

The background of the cover is a microscopic image of an emulsion. It shows numerous spherical droplets of varying sizes, ranging from a few micrometers to over a millimeter. The droplets are densely packed and have a yellowish-brown color, characteristic of oil-in-water emulsions. The background is a deep blue, which makes the droplets stand out. The text is overlaid on the right side of the image.

Spaltung von Emulsionen mit verdichteten Gasen

Michael Alex

Spaltung von Emulsionen mit verdichteten Gasen

Dissertation

zur

Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

der

Fakultät für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von

Michael Alex

aus Wuppertal

Bochum 2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2010

Zugl.: Bochum, Univ., Diss., 2010

978-3-86955-431-0

Dissertation eingereicht am : 10.01.2010

Tag der mündlichen Prüfung : 31.03.2010

Erster Referent : Prof. Dr.-Ing. M. Petermann

Zweiter Referent : Prof. Dr.-Ing. E. Weidner

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-431-0

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Thermo- und Fluidodynamik der Ruhr-Universität Bochum unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr.-Ing. Petermann. Ihm danke ich für die interessante Aufgabenstellung, die wissenschaftliche Betreuung sowie für die vielfältigen und umfangreichen Anregungen und Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. E. Weidner, der nicht nur das Koreferat für diese Arbeit übernahm, sondern mir auch maßgeblich die Promotion an der Ruhr-Universität Bochum ermöglichte.

Prof. Dr.-Ing. habil. A. Ostendorf danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Die freundschaftliche Unterstützung und die vielen intensiven Gespräche mit Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Leiner leisteten einen unverzichtbaren Beitrag, haben mich immer wieder begeistert und zum Weiterdenken angeregt. Die fortwährenden Diskussionen der Ergebnisse und ihre konstruktive Kritik sowie sein ständiges Interesse am Forschungsvorhaben haben mir beim Verständnis der Materie geholfen und zur zügigen Durchführung dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. O. Müller gebührt mein Dank für die Möglichkeit, die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen am MPI Dortmund durchzuführen.

Für das freundschaftliche Miteinander möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Lehrstühle für Feststoffverfahrenstechnik und Verfahrenstechnische Transportprozesse bedanken. Insbesondere Frau Dr.-Ing. E. Kukova, Frau Dr. rer. nat. S. Kareth, Herrn Dr.-Ing. A. Kilzer, Herrn Dr.-Ing. T. Weissert und Herrn Dr.-Ing. Minh Pham danke ich für die vielen hilfreichen Diskussionen, die Freundschaft und die angenehme Atmosphäre am Lehrstuhl. Frau A. Friedrich danke ich für die gute und enge Zusammenarbeit.

Einen wichtigen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit haben die Mitarbeiter des Instituts geleistet. Herrn Gramann und Herrn Lahn danke ich stellvertretend für das gesamte Team der Werkstatt für Verfahrenstechnischen Anlagenbau für die hervorragende Unterstützung beim Anlagenauf- und -umbau sowie den zahlreich erforderlichen Reparatur- und Rettungseinsätzen für die experimentellen Apparaturen. Besonders hervorzuheben sind die Engagements von Herrn Czwiklinski, Herrn Gottschlich und Herrn Vohwinkel, die mich in konstruktiven und apparativen Fragen stets beraten und tatkräftig unterstützt haben.

Frau Beitz danke ich für die unermüdliche Unterstützung bei der Recherche und Literaturbeschaffung, Herrn Struck für die zahlreichen Photographien. Für die Lösung vieler soft- und hardwaretechnischer Probleme danke ich den Herren Lämmerhirt und Rebien.

Mein vorzüglicher Dank gilt meiner Freundin Dr.-Ing. Lenuta Gontaru, die mir unaufhörlich Kraft und Unterstützung gibt. Danke für Deinen Einsatz und Dein Verständnis.

Besonderer Dank gilt meiner Familie für die liebevolle und uneingeschränkte Unterstützung, Rücksichtnahme und Motivation während meiner Zeit am Lehrstuhl und meines Studiums.

Die Zeit am Lehrstuhl wurde durch die vielen netten Kolleginnen und Kollegen zu einem Lebensabschnitt, an den ich mich gerne erinnere.

Inhalt

Nomenklatur

Einleitung.....	1
1. Aufkommen Kühlschmierstoffe (KSS) und Alt-Emulsionen.....	5
1.1 Inlandsablieferungen an Metallbearbeitungsölen.....	7
1.2 Bestandteile anwendungsfertiger Kühlschmierstoffe (KSS).....	8
1.3 Zusammensetzung von Alt-Emulsionen.....	9
1.4 Degradation von KSS zu Alt-Emulsionen.....	10
1.5 Aufkommen an ölhaltigen, wässrigen Abfällen.....	11
1.6 Abfallrechtliche Grundlagen zur Entsorgung von Emulsionen und Öl-/Wasser-Gemischen.....	14
2. Eigenschaften kolloidaler Systeme und ihrer Phasengrenzflächen.....	16
2.1 Einteilung disperser Systeme.....	16
2.2 Definition, Klassifizierung und Funktionsweise der Tenside.....	16
2.2.1 Wechselwirkungen der Tenside auf der Grenzfläche.....	17
2.2.2 Adsorption von Tensiden an Grenzflächen.....	18
2.2.3 Aggregations- und Strukturverhalten von Tensiden.....	18
2.2.4 Thermodynamische Aspekte zur mizellaren Aggregation.....	20
2.2.5 Krümmungsverhalten des Tensidfilms.....	21
2.2.6 Phaseninversionstemperatur (PIT).....	22
2.3 Koaleszenz und Emulsionsspaltung (-brechung).....	24
2.4 Stabilität von mehrphasigen Multistoffsystemen (elektrostatische und sterische Tensidbarrieren)	28
2.5 Auswirkungen verdichteter Gase auf die Entmischung disperser Stoffsysteme	33
2.6 Natürliche Dispersionssysteme: Lebensmittelemissionen.....	36
2.6.1 Milch als Ö/W-Emulsion (Vollmilch: 3,5% Fett).....	36
2.6.2 Struktur von Fettkugelmembranen (native und sekundäre Tensidadsorption).....	36
2.6.3 Temperaturabhängige Adsorptions-, Desorptions- und Vernetzungsneigung von natürlichen Emulgatoren.....	38
2.6.4 Butter als W/Ö-Emulsion (Butter: 84% Fett).....	40
3. Verfahren zur Emulsionsspaltung.....	41
3.1 Konventionelle Entsorgungsverfahren gebrauchter Emulsionen.....	41
3.2 Verfahrenskombinationen.....	49
3.3 Vergleich von konventionellen Spaltverfahren.....	49
3.4 Neues Konzept der Emulsionsspaltung durch Beaufschlagung mit verdichteten Gasen.....	52

