninvertierten System auftritt. Basierend auf den Ergebnissen der Einzeltropfen- und Absetzversuche wurde eine Hemmung der Koaleszenz der in Toluol dispergierten Wassertropfen nicht erwartet. Diese Erwartung konnte in den Rührkesselversuchen bestätigt werden. Dazu sind in Abbildung 4.57 die stationären Sauterdurchmesser ohne und mit Zugabe von NaClO<sub>4</sub> bzw. NaSCN ( $I = 10^{-1}$  mol/L) in Abhängigkeit vom Leistungseintrag aufgetragen.



Abbildung 4.57: Stationäre Sauterdurchmesser im System Wasser/Toluol für die untersuchten Ionenarten  $(I = 10^{-1} \text{ mol/L})$  in Abhängigkeit von der Energiedissipationsrate

Die stationären Sauterdurchmesser bei Zugabe der Ionen bleiben bei allen untersuchten Rührerdrehfrequenzen nahezu unverändert gegenüber dem System ohne Ionenzugabe bzw. liegen sogar leicht über dem Referenzsystem. Auch die Abhängigkeit  $d_{32} \sim \varepsilon^{C_1}$  bleibt somit gleich und die Exponenten ändern sich nur geringfügig. Auch bei einer Auftragung über der Rührer-Weberzahl ändern sich die Exponenten nur wenig mit -0,51 für NaClO<sub>4</sub> und -0,5 für NaSCN im Vergleich zu -0,58 im Fall ohne Ionenzugabe (siehe Abbildung 7.9 im Anhang). Das steht im Einklang mit den Ergebnissen der Einzeltropfen- und Absetzversuche sowie mit den Beobachtungen von Chen et al. (1998). Sie untersuchten den Einfluss von Ionen und Polarität auf die Koaleszenzvorgänge in O/W- und W/O-Systemen. Sie fanden, dass Ionen nur einen Einfluss auf die Koaleszenz von dispersen Wassertropfen innerhalb von W/O-Systemen haben, wenn die kontinuierliche organische Phase polar ist. Das hier verwendete Toluol (und auch Heptan) ist hingegen unpolar, wofür auch Chen et al. von keiner signifikanten Beeinflussung der Koaleszenz der wässrigen Tropfen durch die Ionenzugabe berichten. Um diese Aussage zu überprüfen, wurden analog zum System Toluol/Wasser Sprungversuche durchgeführt, um das Koaleszenzverhalten des Systems bei einer schlagartigen Herabsetzung der Rührerdrehfrequenz zu beobachten. In Abbildung 4.58 sind die transienten Verläufe der Sauterdurchmesser beispielhaft für den Sprungversuch von 700 min<sup>-1</sup> auf 400 min<sup>-1</sup> dargestellt. Es sind analog zu Abbildung 4.48 wieder die Gesamtversuche und zusätzlich eine Detailansicht mit dem Zeitraum direkt vor und nach dem Drehfrequenzsprung dargestellt. Im Gesamtversuch ist jeweils nur jeder zweite Messpunkt innerhalb eines Versuches dargestellt. Bei der Detailansicht sind die zum Zeitpunkt des Drehfrequenzsprungs gezeigten Sauterdurchmesser wiederum über die letzten vier Messpunkte gemittelt.



Abbildung 4.58: Transienter Verlauf des Sauterdurchmessers im System Wasser/Toluol mit Ionenzugabe  $(I = 10^{-1} \text{ mol/L})$  bei schlagartiger Drehzahlreduktion (Sprungversuch)

In Abschnitt 4.4.1 wurde für das Wasser/Toluol-System gezeigt, dass es stark koaleszierend bzw. nicht koaleszenzgehemmt ist, da der Ausgangswert des Sauterdurchmessers nach der Drehfrequenzerniedrigung bereits nach 10 bis 20 s wieder erreicht wird. Neben der geringen Beeinflussung der stationären Sauterdurchmesser bei unterschiedlichen Leistungseinträgen (Abbildung 4.57), wird auch durch die Sprungversuche bestätigt, dass die Ionenzugabe im Fall des phaseninvertierten Systems keinen Einfluss auf das Koaleszenzverhalten besitzt. Die Sauterdurchmesser sind in ihrem zeitlichen Verlauf nahezu identisch mit dem des Referenzsystems. Die zugehörigen stationären Anzahl- und Volumensummenverteilungen sind in Abbildung 7.12 im Anhang zu finden. Die Schwankungen der einzelnen Messwerte resultieren aus der Tatsache, dass die automatisierte Bestimmung der Tropfengrößen bei der niedrigsten Rührerdrehfrequenz von 400 min<sup>-1</sup> gerade beim Wasser/Toluol-System problematisch ist. Die Tropfen sind bei dieser Rührerdrehfrequenz relativ groß ( $d_{32} \approx 570 \,\mu$ m) und teilweise stark deformiert. Die Bildanalysesoftware kann die Tropfen bislang allerdings nur sphärisch also durch Kreise approximieren, sodass es sowohl zu Über- als auch Unterschätzungen des Tropfendurchmessers kommen kann. Analog zum System Toluol/Wasser wurde auch hier das Verhältnis von Standardabweichung der Volumentropfengrößenverteilung zum Sauterdurchmesser  $\sigma/d_{32}$  ermittelt und auf Abweichungen untersucht.



Abbildung 4.59: Verhältnis von Standardabweichung der Volumenverteilung zum Sauterdurchmesser in Abhängigkeit vom Sauterdurchmesser für alle untersuchten Rührerdrehfrequenzen, Ionenarten und -stärken im System Wasser/Toluol mit  $\pm$  20% Abweichung von  $\sigma/d_{32} = 0.32$ 

Bei den drei Stoffsystemen ohne Ionenzugabe lagen die Werte für dieses Verhältnis für alle untersuchten Rührerdrehfrequenzen im Bereich von  $0,32 \pm 15\%$  (Abbildung 4.47). In Abbildung 4.59 sind die in den Versuchen mit dem Wasser/Toluol-System sowohl ohne als auch mit Ionenzugabe ermittelten Werte für das  $\sigma/d_{32}$ -Verhältnis sowie der Wertebereich von  $0,32 \pm 20\%$  dargestellt. Alle ermittelten Werte liegen im erwähnten Wertebereich. In den Messungen der stationären Sauterdurchmesser in Abhängigkeit von der Energiedissipationsrate und den Sprungversuchen konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von Ionen im phaseninvertierten System keine koaleszenzhemmende Wirkung besitzen. Dennoch divergieren einige Werte relativ stark und liegen am oberen bzw. unteren Rand des Wertebereiches. Dadurch wird wiederum deutlich, dass das  $\sigma/d_{32}$ -Verhältnis allein keine zuverlässige Aussage zum Koaleszenzverhalten eines Systems gibt, was bereits beim System Toluol/Wasser (Abbildung 4.55) beobachtet wurde.

Eine mögliche Erklärung für das Verhalten des Wasser/Toluol-Systems bzw. für die Nichtbeeinflussung der Koaleszenz durch Ionen in diesem System ist die schon im Rahmen der Einzeltropfenexperimente genannte nahezu komplette Unlöslichkeit der Ionen in der organischen Toluolphase. Die Ionen befinden sich fast ausschließlich in der Wasserphase, sodass sich bei einer Dispergierung so gut wie keine elekt-rochemische Doppelschicht um die Tropfen herum ausbildet und somit nur ein geringes repulsives Grenzflächenpotential auftreten kann (siehe Abschnitt 4.2.3).

#### 4.4.4 Vergleichende Messungen mit dem Stoffsystem Heptan in Wasser

Analog zu den Einzeltropfenuntersuchungen sollte eine Übertragbarkeit der Ergebnisse anhand eines zweiten Stoffsystems mit höherer Grenzflächenspannung überprüft werden. Aufbauend auf den Ergebnissen der Versuche mit Toluol/Wasser wurden im System Heptan/Wasser nur einige der Ionenarten und -stärken näher untersucht (Tabelle 3.10). Zunächst sind in Abbildung 4.60 wiederum die stationären Sauterdurchmesser für die untersuchten Ionenarten bei einer Ionenstärke von 10<sup>-1</sup> mol/L in Abhängigkeit von der Energiedissipationsrate dargestellt. Aufgrund der im Vergleich zu Toluol und Wasser höheren Dichtedifferenz musste als Mindestrührerdrehfrequenz 550 min<sup>-1</sup> verwendet werden. Die maximale Drehfrequenz wurde auf 1000 min<sup>-1</sup> festgelegt, wodurch sich auch eine höhere maximale Energiedissipationsrate ergibt.



Abbildung 4.60:Stationäre Sauterdurchmesser im System Heptan/Wasser für alle untersuchten Ionenarten  $(I = 10^{-1} \text{ mol/L})$  in Abhängigkeit von der Energiedissipationsrate

Wie beim System Toluol/Wasser (Abbildung 4.51) lassen sich die Ionen auch im System Heptan/Wasser nach der Stärke der Hemmung anhand der klassischen Hofmeisterreihe anordnen, von kosmotrop (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, geringer Einfluss) zu chaotrop (NaClO<sub>4</sub>, NaSCN, starker Einfluss). Die Abhängigkeiten des Sauterdurchmessers von der Energiedissipationsrate sind mit Ausnahme von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stärker als bei Toluol/Wasser, was sich auch bei den Weber-Exponenten zeigt. Sie liegen zwischen -0,54 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und -0,96 (NaSCN) (siehe Abbildung 7.9 im Anhang). Das deutet auf eine stärkere Hemmung der Koaleszenz durch die Ionenzugabe im Vergleich zu Toluol/Wasser hin. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde ebenfalls analog zu Toluol/Wasser das Koaleszenzverhalten anhand der zeitlichen Entwicklung des Sauterdurchmessers in Sprungversuchen durchgeführt. In Abbildung 4.61 ist exemplarisch das Ergebnis des Versuchs mit einer schlagartigen Reduzierung der Rührerdrehfrequenz von 850 auf 550 min<sup>-1</sup> dargestellt. Die zugehörigen stationären Tropfengrößenverteilungen sind in Abbildung 7.13 im Anhang zu finden.



Abbildung 4.61: Transienter Verlauf der Sauterdurchmesser im System Heptan/Wasser mit Ionenzugabe  $(I = 10^{-1} \text{ mol/L})$  bei schlagartiger Rührerdrehfrequenzreduktion (Sprungversuch)

Bei einer konstanten Rührerdrehfrequenz von 850 min<sup>-1</sup> wird für alle Ionenarten eine deutliche Abnahme des Sauterdurchmessers beobachtet. Dabei sind mit Ausnahme von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Unterschiede zwischen den Ionen nicht so deutlich wie bei Toluol/Wasser. Die bereits erwähnte Anordnung der Stärke der Koaleszenzhemmung nach der Hofmeisterreihe ist allerdings gut erkennbar. Vor allem im Sprungverhalten zeigen sich Unterschiede. Bei Na2SO4 stellt sich der, wenn auch im Vergleich zum Reinsystem etwas kleinere, stationäre Wert sehr schnell ein. Der zeitliche Verlauf bis zum Erreichen des stationären Sauterdurchmessers bei NaOH ist ebenfalls ähnlich wie bei Toluol/Wasser, allerdings wird hier nicht der Ausgangswert des Systems ohne Ionenzugabe erreicht. Bei NaClO<sub>4</sub> hingegen ist die Koaleszenz weniger stark gehemmt als bei Toluol/Wasser. Das ist sowohl am stationären Wert als auch am transienten Verlauf des Sauterdurchmessers, der hier bereits nach wenigen Minuten (Toluol/Wasser ca. 20 min) erreicht ist, erkennbar. NaSCN zeigt das gleiche Sprungverhalten wie im System Toluol/Wasser. Die Koaleszenz ist äußerst stark gehemmt und auch nach 30 min wird kein stationärer Endwert erreicht. Als dritter möglicher Parameter zur Beschreibung des Koaleszenzverhaltens wurde, wie auch bei den anderen beiden Systemen zuvor, das Verhältnis von Standardabweichung der Volumentropfengrößenverteilung zum Sauterdurchmesser ermittelt und auf Abweichungen untersucht. Die  $\sigma/d_{32}$ -Verhältnisse sind in Abbildung 4.62 gegen den Sauterdurchmesser aufgetragen. Für das System Heptan/Wasser ohne Ionenzugabe liegt der Wert des Verhältnisses relativ konstant bei ca. 0,37. Wie auch bei den anderen beiden Stoffsystemen liegen die meisten Werte des  $\sigma/d_{32}$ -Verhältnisses im Wertebereich von 0,32 mit  $\pm$  20% Abweichung. Aber auch wie bereits bei den Untersuchungen mit Toluol/Wasser ermittelt, lässt sich anhand dieses Verhältnisses keine konkrete Aussage zur Änderung des Koaleszenzverhaltens des Systems durch die Ionenzugabe machen, da sich das in den Sprungversuchen beobachtete Koaleszenzverhalten nicht in einer deutlichen Zu- oder Abnahme des  $\sigma/d_{32}$ -Verhältnisses ausdrückt.



Abbildung 4.62: Verhältnis von Standardabweichung der Volumenverteilung zum Sauterdurchmesser in Abhängigkeit vom Sauterdurchmesser für alle untersuchten Rührerdrehfrequenzen, Ionenarten und- stärken im System Heptan/Wasser mit  $\pm$  20% Abweichung von  $\sigma/d_{32} = 0,32$ 

Im Rahmen der Sprungversuche mit Heptan/Wasser wurden auch die Zeiten für den Absetzvorgang (nach Beendigung des Versuchs) im System ohne Zugabe und mit jeweils 10<sup>-1</sup> mol/L NaOH bzw. NaSCN gemessen. Die Zeiten wurden manuell zum Zeitpunkt der augenscheinlich vollständigen Phasentrennung aufgenommen. Dadurch haben sie, anders als die standardisierten Absetzversuche, die anhand festgelegter Grauwertgrenzen (Kapitel 4.3) ausgewertet wurden, vor allem qualitativen Charakter. Da die Absetzzeiten allerdings im Bereich von mehreren Minuten liegen, lassen sich dennoch Tendenzen ablesen, wie aus Abbildung 4.63 ersichtlich ist.



Abbildung 4.63: Manuell gemessene Absetzzeiten im Rührkessel für das System Heptan/Wasser bei Zugabe von NaOH bzw. NaSCN

Trotz der manuellen Bestimmung der Absetzzeiten ist eindeutig die Analogie zum Absetzverhalten von Toluol/Wasser erkennbar. Bei Zugabe von NaOH kommt es zu einem stetigen Anstieg der Absetzzeit mit zunehmender Ionenstärke bzw. pH-Wert. Bei Zugabe von NaSCN tritt wie auch im anderen Stoffsystem ein Maximum der Absetzzeit bei 10<sup>-1</sup> mol/L auf, während bei weiterer Erhöhung der Ionenstärke die Absetzzeit wieder dramatisch abnimmt.

Auch wenn in dieser Arbeit das Vergleichsstoffsystem Heptan/Wasser nur stichprobenartig untersucht wurde, zeigt sich schlussendlich, dass sich beim Vergleich von zwei Stoffsystemen im Einfluss von Ionen auf das Koaleszenzverhalten sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede ergeben. Während es Übereinstimmungen im Absetzverhalten und bei der Anordnung der Ionen nach der Stärke ihrer Koaleszenzhemmung gibt, unterscheiden sich die Stoffsysteme in Bezug Koaleszenzverhalten in den Sprungversuchen und die grundsätzliche Koaleszenzinhibierung durch Ionenzugabe. Woraus sich die Unterschiede zwischen den beiden Systemen ergeben, konnte anhand der gemessenen Stoffgrößen (Vis-kosität, Grenzflächenspannung etc.) nicht geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen. Eine simple Annahme der Übertragbarkeit von Ergebnissen zum Ioneneinfluss auf Koaleszenzvorgänge auf verschiedene Stoffsysteme ist somit nicht statthaft, sondern bedarf vergleichender Messungen für den speziellen Anwendungsfall.

#### 4.4.5 Ergänzende Versuche

Bei der Wiederholung eines Sprungversuches mit Heptan/Wasser und 10<sup>-1</sup> mol/L NaSCN konnten voneinander abweichende Ergebnisse beobachtet werden. Darum wurde im Anschluss ansatzweise überprüft, ob dieses Verhalten auf Hystereseeffekte zurückzuführen sein könnte. Dazu wurde der Versuch nach dem in Abbildung 4.64 dargestellten erweiterten Schema durchgeführt.



Abbildung 4.64: Schematischer Ablauf der Untersuchungen von Hystereseeffekten bei schlagartiger Rührerdrehfrequenzänderung in den gerührten Flüssig/flüssig-Systemen

Zunächst erfolgte die Durchführung eines regulären Versuchs. Der Rührkessel wurde mit den beiden Phasen (kontinuierliche Wasserphase mit  $10^{-1}$  mol/L NaSCN, disperse Heptanphase  $\varphi = 0,1$ ) ohne weitere Vermischung oder gegenseitige Sättigung befüllt. Anschließend wurde die Rührerdrehfrequenz von 850 min<sup>-1</sup> eingestellt und der stationäre Punkt des Sauterdurchmessers abgewartet. In den vorangegangenen Versuchen wurde dafür eine Dauer von 30 min als ausreichend bestimmt. Danach folgte die schlagartige Erniedrigung der Rührerdrehfrequenz auf 550 min<sup>-1</sup>, ebenfalls für eine Dauer von 30 min. Diese Dauer wurde ausgewählt, da zwar im ersten Versuch 30 min nach dem Sprung noch nicht zweifelsfrei ein stationärer Sauterdurchmesser gemessen wurde (Abbildung 4.61), dies im Wiederholungsversuch allerdings der Fall war. Nach den insgesamt 60 min schloss sich ohne Verzögerung ein zweiter Sprungversuch an. Nach dem zweiten Durchlauf wurde das System einmal vollständig separiert (Absetzen nach Ausschalten des Rührers) und anschließend der Sprungversuch ein drittes Mal durchgeführt. Daraus ergaben sich drei transiente Verläufe des Sauterdurchmessers, die im Fall, dass keine Hysterese auftritt, annähernd deckungsgleich sein müssten. Das Ergebnis des Hystereseversuches für Heptan/Wasser mit  $10^{-1}$  mol/L NaSCN ist in Abbildung 4.65 dargestellt.





Abbildung 4.65: Transiente Verläufe des Sauterdurchmessers in den Hystereseversuchen im System Heptan/Wasser bei Zugabe von 10<sup>-1</sup> mol/L NaSCN

Abbildung 4.66: Transiente Verläufe des Sauterdurchmessers in den Hystereseversuchen im System Heptan/Wasser bei Zugabe von 10<sup>-1</sup> mol/L NaClO<sub>4</sub>

Für dieses spezielle System sind eindeutig Hystereseeffekte zu beobachten. Während bei der Einstellung der konstanten Rührerdrehfrequenz von 850 min<sup>-1</sup> in allen drei Versuchen das gleiche transiente Verhalten des Sauterdurchmessers mit demselben stationären Endwert auftritt, unterscheiden sich die Versuche nach dem Rührerdrehfrequenzsprung sehr deutlich. Beim ersten regulären Versuch zeigt sich annähernd dasselbe Verhalten wie im bereits gezeigten Sprungversuch in Abbildung 4.61. Es liegt starke Koaleszenzhemmung vor und der Sauterdurchmesser nimmt nur langsam zu. Er erreicht nach 30 min nur ca. 45% des Wertes des Systems ohne Zugabe (bei 550 min<sup>-1</sup>  $d_{32,rein} = 380 \,\mu\text{m}$ ), wobei es sich zumindest scheinbar um einen annähernd stationären Wert handelt. Bereits beim zweiten Durchlauf ohne zwischenzeitliche Phasenseparation kann ein anderes Verhalten beobachtet werden. Die Koaleszenz ist weiterhin gehemmt, allerdings nimmt der Sauterdurchmesser im Vergleich zum ersten Versuch wesentlich schneller zu und erreicht nach 30 min einen stationären Wert von ca. 60% des Referenzwertes. Nach einer vollständigen Trennung der Phasen kommt es abermals zu einem veränderten Systemverhalten. Der stationäre Sauterdurchmesser stellt sich jetzt bereits nach 10 min ein und liegt bei rund 80% des Wertes im reinen System. Es liegt also immer noch eine Beeinträchtigung der Koaleszenzvorgänge vor, die im Vergleich mit den beiden vorhergehenden Versuchen, vor allem in Bezug auf die Koaleszenzrate, allerdings wesentlich weniger stark ausgeprägt ist.

Ob dieses Verhalten auch bei Verwendung einer anderen Ionenart auftritt, wurde in einem weiteren Versuch mit NaClO<sub>4</sub> mit einer Ionenstärke von 10<sup>-1</sup> mol/L nach demselben Ablaufschema überprüft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.66 dargestellt. Im Gegensatz zum System mit NaSCN gibt es bei NaClO<sub>4</sub> keine Beeinflussung des Koaleszenzverhaltens aufgrund der Versuchsdurchführung. Die Verläufe der Sauterdurchmesser sind sowohl vor dem Rührerdrehfrequenzsprung als auch danach nahezu deckungsgleich und stimmen darüber hinaus mit dem zuvor gezeigten Ergebnis des Sprungversuchs (Abbildung 4.61) überein. Im Fall von Heptan/Wasser bei Verwendung von NaSCN und NaClO<sub>4</sub> konnte somit nachgewiesen werden, dass das Auftreten von Hystereseeffekten abhängig von der Ionenart ist.

Eine allgemeingültige Aussage für andere Ionenarten und Stoffsysteme lässt sich daraus natürlich noch nicht ableiten. Testweise wurde deshalb ein Hystereseversuch mit Toluol/Wasser bei Zugabe von 10<sup>-1</sup> mol/L NaSCN durchgeführt. So konnte auch validiert werden, ob die für dieses System beobachtete starke Koaleszenzhemmung bei Zugabe von 10<sup>-1</sup> mol/L NaSCN ebenfalls abhängig von der Versuchsdurchführung ist bzw. die erzielten Ergebnisse als verlässlich angesehen werden können. Die Ergebnisse des Versuches sind in Abbildung 4.67 dargestellt. Da sich in den ersten Sprungversuchen mit diesem System gezeigt hat, dass sich auch 30 min nach dem Rührerdrehfrequenzsprung noch kein stationärer Sauterdurchmesser eingestellt hat (Abbildung 4.52), wurde die Dauer des Versuchs nach dem Rührerdrehfrequenzsprung auf 60 min verdoppelt.



Abbildung 4.67: Transiente Verläufe des Sauterdurchmessers in den vergleichenden Hystereseversuchen im System Toluol/Wasser bei Zugabe von 10<sup>-1</sup> mol/L NaSCN

Bei einer konstanten Rührerdrehfrequenz von 850 min<sup>-1</sup> sind die Verläufe bei allen Versuchen fast identisch, wie es auch bei den Untersuchungen mit Heptan/Wasser der Fall war. Die zeitliche Entwicklung des Sauterdurchmessers ist bei den drei Versuchen war nahezu gleich, wenn auch nach einmaliger, vollständiger Separation eine leichte Zunahme der Koaleszenzrate zu verzeichnen ist. Letztlich laufen jedoch alle Sauterdurchmesser in den gleichen stationären Wert ein, der wie bereits im zuvor gezeigten Sprungversuch (Abbildung 4.52) deutlich geringer ist als der Wert des Systems ohne Ionenzugabe ( $d_{32,rein} = 347 \mu m$ ).