4.	Phasenverhalten und Grenzflächen.....	54
4.1	Phasenverhalten von Hochdrucksystemen.....	54
4.1.1	Binäre Stoffsysteme.....	55
4.1.2	Ternäre und quasiternäre Stoffsysteme.....	58
4.2	Grenzflächen und Grenzflächengleichgewichte.....	62
4.2.1	Grenzflächenspannung und Triebkräfte.....	62
4.2.2	Temperaturabhängigkeit.....	65
4.2.3	Druckabhängigkeit.....	67
4.2.4	Konzentrationsabhängigkeit.....	68
5.	Experimentelles.....	72
5.1	Eingesetzte Substanzen.....	72
5.1.1	Emulsions-Modellkomponente Mineralöl BP400N [®]	72
5.1.2	Propan.....	72
5.1.3	Fettalkoholethoxylate (FAEO)..... (Dehydol (04 [®]); LS 3 DEO-N [®]); Synative AC 3370 V [®])	73
5.1.4	Natriumlaurylathersulfat Texapon N 70 [®] (NLES).....	75
5.1.5	Alkylpolyglucosid Plantacare 1200 UP [®] (APG).....	75
5.1.6	Dimethylsulfoxid (DMSO).....	76
5.1.7	3,3'-Diocetadecyloxacarbocyanine perchlorat (DiO [®]).....	76
5.1.8	Kühlschmierstoff Sarol 350 [®]	77
5.2	Hochdruck-Sichtzelle.....	77
5.2.1	Messmethode.....	77
5.2.2	Versuchsanlage.....	78
5.2.3	Durchführung.....	78
5.3	Hochdruck-Dichtemessanlage.....	80
5.3.1	Messmethode.....	80
5.3.2	Versuchsanlage.....	80
5.3.3	Durchführung.....	81
5.4	Grenzflächenspannungs-Messanlage.....	82
5.4.1	Messmethode.....	82
5.4.2	Versuchsanlage.....	82
5.4.3	Auswertung der Tropfenaufnahmen.....	84
5.4.4	Bestimmung der Messpräzision.....	85
5.5	Brechungsindizes der Emulsionskomponenten.....	86
5.5.1	Messmethode.....	86
5.5.2	Versuchsanlage.....	86
5.5.3	Durchführung.....	86
5.6	Tropfengrößenbestimmung durch Laserdiffraktometrie.....	87
5.6.1	Messmethode.....	87
5.6.2	Messapparatur.....	88
5.6.3	Auswertung nach der Mie-Theorie.....	88
5.7	Verfahren zur Emulsionsherstellung mit reproduzierbarer Tropfengrößenverteilung.....	88
5.7.1	Apparatur.....	89
5.7.2	Anrührvorschrift.....	91
5.7.3	Tropfengrößenverteilungen.....	91

5.8	Fluoreszenz-Spektroskopie.....	92
5.8.1	Messmethode.....	92
5.8.2	Messapparatur.....	93
5.9	Bestimmung der Viskosität mittels Rheometer.....	95
5.9.1	Messmethode.....	96
5.9.2	Messapparatur.....	97
6.	Spaltversuche an technischen und natürlichen Emulsionssystemen.....	99
6.1	Industrielle Gebrauchtemulsionen.....	100
6.1.1	Härteöl-Dispersionen.....	100
6.1.2	Ultrafiltrationsretentate.....	106
6.1.3	Korrosionsschutz- und Entfettungsdispersionen.....	108
6.1.4	Kühlschmieremulsionen.....	111
6.2	Natürliche Emulsionssysteme: Lebensmitteldispersionen.....	115
6.2.1	Vollmilch mit 3,5 % Fettanteil.....	115
6.2.2	Schlagsahne mit 30 % Fettanteil.....	116
6.2.3	Butter mit 84 % Fettanteil.....	117
6.3	Modell-Emulsionssysteme.....	118
6.3.1	Gruppe I: Natriumlaurylethersulfat (NLES) und Alkylpolyglucosid (APG).....	118
6.3.2	Gruppe II: Fettalkoholethoxylate (FAEO).....	120
6.4	Vorschläge zur technischen Umsetzung des neuartigen Spaltverfahrens.....	126
6.5	Schwerpunkte der Untersuchungen zum Spaltmechanismus disperger Systeme durch Zugabe verdichteter Gase	127
7.	Untersuchungen zum Spaltmechanismus an pseudo-binären und -ternären Teilsystemen.....	130
7.1	Phasengleichgewichte der Emulsionskomponenten mit Propan.....	130
7.1.1	Mineralöl BP 400N [®] / Propan.....	131
7.1.2	Destilliertes Wasser / Propan.....	132
7.1.3	Emulgatoren / Propan.....	133
7.2	Temperaturabhängige Löslichkeit der Emulgatoren in den Emulsionshauptkomponenten.....	141
7.2.1	Löslichkeit Emulgator / Wasser.....	142
7.2.2	Löslichkeit Emulgator / Mineralöl.....	148
7.3	Dichtebestimmung der Emulsionshauptkomponenten.....	151
7.4	Grenzflächenspannungen von Öltröpfen in Wasser.....	154
7.4.1	Modell-Mineralöl BP 400N [®] / Wasser - System.....	154
7.4.2	Tensidstabilisierte Ternärstoffsysteme (Öl, Wasser, Tensid).....	156
7.5	Grenzflächen - Überschusskonzentration und Tensid - Platzbedarf.....	163