Als Erklärung für die beobachteten Unterschiede im Koaleszenzverhalten können wiederum nur ionenspezifische Effekte, wie z. B. unterschiedliches Adsorptionsverhalten, Sättigungseffekte oder Änderungen der Löslichkeit vermutet werden. Diese sind zudem abhängig vom verwendeten Stoffsystem, was beim Vergleich der Versuche mit NaSCN (Abbildungen 4.65 und 4.67) deutlich wird. Ausgehend von den gezeigten Ergebnissen sollten einzelne Versuche mit Ionenzugabe auf Reproduzierbarkeit getestet und speziell der Einfluss der Versuchsdurchführung überprüft werden. Aufgrund der Größe der Versuchsmatrix und Dauer der einzelnen Rührkesselversuche (experimentelle Durchführung und anschließende Bildauswertung) war es im Rahmen dieser Arbeit leider nicht möglich Wiederholungsversuche für alle Einzelversuche durchzuführen.

#### 4.4.6 Zusammenfassung der Rührkesseluntersuchungen

Während beim Projektpartner Untersuchungen in einer Kühni-Kolonne durchgeführt wurden (Ergebnisse siehe Gebauer (2018), fanden in dieser Arbeit die Experimente im Labormaßstab in einem Rührkessel, ausgestattet mit einem 6-Blatt-Scheibenrührer, statt. Wie schon bei den vorangegangenen Untersuchungen wurden zunächst Versuche ohne die Zugabe von Ionen durchgeführt. Bei der Untersuchung der Sauterdurchmesser als Funktion des Leistungseintrags zeigte sich eine stärkere Abhängigkeit des phaseninvertierten Wasser/Toluol-Systems gegenüber den beiden O/W-Systemen Toluol/Wasser und Heptan/Wasser. Ausgehend von der Theorie von Shinnar wären diese beiden System koaleszenzbestimmt, das Wasser/Toluol-System hingegen wäre bruchdominiert bzw. koaleszenzgehemmt. In dynamischen Versuchen mit einer schlagartigen Rührerdrehfrequenzerniedrigung (Sprungversuche) konnte allerdings anhand des transienten Sauterdurchmessers und der stationären Tropfengrößenverteilungen gezeigt werden, dass keines der System koaleszenzgehemmt ist.

Für das System Toluol/Wasser wurden anschließend umfangreiche Experimente mit den bereits in den anderen Untersuchungen verwendeten Ionenarten und -stärken durchgeführt. Exemplarisch für den Einfluss der Ionen auf die Koaleszenz innerhalb dieses Stoffsystems sind in Abbildung 4.68 die stationären Tropfengrößenverteilungen in Abhängigkeit von der Ionenstärke, aufgeteilt nach den Ionenarten, bei einer Rührerdrehfrequenz von 550 min<sup>-1</sup> dargestellt. Das System ohne Ionenzugabe ist zusätzlich als Referenz mit aufgetragen. Bei geringen Ionenstärken kommt es zu keiner ausgeprägten Beeinflussung der Koaleszenz. Vielmehr bewirkt die Zugabe hier eine Verbreiterung der Verteilungen. Erst bei einer Ionenstärke von 10<sup>-1</sup> mol/L, also dort wo die DLVO-Theorie keine Gültigkeit mehr besitzt, tritt eine ionenspezifische Koaleszenzbeeinflussung/-hemmung auf. Dabei können die Ionen entsprechend der Stärke dieser Hemmung nach der klassischen Hofmeisterreihe angeordnet werden. Demnach haben die eher kosmotropen Ionen (hier: SO4<sup>2-</sup>) eine wesentlich geringere hemmende Wirkung als chaotrope Ionen (CIO4<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>). Auch OH<sup>-</sup> hat eine stärkere hemmende Wirkung, aufgrund der Erhöhung des pH-Werts und ausgeprägten Tendenz sich an organischen Grenzflächen anzulagern. Bei einer weiteren Erhöhung der Ionenstärke nimmt die Koaleszenzhemmung wieder stark ab, was vor allem bei den chaotropen Ionen auch in den Absetzversuchen nachgewiesen werden konnte.

Bei den Untersuchungen im phaseninvertierten Wasser/Toluol-System konnte wie bereits bei den Einzeltropfen- und Absetzversuchen keine Koaleszenzhemmung der dispersen Wassertropfen durch die Ionenzugabe beobachtet werden.



Abbildung 4.68: Übersicht der stationären Tropfengrößenverteilungen im System Toluol/Wasser für alle untersuchten Ionenarten in Abhängigkeit von der Ionenstärke bei einer Rührerdrehfrequenz von 550 min<sup>-1</sup>

Im zweiten Stoffsystem mit höherer Grenzflächenspannung (Heptan/Wasser) zeigte sich bei Ionenzugabe ein ähnliches stationäres Verhalten wie bei Toluol/Wasser. In den dynamischen Versuchen dagegen konnte allerdings teilweise eine stärkere Hemmung der Koaleszenz durch die Ionen festgestellt werden. Allerdings wurden basierend auf den Ergebnissen im System Toluol/Wasser nur einige spezifische Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse in Form der stationären Tropfengrößenverteilungen in Abhängigkeit von der Ionenstärke, aufgeteilt nach den Ionenarten, bei einer Rührerdrehfrequenz von 550 min<sup>-1</sup> in Abbildung 4.69 dargestellt sind. Für eine ganzheitlichere Aussage wären allerdings weitere Experimente notwendig, die die nicht untersuchten Ionenarten und -stärken abdecken.

Ein vergleichbares Verhalten zum Toluol/Wasser-System konnte auch anhand einiger Experimente zur Trennzeit des gerührten Systems beobachtet werden. Die qualitativen Verläufe der Absetzzeiten von Heptan/Wasser waren bei Zugabe von NaOH und NaSCN vergleichbar mit denen in den standardisierten Absetzversuchen mit Toluol/Wasser.



Abbildung 4.69: Übersicht der stationären Tropfengrößenverteilungen im System Heptan/Wasser für alle untersuchten Ionenarten in Abhängigkeit von der Ionenstärke bei einer Rührerdrehfrequenz von 550 min<sup>-1</sup>

Allgemein zeigte sich, dass eine Aussage über das Koaleszenzverhalten eines Stoffsystems, dem Ionen zugegeben werden, nur bei Betrachtung mehrerer Parameter möglich ist. In dieser Arbeit untersuchte Parameter (für die jeweilige Ionenstärke und -art) waren:

- der stationäre Sauterdurchmesser in Abhängigkeit vom Leistungseintrag bzw. der Rührer-Weberzahl
- die stationäre Tropfengrößenverteilung (anzahl- und volumenbasiert)
- der transiente Verlauf des Sauterdurchmessers innerhalb von Sprungversuchen und
- das Verhältnis von Standardabweichung der Verteilung und Sauterdurchmesser.

Mittels der Ergebnisse des stationären Sauterdurchmessers in Abhängigkeit von der Energiedissipationsrate lässt sich die für Stoffaustauschprozesse (z. B. Extraktion) wichtige spezifische Phasengrenzfläche bei einem vorgegebenen Leistungseintrag ermitteln. Seine Aussagekraft bezüglich der Koaleszenzeigenschaften eines Systems ist jedoch begrenzt. Bei einem System mit Ionenzugabe und konstanter Rührerdrehfrequenz zeigt eine Verringerung des stationären Sauterdurchmessers gegenüber dem Reinsystem zunächst nur, dass der Tropfenbruch gegenüber der -koaleszenz dominant ist. Dennoch lassen sich anhand der Exponenten der Zusammenhänge  $d_{32} \sim \varepsilon^{C_1} \sim We_R^{C_2}$  keine eindeutigen Rückschlüsse auf das dynamische Verhalten des Systems, z. B bei einer schlagartigen Änderung der Rührerdrehfrequenz, ziehen. So geht z. B. aus den Exponenten nicht hervor, wie lange das System zum Erreichen des stationären Zustands benötigt. Im Falle eines Sprungversuchs kann z. B. ein System koaleszenzinhibiert sein und dennoch einen stationären Sauterdurchmesser besitzen, der mit dem des Reinsystems vergleichbar ist, wie es hier z. B. bei Toluol/Wasser mit 10<sup>-1</sup> mol/L NaOH der Fall ist. Ein weiteres Beispiel ist das dynamische Koaleszenzverhalten der Stoffsysteme ohne Ionenzugabe. Dort gab es einen großen Unterschied in den Exponenten der O/W-Systeme und dem W/O-System, wohingegen das dynamische Koaleszenzverhalten in den Sprungversuchen nahezu identisch war. Dies konnte auch anhand der zu den stationären Sauterdurchmessern gehörigen Tropfengrößenverteilungen gezeigt werden. Mittels der Tropfengrößenverteilungen können detaillierte Aussagen über mögliche Änderungen der Verteilungen (Verbreiterung/Verengung, Schiefe, Art der Verteilung) oder aber über die Zu- bzw. Abnahme bestimmter Tropfengrößenfraktionen, z. B. Feinsttropfen, als Folge der Ionenzugabe getroffen werden. Das dynamische Koaleszenzverhalten lässt sich vor allem bei einer spontanen Änderung des Leistungseintrags anhand der zeitlichen Entwicklung des Sauterdurchmessers beobachten. Sowohl dieses transiente Verhalten als auch der erreichte stationäre Endwert des Sauterdurchmessers geben im Vergleich mit dem Reinsystem eindeutige quantitative Hinweise auf die Beeinflussung der Koaleszenzprozesse durch die zugegebenen Ionen. In der Literatur wird berichtet, dass anhand einer starken Änderung des Verhältnisses von Standardabweichung einer Volumenverteilung zum zugehörigen Sauterdurchmesser auf die Koaleszenzeigenschaften eines Systems geschlossen werden kann (Gäbler, 2007). Dies konnte in dieser Arbeit für die Zugabe von Ionen nicht bestätigt werden. Zusammenfassend sind in Abbildung 4.70 die  $\sigma/d_{32}$ -Verhältnisse aus den gesamten Rührkesselexperimenten als Funktion des Sauterdurchmessers dargestellt. Das Diagramm dient vor allem der Übersicht, weshalb auf eine genauere Unterteilung (Ionenstärke, Rührerdrehfrequenz) verzichtet wird. Alle experimentell ermittelten Werte liegen innerhalb eines Bereiches von  $0.32 \pm 25\%$ , allerdings konnte in Kombination mit den anderen experimentellen Untersuchungen kein eindeutiger Zusammenhang zwischen einer Änderung des Verhältnisses und dem Koaleszenzverhalten des jeweiligen Systems abgelesen werden.



Abbildung 4.70: Verhältnis von Standardabweichung der Volumenverteilung zum Sauterdurchmesser in Abhängigkeit vom Sauterdurchmesser für alle untersuchten Stoffsysteme, Rührerdrehfrequenzen, Ionenarten und -stärken mit  $\pm 25\%$  Abweichung von  $\sigma/d_{32} = 0.32$ 

Bei einigen ergänzenden Versuchen konnten im Heptan/Wasser-System Hystereseeffekte beobachtet werden. Diese zeigten sich in Form einer Abhängigkeit von der Durchführung der Sprungversuche, sowohl des zeitlichen Verlaufs als auch des stationären Endwerts des Sauterdurchmessers. Allerdings war das Auftreten dieses Phänomens zum einen ionenspezifisch, da es zwar bei Zugabe von NaSCN nicht jedoch bei NaClO<sub>4</sub> (beide mit 10<sup>-1</sup> mol/L) nachgewiesen werden konnte, und zum anderen stoffsystemspezifisch. Bei einem Vergleichsexperiment mit 10<sup>-1</sup> mol/L NaSCN in Toluol/Wasser konnten die Hystereseeffekte nicht beobachtet werden. Auch diese Ergebnisse sprechen für die spezifische Adsorption von Ionen und dafür, dass diese auch stoffsystemabhängig ist.

# 4.5 Zusammenhänge Einzeltropfen – Absetzversuche – Rührkesselversuche

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen vorgestellt. Diese umfassten mit Einzeltropfen-, Absetz- und Rührkesselversuchen unterschiedliche Detailund Komplexitätsgrade. Der Fokus lag auf der systematischen Analyse des Einflusses von Ionen, ausgedrückt durch die Parameter Ionenstärke und Ionenart, auf das Koaleszenzverhalten von drei unterschiedlichen Flüssig/flüssig-Systemen. Ausgehend von der Gesamtheit der Resultate sollen hier mögliche Analogien und Differenzen zwischen den einzelnen Versuchsarten aufgezeigt werden. Andere gewonnene Erkenntnisse, wie z. B. das Auftreten einer kritischen Kollisionsgeschwindigkeit bei den Einzeltropfenversuchen mit den O/W-Systemen, werden an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt. Zwar sind solche Ergebnisse auch skalenübergreifend relevant, allerdings unterscheidet sich die Fluiddynamik zwischen den experimentellen Aufbauten erheblich und eine quantitative Bestimmung der für einen Vergleich notwendigen Messgrößen war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

In allen Untersuchungen mit Toluol/Wasser trat grundsätzlich eine Koaleszenzhemmung mit steigender Ionenstärke auf. Während allerdings bei den Einzeltropfen ab 10<sup>-1</sup> mol/L eine vollständige Hemmung eintrat, lag dort bei den Absetz- und Rührkesselversuchen ein Maximum vor. Bei weiterer Erhöhung der Ionenstärke auf 1 mol/L verbesserte sich die Koaleszenz wiederum für die meisten Ionenarten. Die Ausnahmen bildeten hier Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaOH. Das gleiche Verhalten wurde auch im System Heptan/Wasser gefunden. Einschränkend muss erwähnt werden, dass hier nur einige ausgewählte Ionenstärken und arten untersucht wurden. Dieser Unterschied zwischen Einzeltropfenversuchen und den Versuchen in den polydispersen Systemen kann möglicherweise auf die unterschiedliche Fluiddynamik zurückgeführt werden. Während die Einzeltropfen sich ungestört in einem ruhenden Fluid bewegen, treten in den polydispersen Systemen Schwarmeffekte sowie in den Rührkesselversuchen turbulente Strukturen auf, wodurch das Adsorptionsverhalten der Ionen, z. B. durch Scherung beeinflusst werden kann.

Unabhängig vom Versuchsmaßstab zeigte sich überall dasselbe Ergebnis für das phaseninvertierte Wasser/Toluol-System. Die Zugabe der Ionen hatte, unabhängig von der Ionenstärke, keinen Einfluss auf das Koaleszenzverhalten der dispersen Wassertropfen. Eine Beeinflussung durch die Ionenzugabe war nur im Fall einer dispersen organischen Phase zu beobachten. Begründet liegt das in der praktischen Unlöslichkeit der Ionen in der organischen Phase und dem damit einhergehenden äußerst geringen repulsiven Grenzflächenpotential.

Überraschend war die teilweise sowohl bei den Einzeltropfen- als auch bei den Rührkesselversuchen beobachtete Verbesserung der Koaleszenz bei geringen Ionenstärken (z. B. bei 10<sup>-3</sup> mol/L NaClO<sub>4</sub>). Auch wenn in den Versuchen hochreine Stoffsysteme verwendet wurden, liegt eine mögliche Erklärung in der Dämpfung der Wirkung von vorhandenen Spurenverunreinigungen (Soika und Pfennig, 2005).

Insgesamt war die Unterscheidung nach dem Einfluss der (An)Ionenart in den Versuchen mit polydispersen Systemen wesentlich eindeutiger als bei den Einzeltropfenexperimenten. Zudem stimmte die Anordnung der Ionen nach ihrer hemmenden Wirkung bei den beiden Systemen Toluol/Wasser und Heptan/Wasser überein. Sie entspricht demnach der Anordnung nach der Hofmeisterreihe in Abbildung 2.13. Bei den Einzeltropfenversuchen zeigten sich ebenfalls Unterschiede zwischen den Ionenarten. Hier war eine ansatzweise Erklärung mittels der Ionenradien bzw. der Dicke der sie umgebenden Hydrathüllen möglich. Insgesamt waren die Einzeltropfenexperimente aufgrund der (beabsichtigten) Trennung verschiedener Einflussparameter wesentlich sensitiver im Vergleich zu den Absetz- und Rührkesselexperimenten. Dennoch lassen sich mit ihnen die Effekte einzelner Parameter (z. B. Kollisionsgeschwindigkeit, Tropfengrößen etc.), die in den polydispersen Systemen aufgrund der komplexen Interaktionen überlagert werden, detailliert beobachten und quantitativ auswerten.

Wie bereits in der Motivation und Systematik zu dieser Arbeit (Kapitel 2.4) erwähnt, existieren in der Literatur aktuell keine Modelle, die die Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von den hier untersuchten Parametern Ionenstärke und Ionenart beschreiben können. Eine eindeutige Korrelation von Koaleszenzeffizienz bzw. Koaleszenzverhalten mit gemessenen Stoffgrößen (Viskosität, Grenzflächenspannung, Zetapotential) konnte nicht gefunden werden. Zumindest für die aus den Einzeltropfenuntersuchungen gewonnenen Koaleszenzzeiten wurde ein erster empirischer Ansatz zur Beschreibung der Abhängigkeit von Ionenstärke und -art aufgestellt (Gebauer et al., 2016). Obwohl eine einfache Korrelation mit Stoffgrößen nicht möglich war, bilden die hier erzielten Ergebnisse und aufgezeigten Zusammenhänge zwischen unterschiedlich detaillierten bzw. komplexen Versuchsaufbauten eine gute Basis für weiterführende Analysen von für die Modellierung relevanten ionenartabhängigen Messgrößen (siehe Kapitel 5.2).

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

### 5.1 Zusammenfassung

Innerhalb der vorliegenden Forschungsarbeit wurde systematisch der Einfluss von Ionen auf Koaleszenzvorgänge in Systemen von zwei nicht ineinander löslichen Flüssigkeiten untersucht. Als Stoffsysteme kamen Toluol/Wasser, Heptan/Wasser (O/W) sowie das phaseninvertierte Wasser/Toluol-System (W/O) und als Ionenarten  $SO_4^{2-}$ , Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und SCN<sup>-</sup> jeweils mit dem Kation Na<sup>+</sup> zum Einsatz. Die experimentellen Untersuchungen umfassten Versuche mit unterschiedlichem Detail- und/bzw. Komplexizitätsgrad. Da bereits am Ende der jeweiligen Versuchsarten ausführliche Zusammenfassungen erarbeitet wurden, sollen hier abschließend nur die wichtigsten Erkenntnisse dargestellt werden. Die grundsätzlich innerhalb der einzelnen Versuchsarten beobachteten Einflüsse der zwei wichtigsten Parameter dieser Arbeit – Ionenstärke und -art – sind in Abbildung 5.1 schematisch abgebildet.



Abbildung 5.1: Zusammenfassung der experimentellen Untersuchungen bezüglich des Einflusses von Ionenart und -stärke auf die untersuchten Messgrößen

In Einzeltropfenuntersuchungen wurde die dynamische Interaktion zweier Tropfen bei Variation verschiedener Prozessparameter – mit dem Fokus auf Ionenstärke und -art – untersucht. Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse konnten mittels Messungen von Einzeltropfenaufstiegsgeschwindigkeiten nachgewiesen werden. Bei den Experimenten mit den Referenzsystemen ohne Ionenzugabe konnte das von Kamp und Kraume (2016) beschriebene Auftreten einer kritischen Kollisionsgeschwindigkeit, oberhalb der keine Koaleszenz mehr stattfindet, sowohl bei Toluol/Wasser ( $v_{krit,T/W} \approx 60$  mm/s) als auch bei Heptan/Wasser ( $v_{krit,H/W} \approx 35$  mm/s) bestätigt werden. Bei Wasser/Toluol trat hingegen eine Übergangsgeschwindigkeit bei ca. 40 mm/s auf, die eine Änderung des Koaleszenzverhaltens von überwiegend spontaner zu verzögerter Koaleszenz anzeigt. Zusätzlich konnte ein großer Einfluss der Tropfengröße bzw. des Tropfengrößenverhältnisses sowie der Tropfenoszillation beobachtet werden. Alle diese Erkenntnisse wurden in den nachfolgenden Reihenuntersuchungen mit Ionenzugabe berücksichtigt. Nachdem ein Einfluss der Ionenstärke und -art auf die Aufstiegsgeschwindigkeiten gemessen wurde, konnte dies auch für die Koaleszenzeffizienz beobachtet werden. Generell sinkt die Koaleszenzeffizienz mit steigender Ionenstärke bzw. im Fall von OH<sup>-</sup> auch mit steigendem pH-Wert. Allerdings ist der Verlauf des Absinkens auch von der Ionenart abhängig. Es konnte für die O/W-Systeme jeweils eine qualitative Anordnung in Anlehnung an die Hofmeisterreihe gefunden werden und bei geringen Ionenstärken anhand von ionenspezifischen Eigenschaften (z. B. Ionenradius, Hydrathüllendicke etc.) erklärt werden. Im Wasser/Toluol-System wurde keine Koaleszenzhemmung durch die Ionenzugabe festgestellt. Für das reine Toluol/Wasser-System wurde eine Zunahme der beim Projektpartner gemessenen Koaleszenzzeit mit steigendem Tropfendurchmesser bei gleichzeitiger Abnahme der Koaleszenzeffizienz beobachtet. Zwischen der Koaleszenzzeit und -effizienz bei Ionenzugabe konnte jedoch kein direkter Zusammenhang hergestellt werden.

In standardisierten Absetzversuchen konnte für SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und OH<sup>-</sup> eine stetige Zunahme der Absetzzeiten mit steigender Ionenstärke gemessen werden. Cl<sup>-</sup> hat dagegen so gut wie keinen Einfluss auf die Absetzzeit. Für die chaotropen Ionen ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und SCN<sup>-</sup> erreicht die Absetzzeit ein Maximum bei einer Ionenstärke von 10<sup>-1</sup> mol/L und sinkt bei weiterer Erhöhung wieder drastisch ab. Das Auftreten eines Maximums der Absetzzeit wurde auch bereits in der Literatur beschrieben. In Übereinstimmung mit den Einzeltropfenversuchen wurde keine Beeinflussung des Koaleszenzverhaltens durch die Ionen im phaseninvertierten System festgestellt. Eine Koaleszenzhemmung konnte nur bei den in der wässrigen Phase dispergierten organischen Tropfen beobachtet werden. Das System Heptan/Wasser konnte aufgrund der zu geringen Differenz der Brechungsindices nicht vermessen werden.

Während beim Projektpartner TUKL für die Untersuchungen in einem turbulenten System eine DN150-Kühni-Kolonne verwendet wurde, erfolgte sie in dieser Arbeit in einem DN150-Rührkessel. Es wurden zunächst für die Stoffsysteme ohne Ionenzugabe die stationären Sauterdurchmesser in Abhängigkeit von der spezifischen Energiedissipationsrate bzw. der Rührer-Weberzahl und das Koaleszenzverhalten anhand von Sprungversuchen bestimmt. Bei Betrachtung der Abhängigkeiten  $d_{32} \sim \varepsilon^{C_1} \sim We_R^{C_2}$  bzw. der erhaltenen Exponenten C1 und C2 würden nach der Theorie von Shinnar die beiden O/W-Systeme koaleszenzdominiert und das W/O-System bruchdominiert bzw. koaleszenzgehemmt sein. Anhand der in den Sprungversuchen gemessenen transienten Sauterdurchmesser und den stationären Tropfengrößenverteilungen konnte jedoch eindeutig gezeigt werden, dass alle drei Stoffsysteme keine Koaleszenzhemmung aufweisen. Bei der Zugabe von Ionen zeigte sich im Toluol/Wasser-System in Analogie zu den Absetzversuchen eine maximale Koaleszenzhemmung, in Form der kleinsten gemessenen  $d_{32}$ , bei einer Ionenstärke von 10<sup>-1</sup> mol/L für alle verwendeten Ionen. Innerhalb der Sprungversuche konnte ein deutlicher Einfluss der Ionenart festgestellt werden. Die Anordnung der Ionen nach der Stärke der Koaleszenzhemmung folgte dabei der Hofmeisterreihe vom kosmotropen SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (geringe Hemmung) zum chaotropen SCN<sup>-</sup> (starke Hemmung). Auch im System Heptan/Wasser konnte bei Experimenten mit einigen ausgewählten Ionenstärken und -arten eine starke Hemmung bei 10<sup>-1</sup> mol/L gemessen werden. Auch
hier können die Ionen nach ihrer hemmenden Wirkung mittels der Hofmeisterreihe angeordnet werden. Die auf Basis der Ergebnisse von Eintropfen- und Absetzversuchen erwartete fehlende Koaleszenzhemmung von Ionen im phaseninvertierten Wasser/Toluol-System konnte bestätigt werden. Neben den stationären und transienten Sauterdurchmessern sowie den Tropfengrößenverteilungen wurde als möglicher dritter Parameter zur Beschreibung des Koaleszenzverhaltens das Verhältnis von Standardabweichung der Volumenverteilung zum Sauterdurchmesser untersucht. Die Gesamtheit aller ermittelten Werte lag im Bereich 0,32 mit ± 25% Abweichung. Die bestimmten Werte konnten allerdings nicht eindeutig mit dem beobachteten Koaleszenzverhalten korreliert werden. Letztendlich war eine Aussage über das Koaleszenzverhalten eines Systems nur anhand der Betrachtung aller Parameter - Sauterdurchmesser (stationär, transient), Tropfengrößenverteilung,  $\sigma/d_{32}$ -Verhältnis – möglich. Bei stichprobenartigen Messungen der Absetzzeiten in Heptan/Wasser konnte eine Übereinstimmung mit den Absetzversuchen mit Toluol/Wasser gefunden werden. So stieg die Absetzzeit mit steigendem pH-Wert stetig an, während sich bei Zugabe von NaSCN ein Maximum bei 10<sup>-1</sup> mol/L ergab. Anhand einiger ergänzender Versuche konnten Hystereseeffekte nachgewiesen werden, die abhängig von der Ionenart und dem verwendeten Stoffsystem waren. Bei gerührten Flüssig/flüssig-Systemen zeigten sich also eindeutig die Einflüsse der Zugabe von Ionen auf die Koaleszenzvorgänge. Im Gegensatz dazu konnten beim Projektpartner TUKL innerhalb der Kühni-Extraktionskolonne keine signifikanten Änderungen der Systemeigenschaften durch Ionenzugabe beobachtet werden (Gebauer, 2018). Ein Grund hierfür könnte die unterschiedliche Fluiddynamik innerhalb der beiden Apparate sein.

In allen experimentellen Untersuchungen konnte unabhängig vom Detail- und Komplexitätsgrad eine Beeinflussung der Koaleszenz durch die Ionenzugabe beobachtet werden. Die Stärke des Einflusses ist dabei sowohl ionenstärken- als auch ionenartabhängig. Eine einfache Korrelation mit ebenfalls gemessenen Stoff(system)größen wie Viskosität, Grenzflächenspannung und Zetapotential war nicht möglich. Da mit Ausnahme der Einzeltropfenuntersuchungen eine deutliche Beeinflussung der Koaleszenz erst bei einer Ionenstärke von  $10^{-1}$  mol/L messbar war, kann auch die DLVO-Theorie (Gültigkeitsgrenze ca.  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/L) keine hinreichende Erklärung der Resultate geben. Außerdem ist in der DLVO-Theorie keine Abhängigkeit von der Ionenart, wie sie in den Versuchen (selbst bei geringen Ionenstärken in den Einzeltropfenversuchen) beobachtet wurde, implementiert. Demnach können die gewonnenen Ergebnisse nur auf ionenspezifische Eigenschaften (Hofmeister-Effekt), wie z. B. bei den Einzeltropfenversuchen auf Basis der Ionenradien oder Hydrathüllendicken, zurückgeführt werden. Eine ausführliche quantitative Analyse war allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar.

### 5.2 Ausblick

Mit der hier verwendeten Einzeltropfenmesszelle ist automatisiert eine Vielzahl reproduzierbarer Messungen möglich. Nachteile dieses Setups sind die durch die Ablösung an der unteren Kanüle teilweise induzierte Tropfenoszillation sowie die Stützwirkung der oberen Kanüle. Die Vermeidung einer Tropfenoszillation ist vor allem vor dem Ergebnis, dass durch das Vorhandensein einer kritischen Kollisionsgeschwindigkeit sehr geringe Tropfenabstände eingestellt werden müssen, wünschenswert. Eine Möglichkeit bietet hier die akustische Levitation, bei der mittels stehender Ultraschallwellen Objekte, also auch Tropfen, in Schwebe gehalten und in Kontakt miteinander gebracht werden können. Bisher wird diese Technik hauptsächlich mit einer kontinuierlichen Gasphase angewendet, die Erweiterung auf Flüssigkeiten macht allerdings in den letzten Jahren große Fortschritte (Drinkwater, 2016; Connacher et al., 2018). Auch die binäre Koaleszenz von Wassertropfen in Öl wurde bereits experimentell mittels akustischer Levitation untersucht (Luo et al., 2017).

In weiterführenden Experimenten sollte zudem überprüft werden, ob die in den Einzeltropfenversuchen erzielten Ergebnisse auf andere Stoffsysteme übertragbar sind. Die beiden hier verwendeten organischen Phasen Toluol und Heptan unterscheiden sich hauptsächlich in den physikalischen Stoffeigenschaften (Dichte, Viskosität und Grenzflächenspannung). Es kann allerdings vermutet werden, dass auch Eigenschaften wie z. B. die Polarität der organischen Phase oder auch eine mögliche Änderung der Mischbarkeit von organischer und wässriger Phase unter dem Einfluss von Salzen eine wichtige Rolle in Bezug auf das Koaleszenzverhalten spielen. In diesen beiden Punkten unterscheiden sich Toluol und Heptan kaum, da es sich zum einen um stark unpolare Lösungsmittel mit dementsprechend äußerst geringer Löslichkeit in der polaren Wasserphase handelt. Zum anderen wird die Löslichkeit im betrachteten Ionenstärkebereich durch die Salzzugabe nur in vernachlässigbarem Rahmen beeinflusst (Poulson et al., 1999).

Die standardisierten Absetzversuche wurden hauptsächlich eingesetzt, um den generellen Einfluss der Ionenzugabe auf das Koaleszenzverhalten, ausgedrückt als Zeit zur vollständigen Phasenseparation, zu untersuchen. Außerdem war eine Überprüfung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen den zwei beteiligten Projektpartnern möglich. Dabei wurde die Eignung als Screeningmethode gezeigt, allerdings konnten das Wasser/Toluol-System nur qualitativ und das Heptan/Wasser-System aufgrund der mangelnden Differenz der Brechungsindices gar nicht vermessen werden. Für systematische Versuche sollte neben einer Probentemperierung und der Messung des Leistungseintrags sowie der Eingangstropfengrößenverteilung eine weiterführende Auswerteroutine etabliert werden. Damit wäre eine Ableitung möglicher Korrelationen zum Separationsverhalten unter Variation unterschiedlicher Stoff- und Prozessparameter möglich. Diese Weiterentwicklung von Absetzversuchen findet zurzeit bereits innerhalb eines BMWi-Projekts statt (Leleu und Pfennig, 2018).

Analog zu den Einzeltropfenversuchen sollte auch bei den turbulenten Systemen, hier Rührkessel, die Übertragbarkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für andere Stoffsysteme, aber auch andere Setups (z. B. Geometrie, Rührer), evaluiert werden. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund der hier beobachteten Hystereseeffekte sowie der divergierenden Ergebnisse zwischen Rührkessel (starker Einfluss der Ionen auf die Koaleszenz) und Kühni-Kolonne (kein Einfluss, siehe Gebauer (2018)) relevant. In Bezug auf die Messung der Tropfengrößenverteilungen ist zudem eine Erweiterung der Bildauswertung in Form der Erkennung von nicht-sphärischen Tropfen notwendig. Dazu wird bereits aktuell an der TUB die Verwendung von tiefen neuronalen Netzen zur Erkennung von komplexer Morphologie etabliert (Panckow et al., 2018).

Wie bereits in Kapitel 4.5 beschrieben, war eine Modellierung der Koaleszenzeffizienz aufgrund der fehlenden Zusammenhänge mit gemessenen Stoffgrößen (z. B. Zetapotential) nicht möglich. Die in der Literatur verfügbaren Modelle, in denen elektrostatische Wechselwirkungen implementiert sind, beinhalten keine Abhängigkeit von der Ionenstärke und – vor allem – der Ionenart. Da die ionenspezifischen Eigenschaften sehr komplex miteinander zusammenhängen (siehe Abbildung 2.14), sollen hier nur einige messtechnisch quantifizierbare Größen genannt werden. Vor allem eine Erweiterung des Modells für die Koaleszenzeffizienz von Kamp und Kraume (2015), bei dem die auftretenden attraktiven und repulsiven Grenzflächenkräfte implementiert sind, bildet einen vielversprechenden Ansatz. Die dafür benötigten Grenzflächenkräfte bzw. -potentiale könnten für unterschiedliche Ionenarten und -stärken mittels AFM- oder SFA-Messungen quantifiziert werden. Aber auch weiterführende Untersuchungen zum spezifischen Adsorptionsverhalten der Ionen und deren möglicher Einfluss auf die Grenzflächen-rheologie und damit z. B. auf die Grenzflächenmobilität, die die Filmdrainage maßgeblich beeinflusst, können zusätzlich wichtige Informationen liefern.

# 6 Literaturverzeichnis

- Aarts, D.G.A.L., Schmidt, M., Lekkerkerker, H.N.W., 2004. Direct Visual Observation of Thermal Capillary Waves. Science 304, 847–850. https://doi.org/10.1126/science.1097116
- Agarwal, S., von Arnim, V., Stegmaier, T., Planck, H., Agarwal, A., 2013. Effect of Fibrous Coalescer Geometry and Operating Conditions on Emulsion Separation. Ind Eng Chem Res 52, 13164– 13170. https://doi.org/10.1021/ie4018995
- Agmon, N., Bakker, H.J., Campen, R.K., Henchman, R.H., Pohl, P., Roke, S., Thämer, M., Hassanali, A., 2016. Protons and Hydroxide Ions in Aqueous Systems. Chem. Rev. 116, 7642–7672. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00736
- Ajaev, V.S., Tsekov, R., Vinogradova, O.I., 2008. Ripples in a wetting film formed by a moving meniscus. Phys. Rev. E 78. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.031602
- Anusarn, K., Chuttrakul, P., Schmidt, M., Kangsadan, T., Pfennig, A., 2012. Influence of Electrolytes and High Viscosity on Liquid-Liquid Separation. World Acad. Sci. Eng. Technol. 6, 193–197.
- Aryafar, H., Kavehpour, H.P., 2006. Drop coalescence through planar surfaces. Phys. Fluids 18, 072105. https://doi.org/10.1063/1.2227435
- Ata, S., Pugh, R.J., Jameson, G.J., 2011. The influence of interfacial ageing and temperature on the coalescence of oil droplets in water. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 374, 96–101. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.012
- Aveyard, R., Saleem, S.M., 1976. Interfacial tensions at alkane-aqueous electrolyte interfaces. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases 72, 1609. https://doi.org/10.1039/f19767201609
- Baldessari, F., Leal, L.G., 2006. Effect of overall drop deformation on flow-induced coalescence at low capillary numbers. Phys. Fluids 18, 013602. https://doi.org/10.1063/1.2158427
- Ban, T., Kawaizumi, F., Nii, S., Takahashi, K., 2000. Study of drop coalescence behavior for liquidliquid extraction operation. Chem. Eng. Sci. 55, 5385–5391. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00156-1
- Basheva, E.S., Gurkov, T.D., Ivanov, I.B., Bantchev, G.B., Campbell, B., Borwankar, R.P., 1999. Size Dependence of the Stability of Emulsion Drops Pressed against a Large Interface. Langmuir 15, 6764–6769. https://doi.org/10.1021/la990186j
- Beattie, J.K., Djerdjev, A.M., 2004. The Pristine Oil/Water Interface: Surfactant-Free Hydroxide-Charged Emulsions. Angew. Chem. 116, 3652–3655. https://doi.org/10.1002/ange.200453916
- Beattie, J.K., Djerdjev, A.M., Franks, G.V., Warr, G.G., 2005. Dipolar Anions Are Not Preferentially Attracted to the Oil/Water Interface. J. Phys. Chem. B 109, 15675–15676. https://doi.org/10.1021/jp0528941
- Bednarz, A., Schmidt, M., Bannwarth, S., Wessling, M., Jupke, A., 2016. Online monitoring of transient L/L phase separation using locally resolved impedance measurements. Chem. Eng. Res. Des. 115, 251–259. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.09.027
- Bhardwaj, A., Hartland, S., 1994. Kinetics of coalescence of water droplets in water-in-crude oil emulsions. J. Dispers. Sci. Technol. 15, 133–146. https://doi.org/10.1080/01932699408943549
- Bibette, J., Calderon, F.L., Poulin, P., 1999. Emulsions: basic principles. Rep. Prog. Phys. 62, 969–1033. https://doi.org/10.1088/0034-4885/62/6/203
- Bommaganti, P.K., Kumar, M.V., Ghosh, P., 2009. Effects of binding of counterions on adsorption and coalescence. Chem. Eng. Res. Des. 87, 728–738. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.10.004

- Bordel, S., Mato, R., Villaverde, S., 2006. Modeling of the evolution with length of bubble size distributions in bubble columns. Chem. Eng. Sci. 61, 3663–3673. https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.12.035
- Borrell, M., Leal, L.G., 2008. Viscous coalescence of expanding low-viscosity drops; the dueling drops experiment. J. Colloid Interface Sci. 319, 263–269. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.11.041
- Borrell, M., Yoon, Y., Leal, L.G., 2004. Experimental analysis of the coalescence process via head-on collisions in a time-dependent flow. Phys. Fluids 16, 3945–3954. https://doi.org/10.1063/1.1795291
- Boström, M., Williams, D., Ninham, B., 2001. Specific Ion Effects: Why DLVO Theory Fails for Biology and Colloid Systems. Phys. Rev. Lett. 87, 168103. https://doi.org/10.1103/PhysRev-Lett.87.168103
- Bozzano, G., Dente, M., 2013a. Coalescence between adjacent drops lying on the interface of two liquids. Chem. Eng. Trans. 32, 1489–1494. https://doi.org/10.3303/CET1332249
- Bozzano, G., Dente, M., 2013b. Coalescence between adjacent drops lying on the interface of two liquids. Chem. Eng. Trans. 11, 71–80. https://doi.org/10.3303/ACOS1311008
- Brekow, S., 2014: Quantifizierung fluiddynamischer Einflussgrößen auf die Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Dispersionen (Masterarbeit). TU Berlin.
- Bremond, N., Thiam, A.R., Bibette, J., 2008. Decompressing Emulsion Droplets Favors Coalescence. Phys. Rev. Lett. 100. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.024501
- Briscoe, W.H., Horn, R.G., 2004. Electrical double layer interactions in a non-polar liquid measured with a modified surface force apparatus, in: Miguel, M., Burrows, H.D. (Eds.), Trends in Colloid and Interface Science XVI. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 147–151. https://doi.org/10.1007/978-3-540-36462-7 33
- Brooks, B.W., 1979. Drop size distributions in an agitated liquid-liquid dispersion. Chem. Eng. Res. Des. 57a, 201–212.
- Burrill, K., Woods, D., 1973. Film shapes for deformable drops at liquid-liquid interfaces. II. The mechanisms of film drainage. J. Colloid Interface Sci. 42, 15–34. https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90004-0
- Butt, H.-J., Graf, K., Kappl, M., 2003. Physics and chemistry of interfaces, Physics textbook. Wiley-VCH, Weinheim. ISBN: 9783527404131
- Calabrese, R.V., Chang, T.P.K., Dang, P.T., 1986. Drop breakup in turbulent stirred-tank contactors. Part I: Effect of dispersed-phase viscosity. AIChE J. 32, 657–666. https://doi.org/10.1002/aic.690320416
- Chan, D.Y.C., Klaseboer, E., Manica, R., 2011. Film drainage and coalescence between deformable drops and bubbles. Soft Matter 7, 2235–2264. https://doi.org/10.1039/C0SM00812E
- Chapman, D.L., 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity. Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 25, 475–481. https://doi.org/10.1080/14786440408634187
- Charles, G., Mason, S., 1960a. The coalescence of liquid drops with flat liquid/liquid interfaces. J. Colloid Sci. 15, 236–267. https://doi.org/10.1016/0095-8522(60)90026-X
- Charles, G., Mason, S., 1960b. The mechanism of partial coalescence of liquid drops at liquid/liquid interfaces. J. Colloid Sci. 15, 105–122. https://doi.org/10.1016/0095-8522(60)90012-X
- Chatzi, E.G., Gavrielides, A.D., Kiparissides, C., 1989. Generalized model for prediction of the steadystate drop size distributions in batch stirred vessels. Ind. Eng. Chem. Res. 28, 1704–1711. https://doi.org/10.1021/ie00095a022
- Chen, C.-T., Maa, J.-R., Yang, Y.-M., Chang, C.-H., 1998. Effects of electrolytes and polarity of organic liquids on the coalescence of droplets at aqueous-organic interfaces. Surf. Sci. 406, 167–177. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00108-3

- Chen, D., Pu, B., 2001. Studies on the Binary Coalescence Model. J. Colloid Interface Sci. 243, 433–443. https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7817
- Chesters, A.K., 1991. The modeling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions: a review of current understanding. Chem. Eng. Res. Des. 69, 259–270.
- Chesters, A.K., Hofman, G., 1982. Bubble coalescence in pure liquids. Appl. Sci. Res. 38, 353–361. https://doi.org/10.1007/BF00385965
- Chevaillier, J.-P., Klaseboer, E., Masbernat, O., Gourdon, C., 2006. Effect of mass transfer on the film drainage between colliding drops. J. Colloid Interface Sci. 299, 472–485. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.02.005
- Christenson, H.K., 1988. Non-DLVO forces between surfaces solvation, hydration and capillary effects. J. Dispers. Sci. Technol. 9, 171–206. https://doi.org/10.1080/01932698808943983
- Clark, K.N., 1990. The effect of high pressure and temperature on phase distributions in a bubble column. Chem. Eng. Sci. 45, 2301–2307. https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)80109-R
- Clasohm, L.Y., Connor, J.N., Vinogradova, O.I., Horn, R.G., 2005. The "Wimple": Rippled Deformation of a Fluid Drop Caused by Hydrodynamic and Surface Forces during Thin Film Drainage. Langmuir 21, 8243–8249. https://doi.org/10.1021/la0508588
- Connacher, W., Zhang, N., Huang, A., Mei, J., Zhang, S., Gopesh, T., Friend, J., 2018. Micro/nano acoustofluidics: materials, phenomena, design, devices, and applications. Lab. Chip 18, 1952–1996. https://doi.org/10.1039/C8LC00112J
- Coulaloglou, C.A., Tavlarides, L.L., 1977. Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions. Chem. Eng. Sci. 32, 1289–1297. https://doi.org/10.1016/0009-2509(77)85023-9
- Coulaloglou, C.A., Tavlarides, L.L., 1976. Drop size distributions and coalescence frequencies of liquid-liquid dispersions in flow vessels. AIChE J. 22, 289–297. https://doi.org/10.1002/aic.690220211
- Craig, V.S.J., 2004. Bubble coalescence and specific-ion effects. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 9, 178–184. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2004.06.002
- Creux, P., Lachaise, J., Graciaa, A., Beattie, J.K., Djerdjev, A.M., 2009. Strong Specific Hydroxide Ion Binding at the Pristine Oil/Water and Air/Water Interfaces. J. Phys. Chem. B 113, 14146– 14150. https://doi.org/10.1021/jp906978v
- Dagastine, R.R., Chau, T.T., Chan, D.Y.C., Stevens, G.W., Grieser, F., 2005. Interaction forces between oil-water particle interfaces—Non-DLVO forces. Faraday Discuss 129, 111–124. https://doi.org/10.1039/B405750C
- Danner, T., Schubert, H., 2001. Coalescence processes in emulsions, in: Dickinson, E., Miller, R. (Eds.), Food Colloids. Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 116–124. https://doi.org/10.1039/9781847550842-00116
- Davies, C.W., 1962. Ion Association. Butterworths, London.
- Davies, G.A., 1982. Recent development in coalescers for separation of liquids. CHEMSA 8, 6-7.
- Debye, P., Hückel, E., 1923. Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. Phys. Z. 24, 185–206.
- Delgado, A.V., González-Caballero, F., Hunter, R.J., Koopal, L.K., 2007. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. J. Colloid Interface Sci. 309, 194–224. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.075
- Derjaguin, B., 1934. Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV. Kolloid-Z. 69, 155–164. https://doi.org/10.1007/bf01433225
- Derjaguin, B., Kussakov, M., 1939. Anomalous Properties of Thin Polymolecular Films. V. Acta Physicochim. URSS 10, 25–44.
- Derjaguin, B., Prokhorov, P., 1946. On the cause of the non-coalescence of liquid drops upon contact. Repr. Prog. Surf. Sci. 1993 43, 273–276. https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90036-u