8.	Diskussion der Ergebnisse.....	166
8.1	Löslichkeitsbetrachtungen von Kohlenwasserstoffen in wässrigem Medium.....	166
8.2	Erforderliche pseudo-ternäre Phasenverhalten für erfolgreiche Emulsionsspaltungen.....	171
8.3	Spaltung von Lebensmittelemlusionen.....	185
8.4	Schaum- und Gelbildung disperser Systeme.....	192
8.5	Interpretation der Grenzflächenspannungen.....	197
8.5.1	Ö / W - System ohne Tensidzugabe.....	199
8.5.2	Ö / W - Systeme in Gegenwart von Tensiden.....	209
8.6	Dynamische Grenzflächenspannung in tensidhaltigen Dispersionen.....	214
8.7	Aggregat-Transport-Faktor (ATF).....	216
8.8	Entwicklung eines Nachweisverfahrens Solubilisat-beladener mizellarer Transportassoziate.....	221
8.8.1	Nachweis durch Streulicht.....	221
8.8.2	Einschleusung fluoreszierenden Materials in die mizellare Transportfracht.....	222
8.9	Triebkräfte zur Mizellbildung und -beladung.....	230
8.10	Vorhersage der Spaltbarkeit disperser Stoffsysteme.....	234
9.	Zusammenfassung und Ausblick	237
I.	Quellen.....	241
II.	Anhang.....	267
II.I	: Kap. 2.5 Fluidodynamik der Ölphase in Gegenwart von verdichteten Gasen.....	267
II.II	: Kap. 4.2 a) Satz von Schwarz.....	269
	b) Erweiterung der Fundamentalgleichungen homogener, einphasiger Systeme auf Emulsionen.....	269
	c) Herleitung der Gibbs'schen Adsorptionsisothermen	270
	d) Herleitung der Einflüsse auf die Grenzflächenspannung.....	271
II.III	: Kap. 5.2.2 Hochdrucksichtzelle.....	271
II.IV	: Kap. 5.2.3 Auswertung quantitativer Phasengleichgewichte nach der statisch - analytischen Methode.....	272
II.V	: Kap. 5.3.1 Messmethode der Hochdruck-Dichtemessanlage.....	272
II.VI	: Kap. 5.3.2 Kalibriersubstanzen für die Dichte- und Grenzflächenspannungsmessung.....	273
	(5.4.4) a) n-Heptan; b) n-Nonan; c) Stearinsäure	
	d) Kohlendioxid	
II.VII	: Kap. 5.4.3 Auswertung der Tropfenaufnahmen.....	275

II.IIX	: Kap. 5.6.3	Mie - Auswerteverfahren der Beugungsmuster von Laserdiffraktometrie-Messungen.....	278
II.IX	: Kap. 7.3 Kap. 8.5.1	Dichte und Viskosität des Mineralöls BP 400N [®]	279
II.X	: Kap. 8.5.1	Diffusionskoeffizienten von Kohlenwasserstoffen in Wasser.....	279
II.XI	: Kap. 8.5.1	Diffusionskoeffizienten von Kohlenwasserstoffen in Kohlenwasserstoffen.....	279
II.XII	:	Bestimmung tensidbedingter Stoffübergangswiderstände.....	280
II.XIII	:	Aufnahmen der Pilotanlage.....	283
II.XIV	:	Fehlerbetrachtungen.....	285
		a) Löslichkeitsmessungen nach der statisch-analytischen Methode	
		b) Dichtemessungen mittels Hochdruck-Biegeschwinger-Messanlage	
		c) Grenzflächenspannungsmessungen mittels „pendant drop“-Methode	
		d) Viskositätsmessungen mittels Rheometer im koaxialen Doppelspalt-Prinzip	
II.XV	: Kap. 8.8.2	Anfertigung einer Stocklösung.....	288

Nomenklatur

Symbol	SI-Einheit	Bedeutung
lateinisch:		
A	m ²	Grenzfläche
A	-	Gerätekonstante des Dichte-Biegeschwingers
A	m ² /Molekül	Platzbedarf
a	-	Aktivität in der Volumenphase
a	m ²	Fläche der hydrophilen Tensid-Kopfgruppe
a	-	Skalierungsfaktor
a	-	Aktivität
a	Nm ⁴ /mol ² K	Parameter für Anziehung in Van der Waals-Gleichung
B	-	Gerätekonstante des Dichte-Biegeschwingers
B	-	Formparameter von Tropfenprofilen
b	m ³ /mol K	Parameter für Abstoßung in Van der Waals-Gleichung
c	kmol/l	Konzentration
D _{AB}	m ² /s	binärer Diffusionskoeffizient
d	m	Durchmesser
d _A	m	Abstand zwischen dispersen Tropfen
d(0,1)	m	Tropfengröße
d(0,5)	m	mittlere Tropfengröße
d(0,9)	m	Tropfengröße
E	J	Energie
e	C	Elementarladung (1,602*10 ⁻¹⁹ C)
F	-	Anzahl der Freiheitsgrade
F	J/kg	Helmholtz-Energie (= Freie Energie)
f	-	Fugazität
G	J/kg	Gibbs Energie (= Freie Enthalpie)
g	m/s ²	Erdbeschleunigung
H	J/kg	Enthalpie
H	J/kmol	molare Solvatationsenthalpie
HK	-	Hamaker-Konstante
k	-	Anzahl, Koeffizient
k	J/K	Boltzmann-Konstante (1,381*10 ⁻²³ J/K)
l	m	Länge des hydrophoben Tensid-Anteils
M	kg	Masse
\dot{M}	kg/s	Massenstrom
\tilde{M}	kg/kmol	Molekulargewicht
N	-	Anzahl intensiver Variablen
N _A	mol ⁻¹	Avogadrozahl (6,022*10 ²³ 1/mol)
n	mol	molare Stoffmenge
n	-	Konstante
p	-	Packungsparameter eines Tensids
p	Pa	Druck
R	J/kmol K	allgemeine Gaskonstante
r	m	Tropfenradius
S	J/K	Entropie
S	J/kmol K	molare Solvatationsentropie
s	rad	Bogenmaß
T	K	absolute Temperatur
t	s	Zeit