- Derjaguin, B.V., Churaev, N.V., Muller, V.M., 1987. Surface Forces. Consultants Bureau, New York. ISBN: 978-1-4757-6639-4
- Derjaguin, B.V., Landau, E.M., 1941. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. Acta Physicochitnica URSS 14, 633–662. https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L
- Deschenes, L.A., Barrett, J., Muller, L.J., Fourkas, J.T., Mohanty, U., 1998. Inhibition of Bubble Coalescence in Aqueous Solutions. 1. Electrolytes. J. Phys. Chem. B 102, 5115–5119. https://doi.org/10.1021/jp980828w
- Dörfler, H.-D., 2002. Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie; mit 579, zum Teil farbigen Abb. und 88 Tabellen. Springer, Berlin. ISBN: 978-3-540-42547-2
- dos Santos, A.P., Levin, Y., 2013. Surface and interfacial tensions of Hofmeister electrolytes. Faraday Discuss 160, 75–87. https://doi.org/10.1039/C2FD20067H
- dos Santos, A.P., Levin, Y., 2012. Ions at the Water-oil Interface: Interfacial Tension of Electrolyte Solutions. Langmuir 28, 1304–1308. https://doi.org/10.1021/la204036e
- Drinkwater, B.W., 2016. Dynamic-field devices for the ultrasonic manipulation of microparticles. Lab. Chip 16, 2360–2375. https://doi.org/10.1039/C6LC00502K
- Dudek, M., Muijlwijk, K., Schroën, K., Øye, G., 2018. The effect of dissolved gas on coalescence of oil drops studied with microfluidics. J. Colloid Interface Sci. 528, 166–173. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.083
- Duignan, T.T., Parsons, D.F., Ninham, B.W., 2014. Collins's rule, Hofmeister effects and ionic dispersion interactions. Chem. Phys. Lett. 608, 55–59. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.05.056
- Dukhin, A.S., Goetz, P.J., 2001. Acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions and emulsions. Adv. Colloid Interface Sci. 92, 73–132. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00035-X
- Dukhin, S.S., Lyklema, J., 1987. Dynamics of colloid particle interaction. Langmuir 3, 94–98. https://doi.org/10.1021/la00073a016
- Eiswirth, R.T., 2014. Binary Coalescence of Free Rising Droplets (Dissertation). TU Kaiserslautern.
- Eiswirth, R.T., Bart, H.-J., Ganguli, A.A., Kenig, E.Y., 2012. Experimental and numerical investigation of binary coalescence: Liquid bridge building and internal flow fields. Phys. Fluids 24, 062108. https://doi.org/10.1063/1.4729791
- Erdt, R., 2013. Experimentelle Untersuchungen zum Koaleszenzverhalten von Flüssig/flüssig- Systemen durch Schüttelversuche (Studienarbeit). TU Berlin.
- Erk, K.A., Martin, J.D., Schwalbe, J.T., Phelan, F.R., Hudson, S.D., 2012. Shear and dilational interfacial rheology of surfactant-stabilized droplets. J. Colloid Interface Sci. 377, 442–449. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.078
- Evans, A.W., 1937. The effect of uni-univalent electrolytes upon the interfacial tension between normalhexane and water. Trans. Faraday Soc. 33, 794. https://doi.org/10.1039/tf9373300794
- Feng, Z.-G., Michaelides, E.E., 2001. Drag Coefficients of Viscous Spheres at Intermediate and High Reynolds Numbers. J. Fluids Eng. 123, 841–849. https://doi.org/10.1115/1.1412458
- Firouzi, M., Howes, T., Nguyen, A.V., 2015. A quantitative review of the transition salt concentration for inhibiting bubble coalescence. Adv. Colloid Interface Sci. 222, 305–318. https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.07.005
- Frank, H.S., Evans, M.W., 1945. Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes. J. Chem. Phys. 13, 507–532. https://doi.org/10.1063/1.1723985
- Frankel, S.P., Mysels, K.J., 1962. On the "dimpling" during the approach of two interfaces. J. Phys. Chem. 66, 190–191. https://doi.org/10.1021/j100807a513

- Franks, G.V., Djerdjev, A.M., Beattie, J.K., 2005. Absence of Specific Cation or Anion Effects at Low Salt Concentrations on the Charge at the Oil/Water Interface. Langmuir 21, 8670–8674. https://doi.org/10.1021/la051379b
- Frising, T., Noik, C., Dalmazzone, C., 2006. The liquid-liquid sedimentation process: From droplet coalescence to technologically enhanced water-oil emulsion gravity separators: A review. J. Dispers. Sci. Technol. 27, 1035–1057. https://doi.org/10.1080/01932690600767098
- Frising, T., Noïk, C., Dalmazzone, C., Peysson, Y., Palermo, T., 2008. Contribution of the Sedimentation and Coalescence Mechanisms to the Separation of Concentrated Water-in-Oil Emulsions. J. Dispers. Sci. Technol. 29, 827–834. https://doi.org/10.1080/01932690701781501
- Frumkin, A., Reichstein, S., Kulvarskaja, R., 1926. Ueber lonenadsorption an der Wasseroberfläche. Kolloid-Z. 40, 9–11. https://doi.org/10.1007/BF01422276
- Gäbler, A., 2007. Experimentelle Untersuchungen, Modellierung und Simulation gerührter Flüssig/flüssig-Systeme mit veränderlichen Stoff- und Betriebsparametern (Dissertation). TU Berlin.
- Gäbler, A., Wegener, M., Paschedag, A.R., Kraume, M., 2006. The effect of pH on experimental and simulation results of transient drop size distributions in stirred liquid–liquid dispersions. Chem. Eng. Sci. 61, 3018–3024. https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.10.072
- Gaitzsch, F., 2014. Koaleszenzphänomene in Wasser-in-Öl-in-Wasser-Doppelemulsionen (Dissertation). TU Berlin. https://doi.org/10.14279/depositonce-4173
- Gebauer, F., 2018. Fundamentals of Binary Droplet Coalescence in Liquid-Liquid Systems (Dissertation). TU Kaiserslautern.
- Gebauer, F., Villwock, J., Kraume, M., Bart, H.-J., 2016. Detailed analysis of single drop coalescence -Influence of ions on film drainage and coalescence time. Chem. Eng. Res. Des. 115, 282–291. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.09.037
- Gillespie, T., Rideal, E.K., 1956. The coalescence of drops at an oil-water interface. Trans. Faraday Soc. 52, 173. https://doi.org/10.1039/tf9565200173
- Giribabu, K., Ghosh, P., 2007. Adsorption of nonionic surfactants at fluid-fluid interfaces: Importance in the coalescence of bubbles and drops. Chem. Eng. Sci. 62, 3057–3067. https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.03.002
- Godfrey, J.C., Obi, F.I.N., Reeve, R., 1989. Measuring Drop Size in Continuous Liquid-Liquid Mixers. Chem. Eng. Prog. 85, 61–69.
- Gongadze, E., Rienen, U., Iglič, A., 2011. Generalized stern models of the electric double layer considering the spatial variation of permittvity and finite size of ions in saturation regime. Cell. Mol. Biol. Lett. 16. https://doi.org/10.2478/s11658-011-0024-x
- Gorbatschew, S.W., Mustel, E.R., 1935. Über die untere Stabilitätsgrenze von Tropfen bei ihrem Zusammenprall. Kolloid-Z. 73, 20–24. https://doi.org/10.1007/bf01436392
- Gorbatschew, S.W., Nikiforowa, W.M., 1935. Über die obere Stabilitätsgrenze von Tropfen bei ihrem Zusammenprall. Kolloid-Z. 73, 14–20. https://doi.org/10.1007/bf01436391
- Gourdon, C., Casamatta, G., 1991. Influence of mass-transfer direction on the operation of a pulsed sieve-plate pilot column. Chem. Eng. Sci. 46, 2799–2808. https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)85149-R
- Gouy, M., 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. J. Phys. Théorique Appliquée 9, 457–468. https://doi.org/10.1051/jphystap:019100090045700
- Grace, J., Wairegi, T., Nguyen, T., 1976. Shapes and Velocities of Single Drops and Bubbles Moving Freely Through Immiscible Liquids. Trans Inst Chem Eng 54, 167–173.
- Grahame, D.C., 1947. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. Chem. Rev. 41, 441–501. https://doi.org/10.1021/cr60130a002
- Guido, S., Simeone, M., 1998. Binary collision of drops in simple shear flow. J. Fluid Mech. 357, 1–20. https://doi.org/10.1017/S0022112097007921

- Hamaker, H.C., 1937. The London-Van der Vaals attraction between spherical particles. Phys. IV 10, 1058–1072. https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)80203-7
- Hamer, W.J., Wu, Y., 1972. Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25°C. J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 1047–1100. https://doi.org/10.1063/1.3253108
- Hartland, S., 1967. The coalescence of a liquid drop at a liquid-liquid interface Part II: Film thickness. Trans. Inst. Chem. Eng. 45, T102-108.
- Helmholtz, H., 1879. Studien über electrische Grenzschichten. Ann Phys. 7, 337–382.
- Henry, C.L., Craig, V.S.J., 2010. The Link between Ion Specific Bubble Coalescence and Hofmeister Effects Is the Partitioning of Ions within the Interface. Langmuir 26, 6478–6483. https://doi.org/10.1021/la9039495
- Henry, C.L., Craig, V.S.J., 2008. Ion-Specific Influence of Electrolytes on Bubble Coalescence in Nonaqueous Solvents. Langmuir 24, 7979–7985. https://doi.org/10.1021/la8008738
- Henschke, M., 1995. Dimensionierung liegender Flüssig-Flüssig-Abscheider anhand diskontinuierlicher Absetzversuche (Dissertation). RWTH Aachen
- Heusch, R., 2000. Emulsions, in: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Ed.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. https://doi.org/10.1002/14356007.a09 297
- Hiemenz, P.C., Rajagopalan, R., 1997. Principles of colloid and surface chemistry, Undergraduate chemistry. Marcel Dekker. ISBN: 9780824793975
- Hodgson, T., Lee, J., 1969. The effect of surfactants on the coalescence of a drop at an interface I. J. Colloid Interface Sci. 30, 94–108. https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90382-8
- Hodgson, T., Woods, D., 1969. The effect of surfactants on the coalescence of a drop at an interface. II. J. Colloid Interface Sci. 30, 429–446. https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90414-7
- Hofmeister, F., 1888. Zur Lehre von der Wirkung der Salze: Zweite Mittheilung. Arch. Für Exp. Pathol. Pharmakol. 24, 247–260. https://doi.org/10.1007/BF01918191
- Howarth, W.J., 1967. Measurement of coalescence frequency in an agitated tank. AIChE J. 13, 1007– 1013. https://doi.org/10.1002/aic.690130532
- Howarth, W.J., 1964. Coalescence of drops in a turbulent flow field. Chem. Eng. Sci. 19, 33–38. https://doi.org/10.1016/0009-2509(64)85003-x
- Hunter, R.J., 1988. Zeta potential in colloid science: principles and applications, Colloid science. Academic Press. ISBN: 978-0-12-361961-7
- Israelachvili, J., Min, Y., Akbulut, M., Alig, A., Carver, G., Greene, W., Kristiansen, K., Meyer, E., Pesika, N., Rosenberg, K., al, et, 2010. Recent advances in the surface forces apparatus (SFA) technique. Rep. Prog. Phys. 73, 036601. https://doi.org/10.1088/0034-4885/73/3/036601
- Israelachvili, J.N., 2011. Intermolecular and surface forces, 3rd ed. ed. Academic Press, Burlington, MA. ISBN: 978-0-12-375182-9
- Jeffreys, G.V., Davies, G.A., 1971. Coalescence of Liquid Droplets and Liquid Dispersions, in: Hanson, C. (Ed.), Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction. Pergamon Press, pp. 495–584. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-015682-8.50018-3
- Jenkins, H.D.B., Marcus, Y., 1995. Viscosity B-Coefficients of Ions in Solution. Chem. Rev. 95, 2695–2724. https://doi.org/10.1021/cr00040a004
- Jones, G., Dole, M., 1929. The viscosity of aqueous solutions of strong electrolytes with special reference to barium chloride. J. Am. Chem. Soc. 51, 2950–2964. https://doi.org/10.1021/ja01385a012
- Joye, J.-L., Hirasaki, G.J., Miller, C.A., 1994. Asymmetric Drainage in Foam Films. Langmuir 10, 3174–3179. https://doi.org/10.1021/la00021a046

- Joye, J.L., Hirasaki, G.J., Miller, C.A., 1992. Dimple formation and behavior during axisymmetrical foam film drainage. Langmuir 8, 3083–3092. https://doi.org/10.1021/la00048a038
- Kamp, J., 2017. Systematic coalescence investigations in liquid/liquid systems From single drops to technical application (Dissertation). TU Berlin. https://doi.org/10.14279/depositonce-6528
- Kamp, J., Hänsch, R., Kendzierski, G., Kraume, M., Hellwich, O., 2016a. Automated image analysis for trajectory determination of single drop collisions. Comput. Chem. Eng. 89, 184–191. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.03.033
- Kamp, J., Kraume, M., 2016. From single drop coalescence to droplet swarms Scale-up considering the influence of collision velocity and drop size on coalescence probability. Chem. Eng. Sci. 156, 162–177. https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.08.028
- Kamp, J., Kraume, M., 2015. Coalescence efficiency model including electrostatic interactions in liquid/liquid dispersions. Chem. Eng. Sci. 126, 132–142. http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.11.045
- Kamp, J., Kraume, M., 2014. Influence of drop size and superimposed mass transfer on coalescence in liquid/liquid dispersions - Test cell design for single drop investigations. Chem. Eng. Res. Des. 92, 635–643. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.12.023
- Kamp, J., Nachtigall, S., Maaß, S., Kraume, M., 2012. Modelling of coalescence in turbulent liquid/liquid dispersions considering droplet charge. Czas. Tech. Mech. 109, 113–124.
- Kamp, J., Villwock, J., Kraume, M., 2017. Drop coalescence in technical liquid/liquid applications: a review on experimental techniques and modeling approaches. Rev. Chem. Eng. 33, 1–47. https://doi.org/10.1515/revce-2015-0071
- Kavehpour, H.P., 2015. Coalescence of Drops. Annu. Rev. Fluid Mech. 47, 245–268. https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010814-014720
- Kopriwa, N., Pfennig, A., 2016. Characterization of Coalescence in Extraction Equipment Based on Lab-Scale Experiments. Solvent Extr. Ion Exch. 34, 622–642. https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1244392
- Kralchevsky, P., Danov, K., Denkov, N., 2008. Chemical Physics of Colloid Systems and Interfaces, in: Birdi, K. (Ed.), Handbook of Surface and Colloid Chemistry, Third Edition. CRC Press, pp. 197–377. https://doi.org/10.1201/9781420007206.ch7
- Kraume, M., 2012. Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik Grundlagen und apparative Umsetzungen, 2. bearbeitete Auflage. ed. Springer-Vieweg Wiesbaden. ISBN: 978-3-642-25149-8
- Kraume, M., G\u00e4bler, A., Schulze, K., 2004. Influence of Physical Properties on Drop Size Distribution of Stirred Liquid-Liquid Dispersions. Chem. Eng. Technol. 27, 330–334. https://doi.org/10.1002/ceat.200402006
- Kumar, M.K., Mitra, T., Ghosh, P., 2006. Adsorption of Ionic Surfactants at Liquid–Liquid Interfaces in the Presence of Salt: Application in Binary Coalescence of Drops. Ind. Eng. Chem. Res. 45, 7135–7143. https://doi.org/10.1021/ie0604066
- Kunz, W. (Ed.), 2010a. Specific ion effects. World Scientific, Singapore. ISBN: 978-981-4271-57-8
- Kunz, W., 2010b. Specific ion effects in colloidal and biological systems. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 15, 34–39. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.11.008
- Kunz, W., Henle, J., Ninham, B.W., 2004. 'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 9, 19–37. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2004.05.005
- Lam, A., Sathyagal, A.N., Kumar, S., Ramkrishna, D., 1996. Maximum stable drop diameter in stirred dispersions. AIChE J. 42, 1547–1552. https://doi.org/10.1002/aic.690420606
- Lang, S.B., Wilke, C.R., 1971. A Hydrodynamic Mechanism for the Coalescence of Liquid Drops. II. Experimental Studies. Ind. Eng. Chem. Fundam. 10, 341–352. https://doi.org/10.1021/i160039a002

- Laso, M., Steiner, L., Hartland, S., 1987. Dynamic simulation of agitated liquid—liquid dispersions— II. Experimental determination of breakage and coalescence rates in a stirred tank. Chem. Eng. Sci. 42, 2437–2445. https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80117-3
- Leal, L.G., 2004. Flow induced coalescence of drops in a viscous fluid. Phys. Fluids 16, 1833–1851. https://doi.org/10.1063/1.1701892
- Lehr, F., Millies, M., Mewes, D., 2002. Bubble-Size distributions and flow fields in bubble columns. AIChE J. 48, 2426–2443. https://doi.org/10.1002/aic.690481103
- Leleu, D., Pfennig, A., 2018. Standardized Settling Cell to Characterize Liquid-Liquid Dispersion. Jahrestreffen der ProcessNet Fachgruppen Extraktion und Rohstoffe, Frankfurt a.M., 12.-13.03.2018, http://hdl.handle.net/2268/221303 (zuletzt abgerufen am: 11.12.2018)
- Leontidis, E., Aroti, A., 2009. Liquid Expanded Monolayers of Lipids As Model Systems to Understand the Anionic Hofmeister Series: 2. Ion Partitioning Is Mostly a Matter of Size. J. Phys. Chem. B 113, 1460–1467. https://doi.org/10.1021/jp809444n
- Liao, Y., Lucas, D., 2010. A literature review on mechanisms and models for the coalescence process of fluid particles. Chem. Eng. Sci. 65, 2851–2864. https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.02.020
- Lima, E.R.A., De Melo, B.M., Baptista, L.T., Paredes, M.L.L., 2013. Specific ion effects on the interfacial tension of water/hydrocarbon systems. Braz. J. Chem. Eng. 30, 55–62. http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322013000100007
- Lo Nostro, P., Ninham, B.W., 2012. Hofmeister Phenomena: An Update on Ion Specificity in Biology. Chem. Rev. 112, 2286–2322. https://doi.org/10.1021/cr200271j
- Lockie, H., Manica, R., Tabor, R.F., Stevens, G.W., Grieser, F., Chan, D.Y.C., Dagastine, R.R., 2012. Anomalous Pull-Off Forces between Surfactant-Free Emulsion Drops in Different Aqueous Electrolytes. Langmuir 28, 4259–4266. https://doi.org/10.1021/la204753y
- López-León, T., Santander-Ortega, M.J., Ortega-Vinuesa, J.L., Bastos-González, D., 2008. Hofmeister Effects in Colloidal Systems: Influence of the Surface Nature. J. Phys. Chem. C 112, 16060– 16069. https://doi.org/10.1021/jp803796a
- Luo, X., Cao, J., He, L., Wang, H., Yan, H., Qin, Y., 2017. An experimental study on the coalescence process of binary droplets in oil under ultrasonic standing waves. Ultrason. Sonochem. 34, 839– 846. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.07.024
- Luo, X., Jiang, P., Fan, L.-S., 1997. High-pressure three-phase fluidization: Hydrodynamics and heat transfer. AIChE J. 43, 2432–2445. https://doi.org/10.1002/aic.690431007
- Lyklema, J., 1995. Fundamentals of Interface and Colloid Science Vol. II: Solid-Liquid Interfaces. Academic Press, London. ISBN: 978-0-12-460524-4
- Lyklema, J., 1991. Fundamentals of Interface and Colloid Science Vol. I: Fundamentals. Academic Press, London.
- Lyklema, J., Leeuwen, H.P. van, Minor, M., 1999. DLVO-theory, a dynamic re-interpretation. Adv. Colloid Interface Sci. 83, 33–69. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00011-1
- Maaß, S., 2011. Experimental analysis, modeling and simulation of drop breakage in agitated turbulent liquid/liquid-dispersions (Dissertation). TU Berlin. https://doi.org/10.14279/depositonce-3029
- Maaß, S., Horn, S., Kraume, M., 2008. Measurement techniques for drop size distributions in stirred and fast coalescing liquid/liquid systems, in: Czasopismo Techniczne Mechanika z. 5-M/2008, Krakau/Polen, 07.-09.10.2008. pp. 219–230.
- Maaß, S., Rojahn, J., Hänsch, R., Kraume, M., 2012. Automated drop detection using image analysis for online particle size monitoring in multiphase systems. Comput. Chem. Eng. 45, 27–37. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.05.014
- Maaß, S., Wollny, S., Voigt, A., Kraume, M., 2011. Experimental comparison of measurement techniques for drop size distributions in liquid/liquid dispersions. Exp. Fluids 50, 259–269. https://doi.org/10.1007/s00348-010-0918-9

- Mancinelli, R., Botti, A., Bruni, F., Ricci, M.A., Soper, A.K., 2007. Perturbation of water structure due to monovalent ions in solution. Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 2959. https://doi.org/10.1039/b701855j
- Manica, R., Klaseboer, E., Chan, D.Y.C., 2008. Dynamic interactions between drops—a critical assessment. Soft Matter 4, 1613. https://doi.org/10.1039/b806741d
- Marcus, Y., 2012. Volumes of aqueous hydrogen and hydroxide ions at 0 to 200 °C. J. Chem. Phys. 137, 154501. https://doi.org/10.1063/1.4758071
- Marcus, Y., 2009. Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking. Chem. Rev. 109, 1346–1370. https://doi.org/10.1021/cr8003828
- Marinova, K.G., Alargova, R.G., Denkov, N.D., Velev, O.D., Petsev, D.N., Ivanov, I.B., Borwankar, R.P., 1996. Charging of Oil-Water Interfaces Due to Spontaneous Adsorption of Hydroxyl Ions. Langmuir 12, 2045–2051. https://doi.org/10.1021/la950928i
- Marrucci, G., Nicodemo, L., 1967. Coalescence of gas bubbles in aqueous solutions of inorganic electrolytes. Chem. Eng. Sci. 22, 1257–1265. https://doi.org/10.1016/0009-2509(67)80190-8
- Martin, H., 1980. Wärme- und Stoffübertragung in der Wirbelschicht. Chem. Ing. Tech. 52, 199–209. https://doi.org/10.1002/cite.330520303
- Mason, S., May, K., Hartland, S., 1995. Drop size and concentration profile determination in petroleum emulsion separation. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 96, 85–92. https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)03030-4
- Menchaca-Rocha, A., Martínez-Dávalos, A., Núñez, R., Popinet, S., Zaleski, S., 2001. Coalescence of liquid drops by surface tension. Phys. Rev. E 63. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.046309
- Misek, T., Berger, R., Schröter, J., 1985. Standard test systems for liquid extraction, 2nd Ed. ed, EFCE Publication Series. The Institution of Chemical Engineers, Rugby, UK, Rugby, UK.
- Mitra, T., Ghosh, P., 2007. Binary Coalescence of Water Drops in Organic Media in Presence of Ionic Surfactants and Salts. J. Dispers. Sci. Technol. 28, 785–792. https://doi.org/10.1080/01932690701345810
- Mousa, H., Agterof, W., Mellema, J., 2001. Experimental Investigation of the Orthokinetic Coalescence Efficiency of Droplets in Simple Shear Flow. J. Colloid Interface Sci. 240, 340–348. https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7632
- Nachtigall, S., 2016. Analyse der Tropfendeformation und des Tropfenbruchs in turbulenter Strömung (Dissertation). TU Berlin. https://doi.org/10.14279/depositonce-5421
- Ninham, B.W., 1999. On progress in forces since the DLVO theory. Adv. Colloid Interface Sci. 83, 1– 17. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00008-1
- Ninham, B.W., Pashley, R.M., Nostro, P.L., 2017. Surface forces: Changing concepts and complexity with dissolved gas, bubbles, salt and heat. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 27, 25–32. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.09.003
- Nishikawa, M., Mori, F., Fujieda, S., Kayama, T., 1987. Scale-up of liquid-liquid phase mixing vessel. J. Chem. Eng. Jpn. 20, 454–459. https://doi.org/10.1252/jcej.20.454
- Nishikawa, M., Mori, F., Kayama, T., Nishioka, S., 1991. Drop size distribution in a liquid-liquid phase mixing vessel. J. Chem. Eng. Jpn. 24, 88–94. https://doi.org/10.1252/jcej.24.88
- Noik, C., Chen, J., Dalmazzone, C.S.H., 2006. Electrostatic Demulsification on Crude Oil: A State-ofthe-Art Review. Society of Petroleum Engineers. https://doi.org/10.2118/103808-MS
- Okufi, S., De Ortiz, E.S.P., Sawistowski, H., 1990. Scale-up of liquid-liquid dispersions in stirred tanks. Can. J. Chem. Eng. 68, 400–406. https://doi.org/10.1002/cjce.5450680308
- Omta, A.W., Kropman, M.F., Woutersen, S., Bakker, H.J., 2003. Negligible Effect of Ions on the Hydrogen-Bond Structure in Liquid Water. Science 301, 347–349. https://doi.org/10.1126/science.1084801