Symbol	SI-Einheit	Bedeutung
U	J/kg	Innere Energie
V	m ³	Volumen
v	m/s	Tropfengeschwindigkeit
v	m ³	Volumen des hydrophoben Tensid-Anteils
Vol	m ³	Tropfenvolumen
w	Gew.-%	massebezogene Gemischzusammensetzung
X	-	Koordinatenachse
X	mol-%	Mol-Fraktion
x	m	Abstandsvariable
x	-	Molenbruch
y	-	Molenbruch
Z	-	Koordinatenachse
z	-	Anzahl der Elementarladungen
z	m	Abstandsvariable
z	-	Valenz der Ionen
griechisch:		
α	%	Phasenanteile
α	-	Massenverhältnis Öl/Wasser
β	%	Phasenanteile
$\beta(t)$	m/s	zeitlich abhängiger Stoffübergangskoeffizient
ε	rad	Winkel
ε_0	As/Vm	elektrische Feldkonstante ($8,854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm)
ε_r	-	Dielektrizitätskonstante
Φ	-	Phasenanzahl
Γ	mol/m ²	Grenzflächenkonzentration
$\dot{\gamma}$	1/s	Schergeschwindigkeit
γ	-	Aktivitätskoeffizient
κ	1/m	reziproke Debye-Hückel-Länge
η	Ns/m ²	dynamische Viskosität
φ	-	Fugazitätskoeffizient
λ	nm	Wellenlänge des Lichts
μ	J/kmol	chemisches Potential
π	-	Anzahl an Bedingungen
π	1	Kreiszahl Pi
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	N/m	Grenzflächenspannung zwischen zwei fluiden Phasen
τ	s	Periodendauer des Dichtebiegeschwingers
τ	s	Zeit, Verweilzeit
τ	N/m ²	Schubspannung
ψ	V	Potential der Doppelschicht, Oberflächenpotential
ζ	V	Zeta-Potential
ν	m ² /s	kinematische Viskosität

Indices	SI-Einheit	Bedeutung
<u>tiefgestellt:</u>		
lateinisch:		
A	-	Anziehung, van der Waals
Apex	-	Scheitelpunkt des Tropfenprofils
B	-	Betriebsbedingungen
DS	-	Doppelschicht
ex	-	ausserhalb
F	-	kontinuierliche Phase
G	-	Grenzfläche
ges	-	gesamt
GGW	-	Gleichgewichtsbedingung
HC	-	Hydrocarbon
hp	-	hydrophil
i	-	Komponente i
in	-	innerhalb
j	-	Komponente j
k	-	Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoff
K1	-	Kalibrierflüssigkeit Wasser
K2	-	Kalibrierflüssigkeit Heptan
krit	-	kritisch
KW	-	Kohlenwasserstoff
l	-	lower
lp	-	lipophil
m	-	Zahl der Ethoxygruppen E: C ₂ H ₄ O
max.	-	Maximum
MF	-	Messfluid
Mizelle	-	gelöste Substanz in der Mizelle
n	-	Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylkette
N	-	Normbedingungen
Ö	-	Öl
Q	-	Querschnitt
R	-	Abstoßung, elektrostatisch
r ₁ ,r ₂	m	Hauptkrümmungsradien der Phasengrenze
Sed	-	Sedimentation
T	-	Tensidmolekül
t	-	thermisch
T-HC	-	Tensidmoleküle in der Ölphase
total	-	gesamte Ionenkonzentration
Tr	-	Tropfen, disperse Phase
T-W	-	Tensidmoleküle in der Wasserphase
u	-	upper
W	-	Wasser
WM	-	gelöste Substanz in wässriger Matrixphase
0	-	reine, tensidunbelastete Komponenten
0	-	Bezugspunkt
0	-	Startpunkt
∞	-	Tensidsättigung der Tropfenoberfläche
∞	-	Versuchsende nach langer Versuchsdauer

Indices	SI-Einheit	Bedeutung
griechisch:		
α	-	obere, kritische Entmischung
β	-	untere, kritische Entmischung
δ	V	Stern-Potential
I,II,.....	-	Phasenbezeichnungen
hochgestellt:		
0	-	Standardbedingung, Bezugsbedingung
I	-	Phase

Abkürzung	SI-Einheit	Bedeutung
AltöIV	-	Altöl-Verordnung
APG	-	Alkylpolyglucosid
API	-	American Petroleum Institute
ATF	-	Aggregat-Transport-Faktor
BAFA	-	Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle
BaP	-	Benzo(a)pyren – analytisch wichtigster Vertreter der PCA
BAT	µg/l	Biologischer Arbeitstoleranzwert
BImSchV	-	Bundes-Immissions-Schutz-Verordnung
BMF	-	Bundesministerium der Finanzen
BTXE-Aromaten	-	Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol
C ₂ H ₆	-	Ethan
C ₃ H ₈	-	Propan
Ca ²⁺	-	Calciumionen
CaCl ₂	-	Calciumchlorid
CiEj	-	Fettalkoholethoxylat mit i: Anzahl der C-Atome, j: Anzahl Ethylenoxid-Einheiten
CiGj	-	Alkylpolyglucoside mit i: Anzahl der C-Atome, j: Anzahl Glucose-Einheiten
CMC	mol/l	kritische Mizellenkonzentration
CO ₂	-	Kohlendioxid
CPF	-	Concentrated Powder Form
CSB	mg/l	chemischer Sauerstoffbedarf
CST	K	kritische Entmischungstemperatur
DGMK	-	Deutsche wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle
DLVO-Theorie	-	Theoretische Beschreibung der Stabilität kolloidaler Systeme nach Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
DMSO	-	Dimethylsulfoxid
E	-	Energie
EDTA	-	Ethylendiamintetraessigsäure
EO	-	Ethylenoxid-Einheiten
EP-Eigenschaften	-	Extreme pressure - Eigenschaften
EWG	-	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft

Abkürzung	SI-Einheit	Bedeutung
F	-	koalesziertes Fett
FAEO	-	Fettalkoholethoxylat
FK	-	Fettkugel
Gew.	-	Gewicht
H ⁺	-	Wasserstoffionen
H ₂	-	Wasserstoff
HC	-	Hydrocarbon
HCl	-	Chlorwasserstoff
H ₂ CO ₃	-	Kohlensäure
HD-Additive	-	Heavy duty - Additive
hex.	-	hexagonal
HLB	-	hydrophilic-lipophilic-balance
H ₂ O	-	Wasser
HPLC	-	High Performance Liquid Chromatography
H ₂ S	-	Schwefelwasserstoff
H ₂ SO ₄	-	Schwefelsäure
IARC	-	International agency for research on cancer
IP 346	-	Polycyclic aromatics in unused lubricating base oils and asphaltene free petroleum fractions – Dimethylsulphoxide extraction refractive index method – 1992 (Britische Norm; IP: Institute of Petroleum)
K	N	Kraft
K,a	m	äußerer Kapillardurchmesser
KP	-	kritischer Punkt
KSE	-	Kühlschmieremulsion
KSS	-	Kühlschmierstoff
kub.	-	kubisch
l	-	flüssig
L	-	Luftblase
La	-	Lamelle
lam.	-	lamellar
LCT	K	Lower critical temperature
LHKW	-	leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
LLE	-	Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte
MF	-	Messfluid
N ₂	-	Stickstoff
NaCl	-	Natriumchlorid
Na ₂ HPO ₄	-	Natriumhydrogenphosphat
NaOH	-	Natronlauge
Na ₂ SO ₄	-	Natriumsulfat
NH ₃	-	Ammoniak
Ni/Mo	-	Nickel / Molybdän
NLES	-	Natriumlaurylethersulfat
NO _x	-	Stickoxide
O ₂	-	Sauerstoff
OKMP	-	oberer kritischer Entmischungs-Punkt
Ö/W	-	Öl in Wasser - Emulsion
P	-	Protein
PCA / PAK	-	Polycyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	-	Polychlorierte Biphenyle

Abkürzung	SI-Einheit	Bedeutung
PCDF	-	Polychlorierte Dibenzofurane
PCDD	-	Polychlorierte Dibenzodioxine
PCP	-	Pentachlorphenol
PGSS	-	Particles from Gas Saturated Solutions
PIT	K	Phaseninversionstemperatur
Pos.	-	Position
Pt	-	Platin
R	-	Rest
REM	-	Rasterelektronenmikroskop
RI	-	Brechungsindex, Refraktionsindex
rpm	min ⁻¹	revolutions per minute, Umdrehungen pro Minute
s	-	solid
SAV	-	Sonderabfallverbrennung
SO ₂	-	Schwefeldioxid
T _K ^O	K	obere kritische Entmischungstemperatur
TP	-	Tripelpunkt
TRGS	-	Technische Regeln für Gefahrstoffe
T _K ^U	K	untere kritische Entmischungstemperatur
UCT	K	Upper critical temperature
UKMP	-	unterer kritischer Entmischungs-Punkt
v	-	gasförmig
VI	-	Viskositätsindex
Vol.	m ³	Volumen
VT-Abhängigkeit-		Viskositäts - Temperatur - Abhängigkeit
V _X	-	Ventil Nr. X
W/Ö	-	Wasser in Öl - Emulsion
WT-Öle	-	Wärmeträgeröle
Z	-	Zusammensetzung

Kennzahl	Einheit	Bezeichnung
-----------------	----------------	--------------------

Re	1	Reynoldszahl
----	---	--------------

Operator	Bezeichnung
-----------------	--------------------

Δ	Differenz
d	Differentialoperator

Einleitung

Die Aufbereitung und Entsorgung von tensidstabilisierten Öl-/Wasser-Gemischen ist unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten bisher nicht befriedigend gelöst. Die anfallenden Mengen von oft giftigen und umweltgefährdenden Abfallstoffen, insbesondere Gebrauchtemulsionen, sollen in dieser Arbeit durch ein neuartiges Aufbereitungsverfahren möglichst vollständig in Öl- und Wasserphasen aufgetrennt (gespalten) werden. Dabei liegt besondere Beachtung auf der Qualität der Spaltphasen, um möglichst ohne Chemikalienzugabe eine stoffliche Aufarbeitung der Ölphase zu ermöglichen. Durch die Rückgewinnung wiederverwertbarer Kohlenwasserstoffe sollen diese als hochwertige Sekundärrohstoffe für den industriellen Mineralölbedarf wieder verwendbar werden. Die Wasserphase hat die Einleitbedingungen ins Abwassersystem zu erfüllen.

In vielen Fertigungsprozessen der Metallbearbeitung findet der Einsatz von Kühlschmierstoffen (KSS) zum Kühlen, Schmieren und Späneabtransport breite Anwendung. Die mit Wasser mischbaren KSS sind stabile wässrige Dispersionen von Ölen und Zusätzen. Die überwiegend in der metallverarbeitenden Industrie eingesetzten KSS bestehen zu ca. 80 % aus Wasser, die Ölphase macht in der Dispersion nur etwa 5-20 % aus. Die Ölanteile sind mit Additiven versetzte Ölgemische.