- Orme, M., 1997. Experiments on droplet collisions, bounce, coalescence and disruption. Prog. Energy Combust. Sci. 23, 65–79. https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00005-1
- Ostwald, W., 1935. Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität. Kolloid-Z. 73, 301–328. https://doi.org/10.1007/BF01428785
- Pacek, A.W., Man, C.C., Nienow, A.W., 1998. On the Sauter mean diameter and size distributions in turbulent liquid/liquid dispersions in a stirred vessel. Chem. Eng. Sci. 53, 2005–2011. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00068-2
- Panckow, R.P., Böhm, L., Junne, S., Kraume, M., 2018. Größenverteilung von fluiden Partikeln in einem wellendurchmischten Single-Use-Bioreaktor. Chem. Ing. Tech. 90, 1301–1301. https://doi.org/10.1002/cite.201855366
- Park, J.Y., Blair, L.M., 1975. Effect of coalescence on drop size distribution in an agitated liquid-liquid dispersion. Chem. Eng. Sci. 30, 1057–64.
- Pashley, R.M., McGuiggan, P.M., Ninham, B.W., Brady, J., Evans, D.F., 1986. Direct measurements of surface forces between bilayers of double-chained quaternary ammonium acetate and bromide surfactants. J. Phys. Chem. 90, 1637–1642. https://doi.org/10.1021/j100399a037
- Paul, E.L., Atiemo-Obeng, V.A., Kresta, S.M. (Eds.), 2004. Handbook of industrial mixing: science and practice. John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 978-0-471-45144-0
- Pearson, R.G., 1968. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. J. Chem. Educ. 45, 581. https://doi.org/10.1021/ed045p581
- Pfennig, A., Schwerin, A., 1998. Influence of Electrolytes on Liquid-Liquid Extraction. Ind. Eng. Chem. Res. 37, 3180–3188. https://doi.org/10.1021/ie970866m
- Pfennig, A., Schwerin, A., Gaube, J., 1998. Consistent view of electrolytes in aqueous two-phase systems. J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. App. 711, 45–52. https://doi.org/10.1016/s0378-4347(97)00593-8
- Pilon, L., Wang, H., d'Entremont, A., 2015. Recent Advances in Continuum Modeling of Interfacial and Transport Phenomena in Electric Double Layer Capacitors. J. Electrochem. Soc. 162, A5158–A5178. https://doi.org/10.1149/2.0211505jes
- Pinho, H.J.O., Mateus, D.M.R., Alves, S.S., 2018. Probability density functions for bubble size distribution in air-water systems in stirred tanks. Chem. Eng. Commun. 205, 1105–1118. https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1434159
- Pitzer, K.S. (Ed.), 1991. Activity coefficients in electrolyte solutions, 2nd ed. ed. CRC Press, Boca Raton. ISBN: 9781315890371
- Podgorska, W., 2007. Influence of Dispersed Phase Viscosity on Drop Coalescence in Turbulent Flow. Chem. Eng. Res. Des. 85, 721–729. https://doi.org/10.1205/cherd06169
- Podgórska, W., Marchisio, D.L., 2016. Modeling of turbulent drop coalescence in the presence of electrostatic forces. Chem. Eng. Res. Des. 108, 30–41. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.11.025
- Polak, J., Lu, B.C.-Y., 1973. Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water at 0 and 25 °C. Can. J. Chem. 51, 4018–4023. https://doi.org/10.1139/v73-599
- Poulson, S., Harrington, R., Drever, J., 1999. The solubility of toluene in aqueous salt solutions. Talanta 48, 633–641. https://doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00292-6
- Princen, H., 1963. Shape of a fluid drop at a liquid-liquid interface. J. Colloid Sci. 18, 178–195. https://doi.org/10.1016/0095-8522(63)90008-4
- Princen, H.M., 1969. The equilibrium shape of interfaces, drops and bubbles. Rigid and deformable particles and interfaces, in: Matijevic, E. (Ed.), Surface and Colloid Science. Wiley-Interscience, New York, pp. 1–84.
- Prokhorov, P.S., 1954. The effects of humidity deficit on coagulation processes and the coalescence of liquid drops. Discuss. Faraday Soc. 18, 41. https://doi.org/10.1039/df9541800041

- Qi, L., Meng, X., Zhang, R., Liu, H., Xu, C., Liu, Z., Klusener, P.A.A., 2015. Droplet size distribution and droplet size correlation of chloroaluminate ionic liquid–heptane dispersion in a stirred vessel. Chem. Eng. J. 268, 116–124. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.009
- Rambhau, D., 1978. Zeta potential: a force that monitors dispersion stability. Indian J Pharm Educ 12, 140–51.
- Rayleigh, Lord, 1878. The Influence of Electricity on Colliding Water Drops. Proc. R. Soc. Lond. 28, 405–409.
- Razzaghi, K., Shahraki, F., 2010. On the effect of phase fraction on drop size distribution of liquid– liquid dispersions in agitated vessels. Chem. Eng. Res. Des. 88, 803–808. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.12.002
- Reynolds, O., 1881. On the floating of drops on the surface of water depending only on the purity of the surface. Proc Manch. Lit Phil Soc 21.
- Ritter, J., 2002. Dispergierung und Phasentrennung in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen (Dissertation). TU Berlin.
- Ritter, J., Kraume, M., 2000. On-line Measurement Technique for Drop Size Distributions in Liquid/Liquid Systems at High Dispersed Phase Fractions. Chem. Eng. Technol. 23, 579–581. https://doi.org/10.1002/1521-4125(200007)23:7<579::AID-CEAT579>3.0.CO;2-Y
- Ritter, J., Kraume, M., 1999. Local drop size distributions in agitated liquid-liquid dispersions of various dispersed phase fractions, in: 2nd European Congress of Chemical Engineering, Montpellier.
- Roger, K., Cabane, B., 2012a. Why Are Hydrophobic/Water Interfaces Negatively Charged? Angew. Chem. Int. Ed. 51, 5625–5628. https://doi.org/10.1002/anie.201108228
- Roger, K., Cabane, B., 2012b. Uncontaminated Hydrophobic/Water Interfaces Are Uncharged: A Reply. Angew. Chem. 124, 13117–13119. https://doi.org/10.1002/ange.201207114
- Rosenholm, J.B., 2010. Critical comparison of molecular mixing and interaction models for liquids, solutions and mixtures. Adv. Colloid Interface Sci. 156, 14–34. https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.02.005
- Sagert, N.H., Quinn, M.J., 1978. The coalescence of n-Hexane droplets in aqueous electrolyte solutions. Can. J. Chem. Eng. 56, 679–684. https://doi.org/10.1002/cjce.5450560605
- Sagert, N.H., Quinn, M.J., 1976. The coalescence of H2S and CO2 bubbles in water. Can. J. Chem. Eng. 54, 392–398. https://doi.org/10.1002/cjce.5450540503
- Salis, A., Ninham, B.W., 2014. Models and mechanisms of Hofmeister effects in electrolyte solutions, and colloid and protein systems revisited. Chem Soc Rev 43, 7358–7377. https://doi.org/10.1039/C4CS00144C
- Sata, N., Harisaki, Y., 1960. Über Koaleszenzerscheinungen grober Tropfensysteme. Kolloid-Z. 171, 101–107. https://doi.org/10.1007/bf01520040
- Sata, N., Harisaki, Y., Sasaki, H., 1964. Über Koaleszenzerscheinung grober Tropfensysteme (WO-Typ). Kolloid-Z. Z. Für Polym. 196, 53–57. https://doi.org/10.1007/bf01500026
- Sathyagal, A.N., Ramkrishna, D., Narsimhan, G., 1996. Droplet breakage in stirred dispersions. Breakage functions from experimental drop-size distributions. Chem. Eng. Sci. 51, 1377–1391. https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00311-8
- Scheele, G.F., Leng, D.E., 1971. An experimental study of factors which promote coalescence of two colliding drops suspended in water - I. Chem. Eng. Sci. 26, 1867–1879. https://doi.org/10.1016/0009-2509(71)86030-X
- Scheludko, A., Platikanov, D., Manev, E., 1965. Disjoining pressure in thin liquid films and the electromagnetic retardation effect of the molecule dispersion interactions. Discuss. Faraday Soc. 40, 253. https://doi.org/10.1039/df9654000253
- Schneider, M., 2016. Bilddatenauswertung zur Koaleszenzdetektion in Hochgeschwindigkeitsaufnahmen (Masterarbeit). TU Berlin.

- Schwierz, N., Horinek, D., Netz, R.R., 2010. Reversed anionic Hofmeister series: the interplay of surface charge and surface polarity. Langmuir 26, 7370–9. https://doi.org/10.1021/la904397v
- Sheludko, A., 1967. Thin liquid films. Adv. Colloid Interface Sci. 1, 391–464. https://doi.org/10.1016/0001-8686(67)85001-2
- Shiloh, K., Sideman, S., Resnick, W., 1973. Coalescence and break-up in dilute polydispersions: Coalescence and break-up in dilute polydispersions. Can. J. Chem. Eng. 51, 542–549. https://doi.org/10.1002/cjce.5450510503
- Shinnar, R., 1961. On the behaviour of liquid dispersions in mixing vessels. J. Fluid Mech. 10, 259. https://doi.org/10.1017/S0022112061000214
- Simon, M., 2004. Koaleszenz von Tropfen und Tropfenschwärmen (Dissertation). TU Kaiserslautern.
- Singh, K.K., Mahajani, S.M., Shenoy, K.T., Ghosh, S.K., 2008. Representative drop sizes and drop size distributions in A/O dispersions in continuous flow stirred tank. Hydrometallurgy 90, 121–136. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.10.003
- Soika, M., Pfennig, A., 2005. Extraktion Eine Frage des Wassers? Chem. Ing. Tech. 77, 905–911. https://doi.org/10.1002/cite.200500032
- Sovova, H., 1981. Breakage and coalescence of drops in a batch stirred vessel II comparison of model and experiments. Chem. Eng. Sci. 36, 1567–1573. https://doi.org/10.1016/0009-2509(81)85117-2
- Sprow, F.B., 1967a. Drop size distributions in strongly coalescing agitated liquid-liquid systems. AIChE J. 13, 995–998. https://doi.org/10.1002/aic.690130530
- Sprow, F.B., 1967b. Distribution of drop sizes produced in turbulent liquid—liquid dispersion. Chem. Eng. Sci. 22, 435–442. https://doi.org/10.1016/0009-2509(67)80130-1
- Steiner, L., 1996. Drop Population Balance Werkzeug oder Flop? Chem. Ing. Tech. 68, 141–146. https://doi.org/10.1002/cite.330680120
- Stern, O., 1924. Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. Z Elektrochem Angew Phys Chem 30, 508–516. https://doi.org/10.1002/bbpc.192400182
- Stevens, G.W., Pratt, H.R.C., Tai, D.R., 1990. Droplet coalescence in aqueous electrolyte solutions. J. Colloid Interface Sci. 136, 470–9. https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90394-4
- Thoroddsen, S.T., Takehara, K., Etoh, T.G., 2005. The coalescence speed of a pendent and a sessile drop. J. Fluid Mech. 527, 85–114. https://doi.org/10.1017/S0022112004003076
- Tobin, T., Ramkrishna, D., 1999. Modeling the effect of drop charge on coalescence in turbulent liquidliquid dispersions. Can. J. Chem. Eng. 77, 1090–1104. https://doi.org/10.1002/cjce.5450770603
- Tobin, T., Ramkrishna, D., 1992. Coalescence of charged droplets in agitated liquid-liquid dispersions. AIChE J. 38, 1199–1205. https://doi.org/10.1002/aic.690380807
- Tretheway, D.C., Muraoka, M., Leal, L.G., 1999. Experimental trajectories of two drops in planar extensional flow. Phys. Fluids 11, 971. https://doi.org/10.1063/1.869969
- Truesdell, A.H., Jones, B.F., 1974. WATEQ A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. US Geol. Survay J. Res. 2, 233–248.
- Tsekov, R., Vinogradova, O.I., 2005. A Qualitative Theory of Wimples in Wetting Films. Langmuir 21, 12090–12092. https://doi.org/10.1021/la052178a
- Vácha, R., Rick, S.W., Jungwirth, P., de Beer, A.G.F., de Aguiar, H.B., Samson, J.-S., Roke, S., 2011. The Orientation and Charge of Water at the Hydrophobic Oil Droplet–Water Interface. J. Am. Chem. Soc. 133, 10204–10210. https://doi.org/10.1021/ja202081x
- Vakarelski, I.U., Manica, R., Tang, X., O'Shea, S.J., Stevens, G.W., Grieser, F., Dagastine, R.R., Chan, D.Y., 2010. Dynamic interactions between microbubbles in water. Proc. Natl. Acad. Sci. 107, 11177–11182.

- Valkovska, D.S., Danov, K.D., Ivanov, I.B., 1999. Surfactants role on the deformation of colliding small bubbles. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 156, 547–566. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00120-X
- van Hoek, T.H.J., 2000. Thiocyanates, Inorganic, in: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Ed.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. https://doi.org/10.1002/14356007.a26 759
- van Leeuwen, H.P., Lyklema, H., 1986. Interfacial Electrostatics and Electrodynamics in Disperse Systems, in: Modern Aspects of Electrochemistry. Springer US, Boston, MA, pp. 411–483. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2133-0\_6
- van Woezik, B.A.A., Westerterp, K.R., 2000. Measurement of interfacial areas with the chemical method for a system with alternating dispersed phases. Chem. Eng. Process. Process Intensif. 39, 299–314. https://doi.org/10.1016/S0255-2701(99)00089-6
- Vankova, N., Tcholakova, S., Denkov, N.D., Ivanov, I.B., Vulchev, V.D., Danner, T., 2007. Emulsification in turbulent flow. J. Colloid Interface Sci. 312, 363–380. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.059
- Verdier, C., 2001. The influence of the viscosity ratio on polymer droplet collision in quiescent blends. Polymer 42, 6999–7007. https://doi.org/10.1016/s0032-3861(01)00183-5
- Verdier, C., 2000. Coalescence of polymer droplets: experiments on collision. Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IV - Phys. 1, 119–126. https://doi.org/10.1016/S1296-2147(00)70015-1
- Verdier, C., Brizard, M., 2002. Understanding droplet coalescence and its use to estimate interfacial tension. Rheol. Acta 41, 514–523. https://doi.org/10.1007/s00397-002-0249-8
- Vermeulen, T., Williams, G.M., Langlois, G.E., 1955. Interfacial area in liquid-liquid and gas-liquid agitation. Chem. Eng. Prog. 51, 84–95.
- Verwey, E.J.W., Overbeek, J.T.G., 1948. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier, New York.
- Vijayan, S., Ponter, A.B., 1975. Drop/drop and drop/interface coalescence in primary liquid/liquid dispersion separators. Chem. Ing. Tech. - CIT 47, 748–755. https://doi.org/10.1002/cite.330471803
- Villwock, J., Gebauer, F., Kamp, J., Bart, H.-J., Kraume, M., 2014a. Systematic analysis of single droplet coalescence. Chem. Eng. Technol. 37, 1103–1111. https://doi.org/10.1002/ceat.201400180
- Villwock, J., Kamp, J., Kraume, M., 2014b. Systematic Analysis of Coalescence in Liquid/Liquid Dispersions, in: Kraume, M., Wehinger, G. (Eds.), Conference Proceedings of the 20th International Conference of Process Engineering and Chemical Plant Design. 119–126. ISBN: 978-3-00-047364-7
- Voet, A., 1937. Quantitative lyotropy. Chem. Rev. 20, 169-179. https://doi.org/10.1021/cr60066a001
- Vrij, A., 1966. Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin, free liquid films. Discuss. Faraday Soc. 42, 23. https://doi.org/10.1039/df9664200023
- Wagner, K., Friese, T., Schulz, S., Ulbig, P., 1998. Solubilities of Sodium Chloride in Organic and Aqueous-Organic Solvent Mixtures. J. Chem. Eng. Data 43, 871–875. https://doi.org/10.1021/je9800510
- Wang, P., Anderko, A., 2013. Modeling Interfacial Tension in Liquid–Liquid Systems Containing Electrolytes. Ind. Eng. Chem. Res. 52, 6822–6840. https://doi.org/10.1021/ie303460c
- Wang, W., Gong, J., Ngan, K.H., Angeli, P., 2009. Effect of glycerol on the binary coalescence of water drops in stagnant oil phase. Chem. Eng. Res. Des. 87, 1640–1648. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.05.004
- Watanabe, A., 1984. Electrochemistry of Oil-Water Interfaces, in: Matijević, E., Good, R.J. (Eds.), Surface and Colloid Science. Springer US, Boston, MA, pp. 1–70. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7972-4\_1

- Wedler, G., 2010. Lehrbuch der physikalischen Chemie, 5., vollst. überarb. und aktualis. Aufl., 2. Nachdr. ed. Wiley-VCH, Weinheim. ISBN: 978-3527310661
- Wegener, M., 2009. Der Einfluss der konzentrationsinduzierten Marangonikonvektion auf den instationären Impuls- und Stofftransport an Einzeltropfen (Dissertation). TU Berlin.
- Wegener, M., Kraume, M., Paschedag, A.R., 2009. Terminal and transient drop rise velocity of single toluene droplets in water. AIChE J. 56, 2–10. https://doi.org/10.1002/aic.11969
- Wegener, M., Paul, N., Kraume, M., 2014. Fluid dynamics and mass transfer at single droplets in liquid/liquid systems. Int. J. Heat Mass Transf. 71, 475–495. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.024
- Wohlfarth, C., 2015. Numerical data and functional relationships in science and technology: new series. Group 4 Vol. 27: Physical chemistry Static dielectric constants of pure liquids and binary liquid mixtures: supplement to IV/17. Springer, Heidelberg. ISBN: 978-3-662-48168-4
- Wohlfarth, C., Lechner, M.D., Landolt, H., Börnstein, R., Martienssen, W., 2008. Numerical data and functional relationships in science and technology: new series. Group 3 Vol. 47: Condensed matter Optical constants: refractive indices of pure liquids and binary liquid mixtures (Supplement to III/38). Springer, Berlin. ISBN: 978-3-540-75289-9
- Wright, H., Ramkrishna, D., 1994. Factors affecting coalescence frequency of droplets in a stirred liquid-liquid dispersion. AIChE J. 40, 767–776. https://doi.org/10.1002/aic.690400504
- Wright, M.R., 2007. An introduction to aqueous electrolyte solutions. John Wiley, Chichester, England ; Hoboken, NJ. ISBN: 978-0-470-84293-5
- Yang, H., Park, C.C., Hu, Y.T., Leal, L.G., 2001. The coalescence of two equal-sized drops in a twodimensional linear flow. Phys. Fluids 13, 1087–1106. https://doi.org/10.1063/1.1358873
- Yiantsios, S.G., Davis, R.H., 1991. Close approach and deformation of two viscous drops due to gravity and van der waals forces. J. Colloid Interface Sci. 144, 412–433. https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90407-Y
- Yiantsios, S.G., Davis, R.H., 1990. On the buoyancy-driven motion of a drop towards a rigid surface or a deformable interface. J. Fluid Mech. 217, 547–573. https://doi.org/10.1017/s0022112090000842
- Yoon, Y., Borrell, M., Park, C.C., Leal, L.G., 2005. Viscosity ratio effects on the coalescence of two equal-sized drops in a two-dimensional linear flow. J. Fluid Mech. 525, 355–379. https://doi.org/10.1017/S0022112004002824
- Zdravkov, A., Peters, G.W., Meijer, H.E., 2003. Film drainage between two captive drops: PEO-water in silicon oil. J. Colloid Interface Sci. 266, 195–201. https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00466-1
- Zdravkov, A.N., Peters, G.W.M., Meijer, H.E.H., 2006. Film drainage and interfacial instabilities in polymeric systems with diffuse interfaces. J. Colloid Interface Sci. 296, 86–94. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.08.062
- Zhou, G., Kresta, S.M., 1998. Evolution of drop size distribution in liquid–liquid dispersions for various impellers, Chem. Eng. Sci. 53, 2099–2113. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(97)00437-5

# 7 Anhang

## 7.1 Experimentelle Daten

### 7.1.1 Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen mit Ionenzugabe wurde mittels eines Konduktometer 703 mit der Leitfähigkeitssonde SE 202 (Knick GmbH & Co. KG) gemessen. Die Messwerte in Abhängigkeit von der Ionenstärke sind in Abbildung 7.1 dargestellt.



Abbildung 7.1: Elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen in Abhängigkeit von der Ionenstärke

#### 7.1.2 Kalibrierung der Endoskopsonde

Bei dem verwendeten Endoskop wird die Bildschärfe während der Versuche über einen manuellen Fokus eingestellt. Das Erkennungsergebnis (= Tropfengrößen) der automatischen Bildauswertungssoftware wird zunächst in Pixeln ausgegeben. Um daraus eine Tropfengröße in µm zu erhalten, werden Umrechnungsfaktoren in Abhängigkeit von der Fokuseinstellung benötigt. Diese wurden aus einer Kalibrierung auf dem Prüfstand der Firma SOPAT gewonnen und sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Die Messwerte für den Arbeitsabstand und den Umrechnungsfaktor in Abhängigkeit von der Fokuseinstellung wurden grafisch aufgetragen und mit einer Potenzfunktion gefittet, wie der Abbildung 7.2 zu entnehmen ist.