Die KSS haben nur eine begrenzte Einsatzdauer. Ihre Verwendung, deren Reinigung sowie der Ersatz von Verlustmengen an KSS haben an den Fertigungskosten metallischer Werkstücke einen Anteil von bis zu 20 %. Kühlschmieremulsionen degradieren während ihrer Einsatzdauer vor allem durch die Anreicherung an flüssigen und festen, gebrauchsbedingten Schmutz- und Fremdstoffen und durch Verdunstung. Die zunehmenden Gehalte an Oxidations- und Abbauprodukten, Kraftstoffen, Russpartikeln und Sedimenten sind Alterungserscheinungen gebrauchter KSS-Dispersionen. Aufgrund zunehmender Viskosität verlieren Kühlschmieremulsionen ihre Kühl- und Schmiereigenschaften und führen zu erhöhtem Ausschuss an Werkstücken und Werkzeugen bis hin zu Produktionsstörungen. Die mit dem Gebrauch zunehmende Degradation macht die Reinigung oder den Austausch der KSS erforderlich. KSS sind als problematische Umweltchemikalien bekannt und stellen ein Gefährdungspotential für Wasser, Boden und Luft dar. Wegen der Kosten für die Fremdentorgung von Altemulsionen besteht seitens der Industrie grosses Interesse an neuen Aufbereitungsverfahren mit dem Ziel einer Standzeitverlängerung der KSS-Emulsionen. Zudem lassen sich schon am Ort des Anfalls von Altemulsionen die zu entsorgenden Öl-/Wasser-Gemischmengen durch eine Phasenspaltung erheblich reduzieren.

Aus den wassermischbaren Kühlschmierstoffkonzentraten gehen durch den hohen Verdünnungsgrad mit Wasser jährlich in Deutschland ca. 1 Mio. t Gebrauchtemulsionen hervor. Das erhebliche Aufkommen an kostenintensiven und umweltproblematischen Abfall-Dispersionen erhöht sich um die Mengen gealterter Dispersionen aus Entfettungsbädern, Öl-/Wasser-Abscheidern und weiteren industriellen Emittenten. Dazu kommen ca. 1,3 Mio. t wasser- und feststoffenthaltende Ölschlämme, Härteöl-Emulsionen, Ultrafiltrationsretentate und Bilgenwässer, die zum Teil noch durch den Einsatz von Waschtensiden zu unerwünschten stabilen Emulsionen mit den Ölrückständen führen. Letztlich sind auch alle Rohöle bei der Förderung Öl-/Wasser-Emulsionen. Neben den Volumenphasen Öl und Wasser bilden sich durch eine große Anzahl an Additiven wie grenzflächenaktiven Emulgatoren (Tensiden), Antischaummittel, Korrosionsinhibitoren und Mikrobiozide aus Emulsionen (Dispersionen) komplexe Multikomponentensysteme, die weitere Beladungen an Schmutz- und Feststoffen sowie Abbauprodukten der Einzelkomponenten aufweisen können.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Herkunft, die Aufkommen und die Zusammensetzungen von Altemulsionen sowie die Degradationsmechanismen betrachtet. Anschließend erfolgt eine ökologische sowie ökonomische Bewertung der traditionellen Aufbereitungsverfahren unter Einbeziehung abfallrechtlicher Entsorgungsanforderungen.

In der Praxis hat sich gezeigt, dass mit den traditionellen und vor allem den einstufig betriebenen Emulsionsspaltverfahren die gesetzlich vorgegebenen Anforderungen an die abwasserrelevanten Stoffe in der Spaltwasserphase oft nicht erfüllt werden können. Zusätzlich erschweren die Forderungen der Anwender und die Bemühungen der Hersteller, disperse Systeme möglichst langlebig und stabil zu gestalten, die Phasenseparierung und Aufbereitung. Einige Verfahrenskonzepte scheiden für die Spaltung der sehr stabilen Emulsionen der Metallbearbeitung aus. Traditionelle Aufbereitungsverfahren sind oft entweder aufgrund ihres hohen Energiebedarfs, unvollständiger und zu langsamer Emulsionsspaltung oder Chemikalienzugabe nachteilig oder nicht anwendbar.

Die Prozessidee einer Emulsionsspaltung durch Zugabe verdichteter Gase wird für die Phasenseparierung von durch Tenside stabilisierten dispersen Multikomponentensystemen untersucht.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines neuartigen Spaltverfahrens zur effektiven, umweltschonenden und nachhaltigen Aufarbeitung von Öl-/ Wasser-Gemischen. Ein geschlossener Recyclingkreislauf soll die bislang als Abfall betrachteten Emulsionen nach ihrem Gebrauch in einem nebenproduktarmen und energiesparenden Verfahren wieder in den Produktionskreislauf eingliedern und als Wertstoff nutzbar machen. Damit soll die Dispersionsentsorgung zukünftig weniger durch Beseitigung des Altemulsionsaufkommens sondern vielmehr durch deren stoffliche Verwertung erfolgen. Diese Zielstellung orientiert sich an den Grundsätzen des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes [KrW-/AbfG].

Das Aufbereitungskonzept folgt dem erfolgreichen Einsatz verdichteter bzw. überkritischer Gase zur Wiedergewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Altölen in vorangegangenen Untersuchungen [Alex 2009]. Altöle sind Kontaminationen enthaltende, mit Additiven versehene Kohlenwasserstoffe, deren Gehalt an Wasser meist gering bis vernachlässigbar ist. Diese Gebrauchtöle stellen mit einem vergleichbaren Abfallaufkommen wie die Emulsionen ebenfalls eine grosse Herausforderung an ein ökonomisch und ökologisch sinnvolles Aufbereitungsverfahren dar. Überkritische Fluide verfügen über gasähnliche Transporteigenschaften wie niedrige Viskosität und hohe Diffusionskoeffizienten und sind somit für die Anwendung als Extraktionsmittel in Hochdruckprozessen attraktiv. Durch die extraktive Behandlung gealterter und kontaminierter Altöle mit überkritischem Propan gelingt es, das Multikomponentengemisch in eine wertstoffreiche Extraktphase mit hohem stofflichem Nutzungspotential und eine konzentrierte Schmutzphase zu überführen. Die so wiedergewonnenen Kohlenwasserstoffe aus Altölen zeichnen sich durch einen hohen Abreinigungsgrad an Kontaminationen aus und lassen sich ohne weitere Aufbereitung als Brennstoff in BHKW-Anlagen energetisch verwerten. Zudem hat sich gezeigt, dass die Qualität des Extraktes eine weitere Aufbereitung zu hochwertigen Grundölen gestattet. Durch Nachadditivierung können daraus wieder hochwertige Schmierstoffe entstehen. Im Vergleich verschiedener untersuchter Extraktionsmittel (Ethan, Propan, Kohlendioxid) scheint Propan durch die geringen Beschaffungskosten und die erforderlichen niedrigen Druck- und Temperaturparameter für die Altölaufbereitung am geeignetsten zu sein. In der extraktiven Altölaufbereitung kann das Propan nahezu verlustfrei wiedergewonnen und im Kreislauf erneut der Extraktion zugeführt werden.

In der Aufbereitungsproblematik der vorliegenden Arbeit ist das lipophile (Öl-)Gemisch um die Komponenten, Wasser und Tenside, erweitert. Dieses pseudoternäre Gemisch liegt tensid-

stabilisiert als Dreiphasendispersion aus Öl-, Wasser- und Grenzflächenphase vor, die realen industriellen Abfall-Emulsionen enthalten oft zusätzlich noch eine Feststofffraktion.

Dabei soll geklärt werden, ob das extraktive Aufbereitungsverfahren für wasserfreie Altöle sich auf tensidstabilisierte Multikomponenten-Dreiphasensysteme erweitern lässt. Kernfrage der Arbeit ist somit, ob sich das durch die Zugabe eines Schleppmittels, z.B. verdichteten Propan, pseudoquaternäre Stoffsystem in eine möglichst wasserfreie, stofflich verwertbare Spaltölphase und eine ölfreie Wasserphase trennen lässt.

Vorversuche an in der Industrie typischerweise anfallenden Altemulsionen haben gezeigt, dass die Phasenseparierung an tensidstabilisierten Multikomponentensystemen durch die Zugabe verdichteter Gase zwar möglich ist, jedoch eine erfolgreiche Spaltung in komplexer Weise von weiteren Systemmerkmalen abhängt. Die Anwesenheit grenzflächenaktiver Substanzen bzw. ihr Grenzflächenverhalten unter thermischer Belastung und der Zugabe verdichteten Propan scheinen dabei maßgeblichen Einfluss auf den Erfolg oder Misserfolg einer vollständigen Phasenseparierung auszuüben. Der größte Teil vorliegender Arbeit beschäftigt sich mit den Tensidwirkungen der vielfältigen grenzflächenaktiven Substanzen. Vor allem sind die Grenzflächeneffekte von Interesse, die unter den erforderlichen Prozessparametern eine Auftrennung der dispersen Stoffsysteme ermöglichen bzw. verhindern. Insbesondere Wechselwirkungen der auf den dispersen Tröpfchengrenzflächen adsorbierten amphiphilen Substanzen mit den beiden Volumenphasen scheinen den Spaltvorgang zu beeinflussen und rücken in den Fokus der Untersuchungen. Daher wird zunächst das Grenzflächenverhalten der Tenside unter veränderlichen Temperatur- und Druckbedingungen grundlegend untersucht, um erforderliche Stoffsystemvoraussetzungen hinsichtlich einer erfolgreichen Phasenseparierung definieren zu können.

Das neuartige Spaltverfahren soll an verschiedenen technischen und natürlichen Emulsionen erprobt werden. Grundlagenuntersuchungen an diesen realen Abfall-Emulsionen gestalten sich durch die unbekannt Zusammensetzung als schwierig. Deshalb ist zunächst die Untersuchung von Modellemulsionen mit bekannten Eigenschaften und Komponenten vorgesehen, die durch verschiedenartige Tenside stabilisiert werden. Aus einer zunächst theoretischen Abwägung möglicher Einflussfaktoren und Systemvoraussetzungen für eine erfolgreiche Spaltung wird eine Strategie für systematische Untersuchungen abgeleitet. Die Hauptschwierigkeit wird darin bestehen, das komplexe Phasenverhalten pseudoquaternärer Stoffsysteme aus dem Pseudo-Reinstoff Öl, Wasser, Tensid und Propan, zuzüglich Partikel fracht und Grenzflächenphasen, vereinfacht an Modell-Teilsystemen zu untersuchen. Die Erkenntnisse aus den Untersuchungen der Teilstoffsysteme sollen zur Beschreibung des Gesamtphasenverhaltens disperser Systeme herangezogen werden.

Das komplexe Phasenverhalten der Multikomponenten- und Multiphasensysteme soll auf pseudobinäre und pseudoternäre Stoffsysteme zurückgeführt werden. Insbesondere erfolgt die Untersuchung des Verhaltens der einzelnen Emulsionskomponenten in Gegenwart verdichteten Propan. Ausgehend von diesen Grundlagenuntersuchungen der Teilsysteme wird das Gesamtphasenverhalten der Dispersion sowie dessen Veränderung unter Spaltbedingungen erforscht. Die physikalische Erklärung des neuartigen Spaltmechanismus sowie die Ableitung notwendigerweise für eine Phasenseparierung benötigte Tensid- und Systemeigenschaften sollen erarbeitet werden. Diese könnten sowohl Vorhersagen über die Spaltbarkeit und das Phasenverhalten eines dispersen Multistoffsystems ermöglichen als auch Abschätzungen hinsichtlich der für die Emulsionsspaltung erforderlichen Parameter Temperatur und Druck zulassen. Eventuell erlauben diese Erkenntnisse bereits bei der Emulsionsherstellung durch eine geeignete Emulsionszusammensetzung das spätere Recycling und die Aufbereitung disperser Multikomponenten- und Multiphasensysteme zu erleichtern.