Fokuseinstellung	Arbeitsabstand (µm)	Umrechnungsfaktor (µm/Pixel)
15	0	1,059928349
17	790	1,168510966
20	2010	1,250296946
22	3190	1,367409170
26	6860	1,734003815
30	13040	2,376199981

Tabelle 7.1: Kalibrierdaten des in dieser Arbeit verwendeten Endoskops



Abbildung 7.2: Kalibrierdaten des verwendeten Endoskops und Fitfunktionen für den Umrechnungsfaktor und den Arbeitsabstand als Funktion der Fokuseinstellung

Aus der Fitfunktion ergibt sich für den Umrechnungsfaktor als Funktion der Fokuseinstellung:

$$Umrechnungsfaktor = 0,01244 \cdot Fokus^{4,08986} - 665,87577$$
(7.1)

In dieser Arbeit wurde ausschließlich ein Fokus von 16 verwendet, was nach Gleichung 7.1 einen Umrechnungsfaktor von 1,1058 μm/Pixel ergibt.

## 7.1.3 Übersicht der Einzeltropfenuntersuchungen

Die nachfolgende Tabelle 7.2 gibt eine chronologische Übersicht aller Einzeltropfenmessreihen, die innerhalb dieser Arbeit durchgeführt wurden. Probemessungen und Vorversuche sind nicht enthalten.

Versuchsdatum	Stoffsystem	Ionenart	Ionenstärke (mol/L)	$d_O(\mathrm{mm})$	$d_U(mm)$	Abstand (mm)	Anzahl Messungen
Toluol/Wasser							
02.04.2014	Toluol/Wasser			2,5	2,5	5,5	120
03.04.2014	Toluol/Wasser			1,5	1,5	3,6	120
04.04.2014	Toluol/Wasser			2	2	10	120
Messungen zur A	ufstiegsgeschwindig	gkeit					
08.04.2014	Toluol/Wasser			2,5	2,5	50	79 70
09 04 2014	Toluol/Wasser			1,5	1,5	50	120
07.04.2014	Toruol/ Wasser			2.5	3	50	120
10.04.2014	Toluol/Wasser			2,5	2,5	50	120
				1,5	1,5	50	120
11.04.2014	Toluol/Wasser			2,5	2,5	50	120
22 04 2014	T 1 1/11/			1,5	1,5	50	120
22.04.2014	I oluol/ wasser			2,5	2	50 50	120
23 04 2014	Toluol/Wasser			2,5	25	50	123
25.04.2014	101001/ 1103501			1.5	2,5	50	120
29.04.2014	Toluol/Wasser			1,5	3	50	120
				1,5	2,5	50	120
30.04.2014	Toluol/Wasser			1,5	2	50	120
22.05.2014	T 1 1/XX			1,5	1,5	50	120
22.05.2014	I oluol/ wasser			1,5	2,5	50 50	120
23.05.2014	Toluol/Wasser			1,5	1.5	30 40	120
25.05.2011	101401 (14550)			1,5	3	50	120
30.05.2014	Toluol/Wasser			1,5	2,5	50	120
				1,5	3	50	120
03.06.2014	Toluol/Wasser			1,5	1,5	50	120
05 06 2014	Talual/Wasser			1,5	2	50	120
03.00.2014	1 ofuol/ wasser			1,5	2,5	50	120
06.06.2014	Toluol/Wasser			1,5	1.5	50	120
0010012011				1,5	3	50	120
10.06.2014	Toluol/Wasser			1,5	1,5	50	120
				1,5	2	50	120
12.06.2014	Toluol/Wasser		0.001	1,5	1,5	50	120
13.06.2014	I oluol/Wasser	NaCI	0,001	1,5	2,5	50	120
				1	2	50	120
				1	1.5	50	120
16.06.2014	Toluol/Wasser	NaCl	0,001	1	2,5	50	120
				1	3	50	120
14.07.2014	Toluol/Wasser	N. 61	0.001	1,5	2,5	50	120
16.07.2014	Toluol/Wasser	NaCl	0,001	1,5	2,5	50	120
				1	3 2	50	120
				1	1.5	50	120
21.07.2014	Toluol/Wasser	NaCl	0,01	1	2,5	50	52
23.07.2014	Toluol/Wasser	NaCl	0,01	1	2	50	120
				1	1,5	50	120
				1	2,5	50	120
24 07 2014	Toluol/Wasser	NºC1	0.1	1	5 25	50	105
27.07.2017	1 01001/ 11 05501	nau	0,1		1.5	-	119
25.07.2014	Toluol/Wasser	NaOH	0,1		2,5	-	120
			-		1,5	-	120
28.07.2014	Toluol/Wasser	$Na_2SO_4$	0,1		2,5	-	120
20.07.2014	T - 1 1/337	NE	0.1		1,5	-	120
29.07.2014	I oluol/Wasser	INAF	0,1		2,5	-	120
					1,5	-	120

Tabelle 7.2: Übersicht der gesamten durchgeführten Einzeltropfenmessungen

Fortsetzung Tabel	le 7.2		¥ 4				
Versuchsdatum	Stoffsystem	Ionenart	Ionenstärke (mol/L)	$d_O$ (mm)	$d_U(\text{mm})$	Abstand (mm)	Anzahl Messungen
30.07.2014	Toluol/Wasser	NaSCN	0,1		1,5	-	120
31.07.2014	Toluol/Wasser	NaOH	0,001		2,5	-	120
01.08.2014	Toluol/Wasser	NaCl	1		1,5 2,5	-	120 120
04.08.2014	Toluol/Wasser	$Na_2SO_4$	1		1,5 2,5	-	120
05.08.2014	Toluol/Wasser	NaSCN	1		1,5 2,5	-	120
14.08.2014	Toluol/Wasser	NaClO <sub>4</sub>	0,1		2,5	-	120
15.08.2014	Toluol/Wasser	NaSCN	1		2,5	-	120
25.08.2014	Toluol/Wasser	NaOH NaOH	0,00001 0.00001		1,5 1,5 2,5	-	120 120 120
27.08.2014	Toluol/Wasser	NaClO <sub>4</sub>	1		2,5 2,5	-	120 120 120
28.08.2014	Toluol/Wasser	NaOH	0,00001		3	-	20
Messungen zur K	oaleszenzeffizienz						
07.01.2015	Toluol/Wasser			2,5 2.5	2,5 2,5	1	140 140
				1,5	1,5	1	140
09.01.2015	Toluol/Wasser			1,5 2	1,5 2	0,5 1	140 140
				2	2	0,5	140
12.01.2015	Toluol/Wasser			2	2,5 2,5	0,5	140 140
14.01.2015	Toluol/Wasser			1,5	2,5	0,5	141
				1,5	2,5	1	140 83
16.01.2015	Toluol/Wasser			1	2,5	0,5	67
				1	2,5	1	141
19.01.2015	Toluol/Wasser			2,5	2	1	131
				1,5	2	0,5	140
21.01.2015	Toluol/Wasser			1,5	2	1	26
				1	2	0,5	140
				1 2	2 1.5	1	140
23.01.2015	Toluol/Wasser			2,5	1,5	0,5	131
26.01.2015	Toluol/Wasser			2,5 2	1,5 1,5	1 0,5	130 137
28.01.2015	Toluol/Wasser			1	1,5	0,5	137 140
2010112010				2,5	2	1	140
04 02 2015	Toluol/Wasser	NaC1	0.00001	1,5	2	0,5	140 140
01.02.2010	Toruop Wusber	ruor	0,00001	1	1,5	1	140
				1	2	0,5	140
06.02.2015	Toluol/Wasser	NaCl	0,00001	2,5	2,3	0,5	123
			0,1	2,5	2,5	1	140
				1,5 1,5	2,5	0,5	140
09.02.2015	Toluol/Wasser	NaCl	0,1	1	1,5	ĺ	140
				1 2.5	2 2	0,5 0.5	140 140
				2,5	2,5	1	140
11.02.2015	Toluol/Wasser	NaCl	1	1,5	2	0,5	140
				1	2	0,5	140
				1,5	2,5	0,5	140
13.02.2015	Toluol/Wasser	NaCl	1	2,5 2,5	2 2.5	0,5 1	140 140
		NaOH	0,00001	1,5	2	0,5	140
				1	1,5 2	1	140 140
				1,5	2,5	0,5	140

X7 1 1 .		<b>T</b> .	Ionenstärke			Abstand	Anzahl
Versuchsdatum	Stoffsystem	Ionenart	(mol/L)	$d_O$ (mm)	$d_U(mm)$	(mm)	Messunger
16.02.2015	Toluol/Wasser	NaOH	0,00001	2,5	2	0,5	140
17.02.2015	Toluol/Wasser	NaOH	0.001	2,5	2,5	1	140
17.02.2013	1 ofuol/ wasser	МаОП	0,001	1,5	1.5	0,5	140
				1	1,5	0.5	130
				15	25	0,5	130
				1,5	2,5	0,5	140
				2,5	25	0,5	131
18 02 2015	Talual/Wasser	NaOU	0.1	2,5	2,5	1	140
18.02.2015	1 oluol/ wasser	NaOH	0,1	1,5	ے 1 ج	0,5	134
				1	1,5	1	140
				1	25	0,5	140
20.02.2015	T 1 1/00/	NOU	0.1	1,5	2,5	0,5	140
20.02.2015	1 oluol/ wasser	NaOH	0,1	2,5	25	0,5	140
		N-ClO	0.00001	2,5	2,5	1	140
		NaCIO <sub>4</sub>	0,00001	1,5	2 1.5	0,5	13/
				1	1,5	1	140
22.02.2015	T 1 1/00/	N. CIO	0.00001	1	2	0,5	140
23.02.2015	I oluol/ wasser	NaCIO <sub>4</sub>	0,00001	1,5	2,5	0,5	140
				2,5	2	0,5	132
	<b>T</b> 1 1 (1)	N. 610		2,5	2,5	1	140
24.02.2015	Toluol/Wasser	NaClO <sub>4</sub>	0,1	1,5	2	0,5	140
				1	1,5	1	130
				1	2	0,5	140
				1,5	2,5	0,5	140
				2,5	2	0,5	140
				2,5	2,5	1	130
26.02.2015	Toluol/Wasser	NaClO <sub>4</sub>	1	1,5	2	0,5	131
				1	1,5	1	140
				1	2	0,5	140
				1,5	2,5	0,5	140
				2,5	2	0,5	140
27.02.2015 Toluc	Toluol/Wasser	$NaClO_4$	1	2,5	2,5	1	133
		$Na_2SO_4$	0,00001	2,5	2,5	1	133
				1,5	2	0,5	131
				1,5	2,5	0,5	140
03.03.2015 Tolu	Toluol/Wasser	$Na_2SO_4$	0,00001	1	1,5	1	150
				1	2	0,5	150
				2,5	2	0,5	140
		$Na_2SO_4$	0,1	1	1,5	1	150
				1	2	0,5	120
				1,5	2	0,5	120
				1,5	2,5	0,5	120
04.03.2015	Toluol/Wasser	$Na_2SO_4$	0,1	2,5	2	0,5	140
				2,5	2,5	1	150
09.03.2015	Toluol/Wasser	$Na_2SO_4$	1	1,5	2	0,5	140
				1	1,5	1	131
				1	2	0,5	131
				1,5	2,5	0,5	130
				2,5	2	0,5	140
10.03.2015	Toluol/Wasser	$Na_2SO_4$	1	2,5	2,5	1	140
		NaSCN	0,00001	1,5	2	0,5	140
			-	1	1,5	1	138
				1	2	0,5	140
11.03.2015	Toluol/Wasser	NaSCN	0,00001	1,5	2,5	0.5	140
	-		,	2,5	2	0.5	132
				2,5	2.5	1	140
11.03.2015		NaSCN	0,1	1,5	2	0,5	131
			,	í	1,5	1	132
				1	2	0.5	135
12.03.2015	Toluol/Wasser	NaSCN	0,1	1,5	2.5	0.5	140
			-,-	2.5	2	0.5	132
				2.5	2.5	1	140
		NaSCN	1	1	1.5	1	140
			1	1	2	0.5	135
13 03 2015	Toluol/Wasser	NaSCN	1	15	22	0,5	140
15.05.2015	1 01001/ 11 03501	TABULY	1	1,5	25	0,5	140
23 04 2015	Toluol/Wasser			2,5	2,5	0,5	140
23.04.2013	1 01001/ Wassel	NaSCN	1	2,5	15	0,5	140
		TRADULY	1	1	1,5	0.5	140
				1 5	∠ 2	0,5	140
	T 1 1/11/			1,5	2	0,5	140

Yenadekatanan         Stoffsystan         Inesaara (mol 1)         de (mm)         de (mm)         Abstand (mol 2004)         Abstand Messangen (mol 1)           29.04/2015         Tohuol/Wasser         NaCl0, 1         1         1.5         2.5         0.5         140           30.04.2015         Tohuol/Wasser         NaCl0, 0.00001         1         2.5         2.5         1         130           04.05.2015         Tohuol/Wasser         NaCl0, 0.00001         0.00001         1.5         2.5         0.5         140           06.05.2015         Tohuol/Wasser         NaCl0, 0.00001         0.00001         1.5         2         0.5         140           06.05.2015         Tohuol/Wasser         NaCl0, 0.0001         0.001         1         1.5         1         140           07.05.2015         Tohuol/Wasser         NaCl0, 0.001         0.1         1.5         2.5         0.5         140           1.5         2.5         0.5         140         1.5         1         1.6         1         1.6         1         1.6         1.5         1.6         1.6         1.6         1.6         1.6         1.6         1.6         1.6         1.6         1.6         1.6         1.6         1.6<	Fortsetzung Tabell	e 7.2						
20.04.2015         Toluol/Waser         NaClO <sub>1</sub> 1         1.5         2         0.5         1.40           30.04.2015         Toluol/Waser         NaClO <sub>1</sub> 1         2.5         0.5         1.40           30.04.2015         Toluol/Waser         NaClO <sub>1</sub> 1         2.5         2.5         1         1.5           04.05.2015         Toluol/Waser         NaClO <sub>1</sub> 0.00001         1.5         2         0.5         1.40           04.05.2015         Toluol/Waser         NaClO <sub>2</sub> 0.00001         1.5         2         0.5         1.41           04.05.2015         Toluol/Waser         NaClO <sub>2</sub> 0.0001         1.5         2         0.5         1.40           07.05.2015         Toluol/Waser         NaClO <sub>2</sub> 0.001         1.5         2         0.5         1.40           08.05.2015         Toluol/Waser         NaClO <sub>2</sub> 0.001         1.5         2         0.5         1.40           08.05.2015         Toluol/Waser         NaClO <sub>2</sub> 0.1         1.5         1         1.20           08.05.2015         Toluol/Waser         NaClO <sub>2</sub> 0.1         1.5         2.5         1.40           1.05	Versuchsdatum	Stoffsystem	Ionenart	Ionenstärke (mol/L)	$d_O (\mathrm{mm})$	$d_U(mm)$	Abstand (mm)	Anzahl Messungen
30.04.2015         Totual/Wasser         NaClO, NaClO, NaClO, 0.00001         1         2.5         0.5         140           2.5         2.5         1         153         2.5         1         153           04.05.2015         Totual/Wasser         NaClO, 0.00001         0.5         2         0.5         140           06.05.2015         Totual/Wasser         NaClO, 0.00001         0.5         2         0.5         140           07.05.2015         Totual/Wasser         NaClO, 0.00001         0.00001         1.5         2         0.5         140           07.05.2015         Totual/Wasser         NaClO, NaClO, 0.0001         0.001         1         1.5         1         120           08.05.2015         Totual/Wasser         NaClO, NaClO, 0.01         0.01         1.5         2         0.5         140           1.05         1         1.5         2         0.5         140           1.05         1         1.5         2         0.5         140           1.15         2         0.5         140         1.5         1.5         1.5           08.05.2015         Totual/Wasser         NaClO, NaClO, 0.001         1.5         2.5         1.5         1.6	29.04.2015	Toluol/Wasser	NaClO <sub>4</sub>	1	1,5	2	0,5	140
30.04.2015         Tobuol/Wasser         NaClO, NaClO, 0.00001         1         2.5         2.5         1         135           04.05.2015         Tobuol/Wasser         NaClO, 0.00001         0.00001         1.5         2         0.5         130           04.05.2015         Tobuol/Wasser         NaClO, 0.00001         0.00001         1.5         2         0.5         140           07.05.2015         Tobuol/Wasser         NaClO, 0.00001         0.00001         1.5         2         0.5         140           07.05.2015         Tobuol/Wasser         NaClO, 0.001         0.001         1.5         2         0.5         140           07.05.2015         Tobuol/Wasser         NaClO, 0.001         0.001         1.5         2         0.5         140           07.05.2015         Tobuol/Wasser         NaClO, 0.01         1.5         2         0.5         140           1.5         2.5         2.5         1         150         1         140           1.6         2.5         2.5         1         180         1         1         1           1.6         2.5         2.5         1         180         1         1         1         1         1					1	1,5	1	140
30.04.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 1         2.5         2         0.5         140           30.04.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.00001         2.5         2.3         1         130           04.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.00001         1.5         2         0.5         140           06.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.00001         1.5         2         0.5         140           07.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.001         1         1.5         1         120           08.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.001         1         2         0.5         140           08.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.1         1.5         2         0.5         140           1.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.1         1.5         2         0.5         140           1.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.1         1.5         2         0.5         140           1.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.001         1         2         0.5 <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>1</td> <td>2</td> <td>0,5</td> <td>140</td>					1	2	0,5	140
30.04.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 1         2.5         2.5         1         135           04.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,00001         2.5         2.5         1         135           04.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,00001         1.5         2         0.5         41           07.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,00001         1.5         2         0.5         140           07.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,0001         1.5         2         0.5         140           07.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,001         1.5         2         0.5         140           08.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,1         2.5         2.5         1         150           08.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,1         1.5         2.5         0.5         140           11.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,1         1.5         2.5         0.5         140           13.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,001         1.5         2.5					1,5	2,5	0,5	140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	30.04.2015	Toluol/Wasser	$NaClO_4$	1	2,5	2	0,5	140
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			N. CIO	0.00001	2,5	2,5	1	135
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			NaClO <sub>4</sub>	0,00001	2,5	2,5	1	130
94.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>1</sub> Toluol/Wasser         0.00001 (1.5)         1.5 (2.5)         2.0 (2.5)         0.5 (2.5)         140 (2.5)           07.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>2</sub> NaClO <sub>2</sub> 0.001         1.5 (2.5)         2 (2.5)         0.5 (2.5)         140 (2.5)           07.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>2</sub> NaClO <sub>4</sub> 0.001         1.5 (2.5)         2 (2.5)         0.5 (2.5)         140 (2.5)           08.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.1 (2.5)         2 (2.5)         0.5 (2.5)         140 (2.5)           08.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.1 (2.5)         2 (2.5)         0.5 (2.5)         140 (2.5)           11.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.1 (2.5)         2 (2.5)         0.5 (2.5)         140 (2.5)           13.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.001         1         2 (2.5)         0.5<(140)					2,5	2	0,5	135
06.05.2015         Tohus/Waser         NaClo, NaClo, 0.00001         1.5         2         0.5         140           07.05.2015         Tohus/Waser         NaClo, NaClo, 0.001         0.0001         1         1.5         1         140           07.05.2015         Tohus/Waser         NaClo, NaClo, 0.001         0.001         1         1.5         0.5         140           07.05.2015         Tohus/Waser         NaClo, NaClo, 0.001         0.001         1         1.5         0.5         140           1.5         2.5         0.5         140         1.5         2.5         1.30           08.05.2015         Tohus/Waser         NaClo, NaClo, 0.1         0.1         1.5         2         0.5         140           1.05.2015         Tohus/Waser         NaClo, NaCl         0.1         1.5         2         0.5         140           1.05.2015         Tohus/Waser         NaClo, NaCl         0.001         1.5         2         0.5         140           1.05.2015         Tohus/Waser         NaSO <sub>4</sub> 0.001         1.5         2         0.5         140           1.05.2015         Tohus/Waser         NaSO <sub>4</sub> 0.001         1.5         2.5         0.5         140<	04.05.2015	Toluol/Wasser	N <sub>2</sub> ClO	0.00001	1,5	2,5	0,5	140
OSCILATION         Indust Hande         Indust Hande <td>06.05.2015</td> <td>Toluol/Wasser</td> <td>NaClO<sub>4</sub></td> <td>0,00001</td> <td>1,5</td> <td>2</td> <td>0,5</td> <td>41</td>	06.05.2015	Toluol/Wasser	NaClO <sub>4</sub>	0,00001	1,5	2	0,5	41
07.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,001         1         1.5         2         0.5         140           07.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,001         1         1.5         1         140           1.5         2.5         0.5         140         2.5         2.5         1         130           08.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,1         1.5         2         0.5         140           1.05         2         0.5         140         1.5         2         0.5         140           1.5         2         0.5         140         1.5         2         0.5         140           1.05         2         0.5         140         1.5         2         0.5         140           1.05         1.0         1.0         0.001         1.5         2         0.5         140           1.05         1.0         1.0         0.001         1.5         2         0.5         140           1.05         1.0         1.0         0.001         1.5         2         0.5         140           1.05         2.0         1.0         1.5	00.05.2015	101u01/ Wasser	NaClO <sub>4</sub>	0,00001	1,5	15	1	120
$\begin{array}{c ccccc} & \operatorname{NaClO_k} & 0.001 & 1.5 & 2 & 0.5 & 140 \\ 0.001 & 1 & 2.5 & 2 & 0.5 & 140 \\ 2.5 & 2 & 0.5 & 140 \\ 2.5 & 2 & 0.5 & 140 \\ 2.5 & 2 & 0.5 & 140 \\ 2.5 & 2 & 0.5 & 140 \\ 0.1 & 2.5 & 2.5 & 1 & 130 \\ 0.05.2015 & Toluol/Waser & \operatorname{NaClO_k} & 0.1 & 2.5 & 2.5 & 1 & 130 \\ 0.05.2015 & Toluol/Waser & \operatorname{NaClO_k} & 0.1 & 1 & 2 & 0.5 & 140 \\ 1.05.2015 & Toluol/Waser & \operatorname{NaClO_k} & 0.1 & 1 & 2 & 0.5 & 140 \\ 1.05.2015 & Toluol/Waser & \operatorname{NaClO_k} & 0.1 & 1 & 2 & 0.5 & 140 \\ 1.05.2015 & Toluol/Waser & \operatorname{NaClO_k} & 0.1 & 1 & 2 & 0.5 & 140 \\ 1.05.2015 & Toluol/Waser & \operatorname{NaClO_k} & 0.01 & 1 & 2 & 0.5 & 140 \\ 1.05.2015 & Toluol/Waser & \operatorname{NaClO_k} & 0.01 & 1 & 2 & 0.5 & 140 \\ 1.05.2015 & Toluol/Waser & \operatorname{NaClO_k} & 0.001 & 1 & 1.5 & 1 & 140 \\ 1.5 & 2.5 & 0.5 & 140 \\ 1.5 & 2.$					1	2	0.5	140
07.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,001         1         1.5         1         140           1.5         2.5         0.5         140           2.5         2.5         1         130           08.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,1         1.5         2         0.5         130           08.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,1         1.5         2         0.5         140           1         2         0.5         140         1         2         0.5         140           1.5         2.5         0.5         140         1.5         1         140         14         2         0.5         140           1.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,1         1.5         2         0.5         140           1.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,001         1.5         2         0.5         140           1.5         2.5         0.5         140         1.5         1         140           1.05.2015         Toluol/Wasser         NaclO <sub>4</sub> 0,001         1.5         2.5         0.5         140 <tr< td=""><td></td><td></td><td>NaClO<sub>4</sub></td><td>0,001</td><td>1,5</td><td>2</td><td>0,5</td><td>140</td></tr<>			NaClO <sub>4</sub>	0,001	1,5	2	0,5	140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	07.05.2015	Toluol/Wasser	NaClO <sub>4</sub>	0,001	1	1,5	1	140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					1	2	0,5	140
2,5         2         0,5         140           08.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,1         2,5         2,5         1         130           08.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0,1         2,5         2,5         1         130           1         1,5         1         1,6         1         1,7         1         140           1,5         2,5         0,5         140         1,5         2         0,5         140           1,5         2,5         0,5         140         1,5         2         0,5         140           13.05.2015         Toluol/Wasser         NaClO         0,01         1         1,5         1         140           1,5         2,5         0,5         140         1,5         2         0,5         140           15.05.2015         Toluol/Wasser         Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,001         1,5         2         0,5         140           15.05.2015         Toluol/Wasser         Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,001         2,5         2,5         1         137           20.05.2015         Toluol/Wasser         Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,001         2,5         2,5         <					1,5	2,5	0,5	140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					2,5	2	0,5	140
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $					2,5	2,5	1	130
08.05.2015         Tohuol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.1         1.5         2         0.5         130           1         1.5         1         1.5         1         140         1         2.5         0.5         140           1.05.2015         Tohuol/Wasser         NaClO <sub>4</sub> 0.1         1         2         0.5         140           1.3.05.2015         Tohuol/Wasser         NaCl         0.001         1.5         2         0.5         140           1.3.05.2015         Tohuol/Wasser         NaCl         0.001         1.5         2         0.5         140           1.5         2.5         2.5         0.5         140         1.5         2.5         0.5         140           1.5         2.5         2.5         0.5         140         1.5         1         130           1.5         2.5         2.5         1         140         1			NaClO <sub>4</sub>	0,1	2,5	2,5	1	130
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	08.05.2015	Toluol/Wasser	$NaClO_4$	0,1	1,5	2	0,5	130
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					1	1,5	1	140
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					1	2	0,5	140
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					1,5	2,5	0,5	140
11.05.2013         Foldor Wasser         NaCl NaCl 0,001         1 1,5         2 2 0,5         0,5         140           13.05.2015         Toluol/Wasser         NaCl 0,001         0,001         1         1,5         1         140           15.05.2015         Toluol/Wasser         NaCl 0,001         0,001         1         1,5         2         0,5         140           15.05.2015         Toluol/Wasser         Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,001         1,5         2         0,5         140           15.05.2015         Toluol/Wasser         Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,001         1,5         2         0,5         140           14.5         1         1,5         2         0,5         140         1,5         1         130           1         2,5         0,5         140         1,5         1         130         1         1,5         1         130           1         1,5         1         0,001         1,5         2         0,5         140           1.5         2,5         0,5         140         1,5         1         130           1         1,5         2,5         0,5         140         1,5         1         140 <tr< td=""><td>11.05.2015</td><td>Talual/Wasser</td><td>N<sub>a</sub>ClO</td><td>0.1</td><td>2,5</td><td>2</td><td>0,5</td><td>140</td></tr<>	11.05.2015	Talual/Wasser	N <sub>a</sub> ClO	0.1	2,5	2	0,5	140
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	11.03.2015	Toruor/ wasser	NaClO <sub>4</sub>	0,1	15	2	0,5	140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	13.05.2015	Toluol/Wasser	NaCl	0,001	1,5	1.5	0,5	140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	15.05.2015	101u01/ Wasser	NaCI	0,001	1	2	0.5	140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					1.5	2.5	0.5	140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					2,5	2	0,5	135
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					2,5	2,5	1	140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	15.05.2015	Toluol/Wasser	$Na_2SO_4$	0,001	1,5	2	0,5	140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					1	1,5	1	130
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					1	2	0,5	140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					1,5	2,5	0,5	140
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					2,5	2	0,5	140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	18.05.2015	Toluol/Wasser	$Na_2SO_4$	0,001	2,5	2,5	1	137
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	20.05.2015	Toluol/Wasser	NaSCN	0,001	1,5	2	0,5	132
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					1	1,5	1	130
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					1	25	0,5	140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					2,5	2,5	0,5	140
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					2,5	25	1	140
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	21.05.2015	Toluol/Wasser	NaSCN	1	2.5	2.5	1	136
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				-	2.5	2	0.5	140
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					1,5	2,5	0,5	123
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	22.05.2015	Toluol/Wasser			1	2	0,5	66
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					1,5	2,5	0,5	143
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			NaClO <sub>4</sub>	0,00001	1,5	2,5	0,5	125
I,5         2,5         0,5         140           Wasser/Toluol         2,5         1,5         0,5         46           23.07.2015         Wasser/Toluol         2,5         1,5         1         49           2,5         1,5         2         48         2,5         1,5         2         48           2,5         1,5         3         50         2,5         1,5         3         50           24.07.2015         Wasser/Toluol         2,5         1,5         4         50         2,5         1,5         6         47           2,5         1,5         6         47         2,5         2,5         0,5         46           2,7.07.2015         Wasser/Toluol         2,5         2,5         0,5         49           2,5         2,5         2,5         1         100         2,5         2,5         1         100           28.07.2015         Wasser/Toluol         2         1         0,5         45         2         1         105           2         1         2         1         1         105         2         1         103         106           2         1         3	27.05.2015	Toluol/Wasser	$NaClO_4$	0,00001	1	2	0,5	140
Wasser/Toluol         2,5         1,5         0,5         46           23.07.2015         Wasser/Toluol         2,5         1,5         1         49           2,5         1,5         1         49         2,5         1,5         2         48           2,5         1,5         2         48         2,5         1,5         3         50           24.07.2015         Wasser/Toluol         2,5         1,5         5         49         2,5         1,5         5         49           2,5         1,5         5         5         49         2,5         1,5         6         47           2,5         1,5         6         47         2,5         2,5         0,5         46           27.07.2015         Wasser/Toluol         2,5         2,5         0,5         49           2,5         2,5         2,5         1         100         2,5         2,5         100           28.07.2015         Wasser/Toluol         2         1         0,5         45         2         100           29.07.2015         Wasser/Toluol         2         1         105         2         103         3         106 <t< td=""><td>***</td><td></td><td></td><td></td><td>1,5</td><td>2,5</td><td>0,5</td><td>140</td></t<>	***				1,5	2,5	0,5	140
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Wasser/Toluol	W//T-11			2.5	1.5	0.5	10
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	23.07.2015	wasser/101u01			2,5	1,5	0,5	46
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					2,5	1,5	2	48
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					2.5	1.5	3	50
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	24.07.2015	Wasser/Toluol			2,5	1,5	4	50
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					2,5	1,5	5	49
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					2,5	1,5	6	47
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					2,5	2,5	0,5	46
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	27.07.2015	Wasser/Toluol			2,5	2,5	0,5	49
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					2,5	2,5	1	100
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	20.07.2015				2,5	2,5	2	100
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	28.07.2015	Wasser/Toluol			2	1	0,5	59
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	29.07.2015	Wasser/Toluol			2	1	0,5	45
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					2	1	1	103
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	30.07.2015	Wasser/Toluol			$\frac{2}{2}$	1	23	105
	20107.2012				2	1	4	58

# 7 Anhang

Versuchsdatum	Stoffsystem	Ionenart	Ionenstärke (mol/L)	$d_O(\mathrm{mm})$	$d_U(mm)$	Abstand (mm)	Anzahl Messungen
03.08.2015	Wasser/Toluol		(IIIOI/L)	2	1	4	43
				2	1	5	104
				2	1	6	100
				2	1,5	0,5	109
05 00 001 5				2	1,5	1	49
07.08.2015	Wasser/Toluol			2	1,5	1	61
				2	1,5	2	119
12.08.2015	Wasser/Toluol	NaC1	0.00001	2	1,5	0.5	110
12.00.2015	Wassel/101401	Huer	0,00001	2	1	2	109
13.08.2015	Wasser/Toluol	NaCl	0,00001	2	1	1	104
				2	1	2	25
				2	1	3	50
				2,5	1,5	0,5	55
14.08.2015	Wasser/Toluol	NaCl	0,00001	2,5	1,5	0,5	67
				2,5	1,5	1	84
24.08.2015	Wasser/Toluol	NaC1	0.00001	2,5	1,5	2	04
24.08.2015	wassel/101u01	NaCi	0,00001	2,5	1,5	0.5	82
25.08.2015	Wasser/Toluol	NaCl	0.001	2,5	1,5	0,5	140
			-,	2,5	1,5	1	140
				2,5	1,5	2	120
26.08.2015	Wasser/Toluol			2	1	0,5	110
				2	1	1	20
27.08.2015	Wasser/Toluol	NaCl	0,1	2	1	0,5	140
				2	1	1	30
28 08 2015	Wasser/Talual	NoC1	0.1	2,5	1,5	0,5	140
28.08.2015	Wasser/Toluol	NaCl	0,1	2,5	1,5	0.5	140
51.00.2015	W 03301/ 101001	Huer	1	2,5	1,5	0,5	140
26.10.2015	Wasser/Toluol	NaClO <sub>4</sub>	0,00001	2	1	0,5	150
		-	·	2,5	1,5	0,5	130
27.10.2015	Wasser/Toluol	NaClO <sub>4</sub>	0,001	2,5	1,5	0,5	130
29.10.2015	Wasser/Toluol	NaClO <sub>4</sub>	0,001	2	1	0,5	140
20.10.2015		N. GIO	0,001	2,5	1,5	0,5	160
30.10.2015	Wasser/Toluol	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	1	0,5	160
				2,5	1,5	0,5	139
				2,5	1,5	1	50
05.11.2015	Wasser/Toluol	NaClO <sub>4</sub>	1	2,5	1,5	0.5	140
001112010		1140104	•	2	1	0,5	140
06.11.2015	Wasser/Toluol	NaClO <sub>4</sub>	0,00001	2,5	1,5	0,5	140
				2	1	0,5	140
11.11.2015	Wasser/Toluol	NaSCN	0,00001	2	1	0,5	140
			0.001	2,5	1,5	0,5	140
		NaSCN	0,001	2,5	1,5	0,5	140
12 11 2015	Wasser/Toluol	NaSCN	0.1	2	1	0,5	140
12.11.2015	wassel/101u01	Masch	0,1	25	15	0,5	140+40
17.11.2015	Wasser/Toluol	NaSCN	1	2,5	1,5	0.5	140
				2,5	1,5	0,5	140
		$Na_2SO_4$	0,00001	2,5	1,5	0,5	140
				2	1	0,5	120
18.11.2015	Wasser/Toluol	$Na_2SO_4$	0,001	2	1	0,5	140
		N. 60	0.1	2,5	1,5	0,5	120
		$Na_2SO_4$	0,1	2,5	1,5	0,5	120
10 11 2015	Wassar/Talual	No SO	1	2	1	0,5	120
19.11.2015	wasser/101001	1Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	25	1	0,5	140
		NaCl	0.00001	2,5	1,5	0,5	46
		1.0001	-,00001	2,5	1,5	1	50
24.11.2015	Wasser/Toluol	NaCl	0,00001	2,5	1,5	1	15
				2,5	1,5	1	36
08.12.2015	Wasser/Toluol			2	1	0,5	40
00.45 50			0.000	2	1	3	44
09.12.2015	Wasser/Toluol	NaCl	0,0001	2	1	0,5	30
10 12 2015	Wasser/Toluci	NoC1	0,001	2	1 15	0,5	30 140
14 12 2015	Wasser/Toluol	NaCl	1	2,3	1,5	0,5	55
17.12.2013	11 00001/ 1 01001	1,401	1 I	2.5	1.5	0.5	60

Fortsetzung Tabel	le 7.2						
Versuchsdatum	Stoffsystem	Ionenart	Ionenstärke (mol/L)	$d_O (\mathrm{mm})$	$d_U(\text{mm})$	Abstand (mm)	Anzahl Messungen
Heptan/Wasser							
26.11.2015	Heptan/Wasser			2,5	2,5	0,5	75
27.11.2015	Heptan/Wasser			2,5	2,5	1	167
				2,5	2,5	1,5	130
				2	2	0,5	130
02.12.2015	Heptan/Wasser			2	2	1	60 120
03.12.2015	Heptan/Wasser			2 1.5	2	1	130
				1,5	1,5	0,5	130
				2,5	2	0,5	80 56
09 12 2015	Hentan/Wasser			1,5	1	0,5	130
10 12 2015	Heptan/Wasser			1,5	1	0,5	143
14.12.2015	Heptan/Wasser			2.5	1.5	0.5	130
15.12.2015	Heptan/Wasser			2,5	1,5	0,5	130
06.01.2016	Heptan/Wasser			2	1	0,5	130
08.01.2016	Heptan/Wasser			2	1	0,5	130
11.01.2016	Heptan/Wasser			2	1	1	124
				2,5	2,5	0,5	20
				2,5	2,5	5	20
				2,5	2,5	10	20
14.01.2016	Heptan/Wasser			2,5	2,5	0,5	107
19.01.2016	11			2	2	0,5	/6
18.01.2010	Heptan/wasser			2,5	1,5	0,25	100
21.01.2016	Henton/Wasser			2,5	1,5	0,4	140
21.01.2010	rieptan/ wasser			2	1	0.4	100
22.01.2016	Heptan/Wasser			2.5	2.5	0.2	105
				2	2	0.2	58
				2,5	1,5	0,3	100
08.02.2016	Heptan/Wasser	NaCl	0,001	1,5	2,5	0,25	130
	-			1,5	2,5	0,5	70
19.02.2016	Heptan/Wasser	NaCl	0,001	1,5	2,5	0,5	132
22.02.2016	Heptan/Wasser	NaCl	0,001	1	2	0,5	130
<b>22</b> 02 201 (		N. CI	<u>.</u>	1	2	0,3	140
23.02.2016	Heptan/Wasser	NaCl	0,1	1	2	0,25	117
				15	2	0,5	129
				1,5	2,5	0,5	130
24 02 2016	Hentan/Wasser	NaC1	1	1,5	2,5	0,2	120
21.02.2010	riepun wusser	ruor	1	1	2	0.4	120
				1,5	2,5	0.3	121
				1,5	2,5	0,5	130
07.03.2016	Heptan/Wasser	NaOH	0,00001	1	2	0,3	130
				1	2	0,5	130
				1,5	2,5	0,2	130
00.00.001.0		N. 611	0.001	1,5	2,5	0,5	130
08.03.2016	Heptan/Wasser	NaOH	0,001	1	2	0,3	111
00.03.2016	Hanton/Wasser	NaOH	0.001	1	25	0,5	110
09.03.2010	rieptail/wasser	NaOII	0,001	1,5	2,5	0,2	130
11.03.2016	Heptan/Wasser	NaOH	0.1	1,5	2,5	0,5	120
1110012010	ineptant (tubber	1.0011	0,1	1	2	0.2	120
				1,5	2,5	0,3	120
				1,5	2,5	0,5	120
16.03.2016	Heptan/Wasser	NaClO <sub>4</sub>	0,00001	1	2	0,2	120
				1	2	0,5	120
				1,5	2,5	0,2	120
17.02.2016	TT / //TT/	N. GIO	0.001	1,5	2,5	0,5	120
17.03.2016	Heptan/Wasser	NaClO <sub>4</sub>	0,001	1	2	0,2	120
				1	2 5	0,5	120
				1,5	2,5	0,2	120
18 03 2016	Hentan/Wasser	NaClO <sub>4</sub>	0.1	1,5	2,5	0,2	120
10.00.2010	repair (about	1.40104	0,1	1	$\frac{1}{2}$	0.5	120
				1,5	2,5	0,2	120
				1,5	2,5	0,5	120
30.03.2016	Heptan/Wasser	NaClO <sub>4</sub>	1	1	2	0,2	120
				1	2	0,5	120
				1,5	2,5	0,2	120
				1,5	2,5	0,5	120

Fortsetzung Tabelle 7.2								
Versuchsdatum	Stoffsystem	Ionenart	Ionenstärke (mol/L)	$d_O (\mathrm{mm})$	$d_U(mm)$	Abstand (mm)	Anzahl Messungen	
31.03.2016	Heptan/Wasser	$Na_2SO_4$	0,00001	1	2	0,2	120	
	1			1	2	0,5	120	
				1,5	2,5	0,2	120	
				1,5	2,5	0,5	120	
04.04.2016	Heptan/Wasser	$Na_2SO_4$	0,1	1	2	0,2	120	
	-			1	2	0,5	120	
				1,5	2,5	0,2	120	
				1,5	2,5	0,5	120	
06.04.2016	Heptan/Wasser	$Na_2SO_4$	0,001	1	2	0,2	120	
				1	2	0,5	120	
				1,5	2,5	0,2	120	
				1,5	2,5	0,5	120	
08.04.2016	Heptan/Wasser	$Na_2SO_4$	0,00001	1	2	0,2	120	
				1	2	0,5	120	
				1,5	2,5	0,2	120	
				1,5	2,5	0,5	120	
11.04.2016	Heptan/Wasser	$Na_2SO_4$	0,1	1	2	0,2	120	
				1	2	0,5	120	
				1,5	2,5	0,2	120	
				1,5	2,5	0,5	120	
12.04.2016	Heptan/Wasser	Wasser Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1	2	0,2	120	
				1	2	0,5	120	
				1,5	2,5	0,2	120	
				1,5	2,5	0,5	120	
13.04.2016	Heptan/Wasser	NaSCN	0,00001	1	2	0,2	120	
				1	2	0,5	120	
				1,5	2,5	0,2	120	
				1,5	2,5	0,5	120	
14.04.2016	Heptan/Wasser	NaSCN	0,001	1	2	0,2	120	
				1	2	0,5	120	
				1,5	2,5	0,2	120	
				1,5	2,5	0,5	120	
15.04.2016	Heptan/Wasser	NaSCN	0,1	1	2	0,2	120	
				1	2	0,5	120	
				1,5	2,5	0,2	120	
				1,5	2,5	0,5	120	
19.05.2016	Heptan/Wasser	NaCl	0,00001	2	1	0,5	120	
	Heptan/Wasser			2	1	0,2	120	
				1,5	2,5	0,5	120	

#### 7.1.4 Ergänzende Diagramme zu den Einzeltropfenuntersuchungen

Die Abbildungen 7.3 und 7.4 beinhalten ergänzende Daten zu Abschnitt 4.2.2. Es ist die Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit und aufgeteilt nach der Koaleszenzart für das System Wasser/Toluol dargestellt; links für große und rechts für kleine Tropfendurchmesserdifferenzen.





Abbildung 7.3: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit für das System Wasser/Toluol für größere Tropfendurchmesserdifferenzen

Abbildung 7.4: Koaleszenzeffizienz in Abhängigkeit von der Kollisionsgeschwindigkeit für das System Wasser/Toluol für kleinere Tropfendurchmesserdifferenzen

In Abbildung 7.5 ist ergänzend zu Abschnitt 4.2.4 die gemessene Koaleszenzeffizienz für das System Heptan/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke und -art dargestellt. Die Werte sind über die beiden untersuchten Tropfengrößenverhältnisse gemittelt und die Anordnung entspricht der klassischen Hofmeisterreihe von kosmotrop (links) nach chaotrop (rechts). Die mittlere Koaleszenzeffizienz des Reinsystems ist als gestrichelte Linie dargestellt.



Abbildung 7.5: Koaleszenzeffizienz im System Heptan/Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke, unterteilt nach der Ionenart, gemittelt über alle untersuchten Tropfengrößenverhältnisse

### 7.1.5 Ergänzende Daten zu den Rührkesselversuchen

In Tabelle 7.3 sind die experimentell (anhand der Rührer-Newtonzahl) bestimmten und die aus den CFD-Simulationen erhaltenen Energiedissipationsraten für die verwendeten Rührerdrehfrequenzen aufgeführt. Zusätzlich sind die prozentualen Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Werten eingetragen.

Tabelle 7.3: Vergleich der experimentell und numerisch bestimmten Energiedissipationsraten

Rührerdrehfrequenz $n$ (min <sup>-1</sup> )	400	550	700	850	1000
exp. Energiedissipationsrate $\varepsilon$ (m <sup>2</sup> /s <sup>3</sup> )	0,129	0,336	0,693	1,240	2,019
sim. Energiedissipationsrate $\varepsilon$ (m <sup>2</sup> /s <sup>3</sup> )	0,142	0,364	0,746	1,336	2,229
Abweichung (%)	9,3	7,8	7,2	7,2	9,4

In Abbildung 7.6 sind ergänzend zu Abschnitt 4.4.1 die zusätzlichen stationären Volumensummenverteilungen der Tropfendurchmesser (logarithmisch-normal und Weibull) für die drei untersuchten Stoffsysteme ohne Ionenzugabe in Abhängigkeit von der Rührerdrehfrequenz dargestellt. In Abbildung 7.7 sind darüber hinaus die zugehörigen stationären Anzahlsummenverteilungen (linear-normal, logarithmisch-normal und Weibull) gezeigt.



Fortsetzung Abbildung 7.6



Abbildung 7.6: Stationäre Volumensummenverteilungen der Tropfendurchmesser für die drei untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit von der Rührerdrehfrequenz; links: im Wahrscheinlichkeitsnetz mit logarithmischer Abszisse, rechts: als Weibull-Plot



Abbildung 7.7: Stationäre Anzahlsummenverteilungen der Tropfendurchmesser für die drei untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit von der Rührerdrehfrequenz; links: im Wahrscheinlichkeitsnetz mit logarithmischer, Mitte: mit linearer Abszisse, rechts: als Weibull-Plot

In Abbildung 7.8 sind ergänzend zu Abschnitt 4.4.1 die zu den Abbildungen 4.48 und 4.49 gehörenden stationären Anzahl- und Volumensummenverteilungen der Sprungversuche mit den drei Stoffsystemen ohne Ionenzugabe dargestellt.



Abbildung 7.8: Stationäre Anzahl- (links) und Volumensummenverteilungen (rechts) der drei Stoffsysteme ohne Ionenzugabe vor und nach der Rührerdrehfrequenzreduzierung (Sprungversuch)

In Abbildung 7.9 sind ergänzend zu den Abschnitten 4.4.2 bis 4.2.4 die stationären Sauterdurchmesser in Abhängigkeit von der Rührer-Weberzahl für die drei Stoffsysteme bei Ionenzugabe dargestellt.



Abbildung 7.9: Stationäre Sauterdurchmesser für die untersuchten Stoffsysteme bei Ionenzugabe  $(I = 10^{-1} \text{ mol/L})$  in Abhängigkeit von der Rührer-Weberzahl



In Abbildung 7.10 sind die stationären Sauterdurchmesser in Abhängigkeit von der Ionenstärke für das System Toluol/Wasser bei zwei unterschiedlichen Rührerdrehfrequenzen dargestellt.

Abbildung 7.10: Stationäre Sauterdurchmesser für Toluol/Wasser bei Ionenzugabe in Abhängigkeit von der Ionenstärke für eine Rührerdrehfrequenz von 400 min<sup>-1</sup> (links) und 550 min<sup>-1</sup> (rechts)

Abbildung 7.11 beinhaltet ergänzend zu Abbildung 4.55 in Abschnitt 4.4.2 die  $\sigma/d_{32}$ -Verhältnisse in Abhängigkeit von der Ionenstärke für alle Ionenarten im System Toluol/Wasser bei der Rührerdrehfrequenz von 550 min<sup>-1</sup>.



Abbildung 7.11: Verhältnis von Standardabweichung der Volumenverteilung zu Sauterdurchmesser in Abhängigkeit von der Ionenstärke für alle Ionenarten im System Toluol/Wasser bei einer Rührerdrehfrequenz von 550 min<sup>-1</sup>

Ergänzend zu Abbildung 4.58 in Abschnitt 4.4.3 sind in Abbildung 7.12 die stationären Anzahl- und Volumensummenverteilungen der Sprungversuche mit dem System Wasser/Toluol bei Ionenzugabe gezeigt.



Abbildung 7.12: Stationäre Anzahl- (links) und Volumensummenverteilungen (rechts) für Wasser/Toluol mit und ohne Ionenzugabe vor und nach der Rührerdrehfrequenzreduzierung (Sprungversuch)

Analog zu Abbildung 4.53 in Abschnitt 4.4.2 (Toluol/Wasser) sind für das System Heptan/Wasser in Abbildung 7.13 die stationären Tropfengrößenverteilungen bei Ionenzugabe für konstante Rührerdrehfrequenzen von 550 min<sup>-1</sup> bzw. 850 min<sup>-1</sup> sowie nach der Rührerdrehfrequenzreduktion von 850 auf 550 min<sup>-1</sup> gegeneinander im Box-Whisker-Plot aufgetragen.



Abbildung 7.13: Vergleich der stationären Tropfengrößenverteilungen im System Heptan/Wasser mit Ionenzugabe ( $I = 10^{-1} \text{ mol/L}$ ) bei konstanten Rührerdrehfrequenzen (550, 850 min<sup>-1</sup>) und schlagartiger Rührerdrehfrequenzreduzierung von 850 auf 550 min<sup>-1</sup> (Sprungversuch)

## 7.2 Veröffentlichungen und Vorträge

Nachfolgend sind Veröffentlichungen, Vorträge und Posterbeiträge in absteigender chronologischer Reihenfolge aufgelistet, die während der Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Verfahrenstechnik entstanden sind.

### 7.2.1 Veröffentlichungen (Artikel, Proceedings und Abstracts)

### Artikel

- Kamp, J.; Villwock, J.; Kraume, M. (2017). Drop coalescence in technical liquid/liquid applications: a review on experimental techniques and modeling approaches, Reviews in Chemical Engineering 33(1), 1-47, DOI: 10.1515/revce-2015-0071
- Gebauer, F.; Villwock, J.; Kraume, M.; Bart, H.-J. (2016). Detailed analysis of single drop coalescence Influence of ions on film drainage and coalescence time, Chemical Engineering Research and Design 115 Part B, 282-291, DOI: 10.1016/j.cherd.2016.09.037
- Villwock, J.; Gebauer F.; Kamp J.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2014). Systematic analysis of single droplet coalescence, Chemical Engineering & Technology 37(7), 1103-1111. DOI: 10.1002/ceat.201400180

### **Proceedings und Abstracts**

- Villwock, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M.: Coalescence in liquid/liquid systems with ion addition, 21st International Solvent Extraction Conference, Miyazaki, Japan, 05.-09.11.2017.
- Villwock, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M.: Effect of ions on coalescence in liquid two-phase systems, 2017 AIChE Annual Meeting, nur online, ISBN: 978-0-8169-1102-8.
- Villwock, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2017). Koaleszenz in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen bei Ionenzugabe, Jahrestreffen der Fachgruppen Computational Fluid Dynamics und Mischvorgänge, p. 205.
- Villwock, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2017). Einfluss von Ionenzugabe auf die Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Systemen, Jahrestreffen der Fachgruppen Adsorption, Extraktion und Phytoextrakte, p. 100.
- Gebauer, F.; Villwock, J.; Kraume, M.; Bart, H.-J. (2017). Tropfenkoaleszenz Von den Grundlagen in die Extraktionskolonne, Jahrestreffen der Fachgruppen Adsorption, Extraktion und Phytoextrakte, p. 99.

- Villwock, J., Kamp, J., Gebauer, F., Bart, H.-J., Kraume, M. (2016). Influence of Ions and Fluid Dynamics on Coalescence in Liquid/Liquid Dispersions, 2016 AIChE Annual Meeting, nur online, ISBN: 978-0-8169-1097-7.
- Villwock, J., Gebauer, F., Bart, H.-J., Kraume, M. (2016). Vom Einzeltropfen zum Tropfenschwarm - Systematische Analyse der Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Systemen bei Ionenzugabe, Chemie Ingenieur Technik 88(9), 1299-1300. DOI: 10.1002/cite.201650245.
- Gebauer, F., Villwock, J., Kraume, M., Bart, H.-J. (2016): Prädiktiver Ansatz zur
  Beschreibung von Koaleszenzereignissen, Chemie Ingenieur Technik 88(9), 1287.
  DOI: 10.1002/cite.201650094.
- Villwock, J., Gebauer, F., Bart, H.-J., Kraume, M. (2016). Auswirkungen von Ionenzugabe und Phasenumkehr auf das Koaleszenzverhalten von Einzeltropfen, Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse, p. 27.
- Gebauer, F., Villwock, J., Kraume, M., Bart, H.-J. (2016). Standardisierter Entkopplungsansatz zur Koaleszenzanalyse. Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse, p. 28.
- Villwock, J., Kamp, J., Kraume, M. (2016). Einfluss der Fluiddynamik auf das Koaleszenzverhalten von Einzeltropfen in O/W- und W/O-Systemen, Jahrestreffen der Fachgruppen Agglomerations- und Schüttguttechnik, Mehrphasenströmungen und Computational Fluid Dynamics, p. 21.
- Villwock, J., Kamp, J., Gebauer, F., Bart, H.-J., Kraume, M. (2015). Influence of Ions and Fluid Dynamics on Coalescence in Liquid/Liquid Dispersions, 2015 AIChE Annual Meeting, nur online, ISBN: 978-0-8169-1094-6.
- Villwock, J.; Kamp, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2015). Coalescence in liquid/liquid dispersions – Influence of ions and fluid dynamics. 10th European Congress of Chemical Engineering, p. 554. ISBN: 978-2-910239-82-4.
- Villwock, J.; Kamp, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2015). Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Systemen – Einfluss von Ionen und Fluiddynamik. Chemie Ingenieur Technik 87(8), 1055-1056. DOI: 10.1002/cite.201550002.
- Gebauer, F.; Villwock, J.; Kraume, M.; Bart, H.-J. (2015). Einfluss von Stoffsystem und Fluiddynamik auf lokale Koaleszenzphänomene in Flüssig/Flüssig-Systemen. Chemie Ingenieur Technik 87(8), 1055. DOI: 10.1002/cite.201550018.
- Villwock, J.; Kamp, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2015). Einfluss von Ionen und der Fluiddynamik auf die Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Dispersionen. Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Mischvorgänge, p. 23.
- Gebauer, F.; Hlawitschka, M.W.; Villwock, J.; Kamp, J.; Kraume, M.; Bart, H.-J. (2015). Hoch aufgelöste Analyse binärer Tropfeninteraktionen. Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Mischvorgänge, p. 32.

- Villwock, J.; Kamp, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2014). From single drop experiments to stirred tanks – Systematic analysis of coalescence in liquid/liquid dispersions. 2014 AIChE Annual Meeting, nur online, ISBN: 978-0-8169-1086-1.
- Villwock, J.; Kamp, J.; Kraume, M. (2014). Systematic analysis of coalescence in liquid/liquid dispersions. 20th International Conference Process Engineering and Chemical Plant Design, p. 119-126. ISBN: 978-3-00-047364-7
- Villwock, J.; Gebauer F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2014). Systematische Untersuchung des Einflusses von Ionen auf die Koaleszenz von Einzeltropfen. Chemie Ingenieur Technik 86(9), 1460-1461. DOI: 110.1002/cite.201450156
- Villwock, J.; Kamp, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2014). Influence of ion species and ionic strength on the dynamic coalescence of single drops, 20th International Solvent Extraction Conference, p. 358.
- Gebauer, F.; Villwock, J.; Kamp, J.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2014). Ionic influence on coalescence and repulsion behavior in liquid/liquid dispersions, 20th International Solvent Extraction Conference, p. 357.
- Kamp, J.; Villwock, J.; Kraume, M. (2014). Impact of drop size and relative velocity on coalescence liquid/liquid dispersions, 20th International Solvent Extraction Conference, p. 359.
- Kamp, J.; Villwock, J.; Kraume, M. (2013). From Fundamental Single Drop Analysis to the Description of Liquid/Liquid Dispersions - Part I: Coalescence, AIChE Annual Meeting 2013, nur online
- Villwock, J.; Kamp, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2013). Einzeltropfenuntersuchungen zur Koaleszenzeffizienz unter dem Einfluss von Ionen. Chemie Ingenieur Technik 85(9), 1398. DOI: 10.1002/cite.201250669.
- Gebauer, F.; Hlawitschka, M.W.; Villwock, J.; Kraume, M.; Bart, H.-J. (2013). CFD-Simulation von binärer Tropfenkollision unter Berücksichtigung von Koaleszenz- und Repulsions-ereignissen, Chemie Ingenieur Technik 85(9), 1382. DOI: 10.1002/cite.201250678.
- Gebauer, F.; Villwock, J.; Kamp, J.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2013). Koaleszenzphänomene im Einzeltropfenexperiment: Einfluss von Ionenzugabe auf Filmriss und Koaleszenzzeit. Chemie Ingenieur Technik 85(9), 1400. DOI: 10.1002/cite.201250670.
## 7.2.2 Vorträge (Vortragender unterstrichen)

- Villwock, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M.: Coalescence in liquid/liquid systems with ion addition, *21st International Solvent Extraction Conference*, Miyazaki, Japan, 05.-09.11.2017.
- Villwock, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M., <u>Siebenhofer, M.</u>: Effect of ions on coalescence in liquid two-phase systems, 2017 AIChE Annual Meeting, Minneapolis, USA, 29.10.-03.11.2017.
- <u>Villwock, J.</u>; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2017). Koaleszenz in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen bei Ionenzugabe, *Jahrestreffen der Fachgruppen Computational Fluid Dynamics und Mischvorgänge*, Dresden, Germany, 16.-17.03.2017.
- Villwock, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2017). Einfluss von Ionenzugabe auf die Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Systemen, *Jahrestreffen der Fachgruppen Adsorption, Extraktion und Phytoextrakte*, Cologne, Germany, 07.-08.03.2017.
- <u>Gebauer, F.</u>; Villwock, J.; Kraume, M.; Bart, H.-J. (2017). Tropfenkoaleszenz Von den Grundlagen in die Extraktionskolonne, *Jahrestreffen der Fachgruppen Adsorption*, *Extraktion und Phytoextrakte*, Cologne, Germany, 07.-08.03.2017.
- <u>Villwock, J.</u>; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2016). Influence of Ions on Coalescence in Liquid/Liquid Dispersions - a Systematic Experimental Analysis, 2016 AIChE Annual Meeting, San Francisco, USA, 13.-18.11.2016.
- Villwock, J.; <u>Gebauer, F.</u>; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2016). From single drops to droplet swarms – systematic investigation of coalescence in liquid / liquid dispersions with ion addition, *Dynamics of Evolving Fluid Interfaces-DEFI*, Solaize, France, 12.-13.10.2016.
- Villwock, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2016). Vom Einzeltropfen zum Tropfenschwarm - Systematische Analyse der Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Systemen bei Ionenzugabe, *ProcessNet Jahrestagung 2016*, Aachen, Germany, 12.-15.09.2016.
- <u>Gebauer, F.;</u> Villwock, J.; Kraume, M.; Bart, H.-J. (2016). Prädiktiver Ansatz zur Beschreibung von Koaleszenzereignissen, *ProcessNet Jahrestagung 2016*, Aachen, Germany, 12.-15.09.2016.
- <u>Gebauer F.</u>, Villwock J., Kraume M., Bart H.-J. (2016). Binary droplet interactions and coalescence Superposition of hydrodynamics and ionic effects, *9th International Conference on Multiphase Flow*, Firenze, Italy, 22.-27.05.2016.
- <u>Villwock, J.</u>; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2016). Auswirkungen von Ionenzugabe und Phasenumkehr auf das Koaleszenzverhalten von Einzeltropfen, *Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse*, Weimar, Germany, 14.-15.03.2016.

- <u>Gebauer, F.</u>, Villwock, J., Kraume, M., Bart, H.-J. (2016). Standardisierter Entkopplungsansatz zur Koaleszenzanalyse. *Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse*, Weimar, Germany, 14.-15.03.2016.
- <u>Villwock, J.</u>, Kamp, J., Kraume, M. (2016). Einfluss der Fluiddynamik auf das Koaleszenzverhalten von Einzeltropfen in O/W- und W/O-Systemen, Jahrestreffen der Fachgruppen Agglomerations- und Schüttguttechnik, Mehrphasenströmungen und Computational Fluid Dynamics, Bingen, Germany, 29.02.-02.03.2016.
- <u>Villwock, J.</u>; Kamp, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2015). Influence of Ions and Fluid Dynamics on Coalescence in Liquid/Liquid Dispersions. 2015 AIChE Annual Meeting, Salt Lake City, USA, 08.-13.11.2015.
- <u>Villwock, J.</u>; Kamp, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2015). Coalescence in liquid/liquid dispersions Influence of ions and fluid dynamics. *10th European Congress of Chemical Engineering*, Nice, France, 27.09.-01.10.2015.
- Villwock, J.; Kamp, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2015). Koaleszenz in Flüssig/ flüssig-Systemen – Einfluss von Ionen und Fluiddynamik. *Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluiddynamik und Trenntechnik*, Bamberg, Germany, 09. - 11.09.2015.
- <u>Gebauer, F.</u>; Villwock, J.; Kraume, M.; Bart, H.-J. (2015). Einfluss von Stoffsystem und Fluiddynamik auf lokale Koaleszenzphänomene in Flüssig/Flüssig-Systemen. *Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluiddynamik und Trenntechnik*, Bamberg, Germany, 09.- 11.09.2015.
- Villwock, J.; Kamp, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2015). Einfluss von Ionen und der Fluiddynamik auf die Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Dispersionen. *Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Mischvorgänge*, Heidelberg, Germany, 16.-17.03.2015.
- <u>Gebauer, F.</u>; Hlawitschka, M.W.; Villwock, J.; Kamp, J.; Kraume, M.; Bart, H.-J. (2015). Hoch aufgelöste Analyse binärer Tropfeninteraktionen. *Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Mischvorgänge*, Heidelberg, Germany, 16.-17.03.2015.
- <u>Villwock, J.</u>; Kamp, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2014). From single drop experiments to stirred tanks – Systematic analysis of coalescence in liquid/liquid dispersions. 2014 AIChE Annual Meeting, Atlanta, USA, 16.-21.11.2014.
- Villwock, J.; <u>Kamp, J.</u>; Kraume, M. (2014). Systematic analysis of coalescence in liquid/liquid dispersions. 20th International Conference Process Engineering and Chemical Plant Design, Berlin, Germany, 15.-17.10.2014.
- <u>Villwock, J.</u>; Kamp, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2014). Influence of ion species and ionic strength on the dynamic coalescence of single drops, *20th International Solvent Extraction Conference*, Würzburg, Germany, 07.-11.09.2014.

- <u>Gebauer, F.</u>; Villwock, J.; Kamp, J.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2014). Ionic influence on coalescence and repulsion behavior in liquid/liquid dispersions, *20th International Solvent Extraction Conference*, Würzburg, Germany, 07.-11.09.2014.
- Kamp, J.; Villwock, J.; Kraume, M. (2014). Impact of drop size and relative velocity on coalescence liquid/liquid dispersions, 20th International Solvent Extraction Conference, Würzburg, Germany, 07.-11.09.2014.
- Villwock, J.; Kamp, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2014). Untersuchung des Einflusses der Ionenart und -konzentration auf die dynamische Einzeltropfenkoaleszenz, *Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Fluidverfahrenstechnik*, Fulda, Germany, 27.-28.03.2014.
- <u>Gebauer, F.</u>; Villwock, J.; Kraume, M.; Bart, H.-J. (2014). Untersuchung von Ionen als Einflussfaktor auf die Koaleszenzneigung in Flüssig-Flüssig Dispersionen, *Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Fluidverfahrenstechnik*, Fulda, Germany, 27.-28.03.2014.
- Kamp, J.; Villwock, J.; Kraume, M. (2013). From Fundamental Single Drop Analysis to the Description of Liquid/Liquid Dispersions - Part I: Coalescence, *AIChE Annual Meeting 2013*, San Francisco, USA, 03.-08.11.2013.
- Kamp, J.; Villwock, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2013). Influence of drop size ratio and superimposed mass transfer on coalescence in liquid/liquid dispersions, 9th European Congress of Chemical Engineering, The Hague, The Netherlands, 21.-25.04.2013.

## 7.2.3 Posterbeiträge (Präsentierender unterstrichen)

- <u>Villwock, J.</u>; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2017). Coalescence in liquid two-phase systems – Experimental analysis of the influence of ion addition. *3rd International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering*, Toyama, Japan, 08.-11.05.2017.
- <u>F. Gebauer</u>, J. Villwock, M. Kraume, H.-J. Bart (2015), Koaleszenzphänomene in binären Systemen - Vom Einzeltropfen zum optimierten Prozess. *Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluiddynamik und Trenntechnik*, Bamberg, Germany, 09.-11.09.2015.
- <u>Kamp, J.</u>, Villwock, J., Kraume, M. (2015). Systematische Untersuchung der Koaleszenz in Flüssig/flüssig-Dispersionen. Jahrestreffen der Fachgruppen Computational Fluid Dynamics und Mehrphasenströmungen. Lüneburg, Germany, 19.-20.03.2015
- Villwock, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2014). Systematische Untersuchung des Einflusses von Ionen auf die Koaleszenz von Einzeltropfen. *ProcessNet Jahrestagung* 2014, Aachen, Germany, 30.09.-02.10.2014.

- <u>Gebauer, F.</u>; Villwock, J.; Bart, H.-J.; Kraume, M.: Salt influence on the dynamic coalescence behavior. *2nd International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering*, Hamburg, Germany, 24.-27.09.2014.
- <u>Gebauer, F.;</u> Hlawitschka, M.W.; Villwock, J.; Kraume, M.; Bart, H.-J. (2014). Tropfenkollision - numerische Betrachtung und experimentelle Validierung, *Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Fluidverfahrenstechnik*, Fulda, Germany, 27.-28.03.2014.
- Villwock, J.; Kamp, J.; Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2013). Einzeltropfenuntersuchungen zur Koaleszenzeffizienz unter dem Einfluss von Ionen, *Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluiddynamik und Trenntechnik*, Würzburg, Germany, 25.- 27.09.2013.
- <u>Gebauer, F.</u>; Villwock, J.; Kraume, M.; Bart, H.-J. (2013). Koaleszenzphänomene im Einzeltropfenexperiment: Einfluss von Ionenzugabe auf Filmriss und Koaleszenzzeit, *Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluiddynamik und Trenntechnik*, Würzburg, Germany, 25.-27.09.2013.
- <u>Gebauer, F.</u>; Hlawitschka, M.W.; Villwock, J.; Kraume, M.; Bart, H.-J. (2013). CFD-Simulation von binärer Tropfenkollision unter Berücksichtigung von Koaleszenz- und Repulsionsereignissen, *Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluiddynamik und Trenntechnik*, Würzburg, Germany, 25.-27.09.2013.
- Villwock, J.; Kamp, Gebauer, F.; Bart, H.-J.; Kraume, M. (2013). Untersuchung der dynamischen Einzeltropfenkoaleszenz unter Berücksichtigung elektrostatischer Effekte, *Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Mehrphasenströmungen*, Baden-Baden, Germany, 19.-20.03.2013.
- <u>Gebauer, F.</u>; Villwock, J.; Kraume, M.; Bart, H.-J. (2013). Untersuchung der binären Tropfenkoaleszenz unter Berücksichtigung von Elektrostatik und Grenzflächenspannung, *Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Mehrphasenströmungen*, Baden-Baden, Germany, 19.-20.03.2013

## 7.3 Betreute Diplom-, Studien- Bachelor- und Masterarbeiten

Nachfolgend sind die studentischen Abschlussarbeiten in chronologischer Reihenfolge aufgelistet, die während der Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Verfahrenstechnik entstanden sind.

- Mrusek, Stephan (2014): "Systematische Untersuchung zum Einfluss der Ionenkonzentration auf das Absetzverhalten von Flüssig/flüssig-Systemen mittels Schüttelversuchen" (Bachelorarbeit)
- Tschierschke, Felix (2015): "Validierung standardisierter Schüttelversuche zur Charakterisierung von Flüssig/flüssig-Systemen" (Bachelorarbeit)
- Heinze, Sven (2015): "Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von Ionen auf die Aufstiegsgeschwindigkeit von Einzeltropfen in Flüssig/flüssig-Systemen" (Bachelorarbeit)
- Dao, Huy (2015): "Systematische, experimentelle Untersuchung des Einflusses von Ionen auf die Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Flüssig/flüssig-Systemen" (Bachelorarbeit)
- Riechmann, Philipp (2015): "Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Phasenumkehr auf die Koaleszenzwahrscheinlichkeit in Flüssig/flüssig-Systemen" (Studienarbeit)
- Bechen, Nikolai (2016): "Validierung der Übertragbarkeit von Einzeltropfenergebnissen auf das Stoffsystem n-Heptan/Wasser" (Bachelorarbeit)
- Schneider, Marcus (2016): "Bilddatenauswertung zur Koaleszenzdetektion in Hochgeschwindigkeitsaufnahmen" (Masterarbeit)
- Meyer, Tim (2016): "Untersuchung des Einflusses von Ionen auf die Tropfengrößenverteilung von gerührten Flüssig/flüssig-Dispersionen" (Bachelorarbeit)
- Curth, Hannes (2017): "Analyse des Einflusses von Ionen auf das Koaleszenzverhalten von gerührten Flüssig/flüssig-Systemen" (Masterarbeit)
- Stich, Markus (2017): "Koaleszenz in gerührten Flüssig/flüssig-Systemen bei Ionenzugabe Experimente zur Phasenumkehr und im Stoffsystem n-Heptan/Wasser" (Bachelorarbeit)