1. Aufkommen Kühlschmierstoffe (KSS) und Alt-Emulsionen

In diesem Kapitel werden die Mengen anfallender Alt-Emulsionen sowie deren bislang kostenintensive Aufarbeitung beschrieben. Dazu werden die Alterungs- und Degradationsprozesse von Emulsionen näher betrachtet.

Viele Operationen der Metallbearbeitung sind ohne den Einsatz von wassergemischten Kühlschmierstoffen nicht wirtschaftlich durchzuführen. Nach dem Einzug von Kühlschmierstoffen in die Fertigungsprozesse der Metallbearbeitung (seit ca. 80 Jahren) lassen sich deutliche Reduzierungen der Anlagenstillstandszeiten sowie der Produktionsausfälle feststellen. Nach Veröffentlichungen von [Neum 1980], [Diek 1988] und [VDI 1995] zählen zu den Aufgaben der Kühlschmierung hauptsächlich:

- Verminderung der Reibung zwischen Werkstück, Werkzeug und Spänen
- Abführen der entstehenden Wärme
- Abtransport der Späne und des Abriebs

Gemäß der DIN 51 385 gilt bei Kühlschmierstoffen (KSS) als grundsätzliches Unterscheidungskriterium deren Wassermischbarkeit. Nach der Norm lässt sich folgende Einteilung vornehmen:

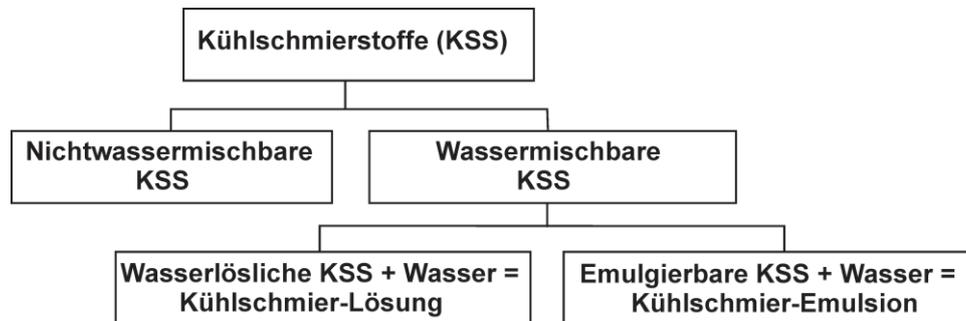


Abb. 1.01: Einteilung der KSS nach der [DIN 51 385]

Der Kostenanteil der Kühlschmierstoff (KSS)- Versorgung kann gemäß Abbildung 1.02 an den Gesamtherstellkosten von Produkten der mechanischen Fertigung nach [Kloc 1998] und [Falk 1996] bis zu 17% betragen. Darin enthalten sind die Anschaffungskosten, die Personalkosten sowie Reinigungs- und Schutzmaßnahmen.

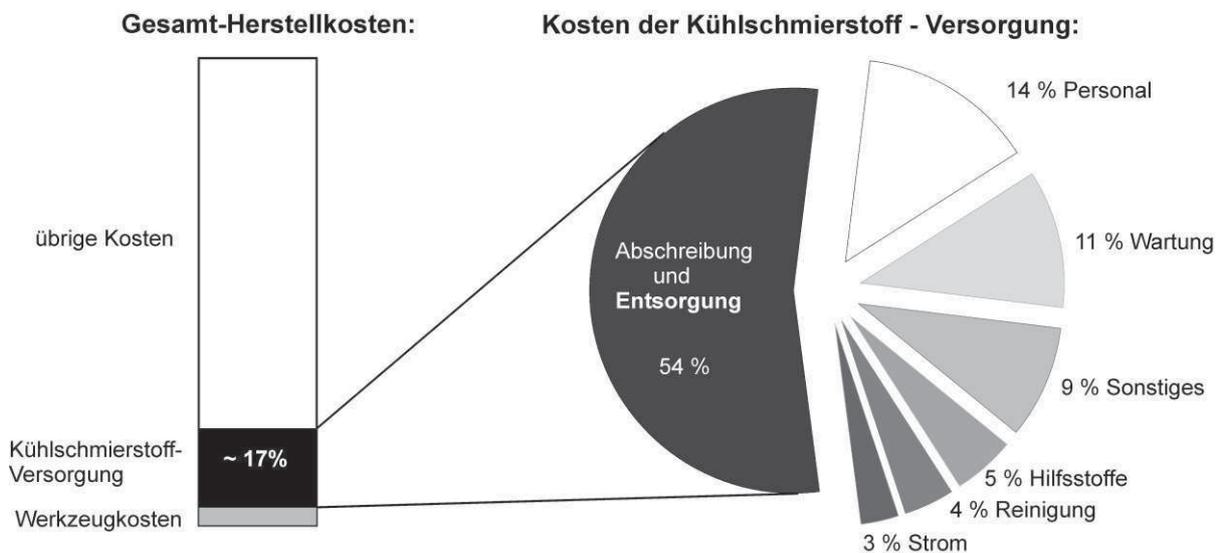


Abb. 1.02: Gesamte und anteilige Kosten beim KSS-Einsatz am Beispiel einer Zylinderkopf- und Nockenwellenfertigung

Dazu kommen die Kosten für den Ersatz ausgeschleppter Substanz, die auf den Oberflächen von metallischen Werkstücken verbleibend der Kühlschmierversorgung verloren gehen sowie die Zugabe von Additiven. Der größte Anteil der Kühlschmierstoffkosten wird durch dessen Entsorgung verursacht und kann oben genannten Veröffentlichungen zufolge 10% der Herstellkosten ausmachen.

Der Reinigung von im Betrieb befindlichen KSS sowie der Minimierung anfallender Gebrauchtemulsionen kommt somit aus Kostengründen eine besondere Bedeutung zu. Seitens der Industrie besteht ein großes Interesse an ökonomischen Emulsionsspaltverfahren.

Gemäß des Bundesamtes für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle BAFA lassen sich die Kühlschmiermittel gemeinsam mit Härteölen und Korrosionsschutzmitteln in der Produktkategorie „Metallbearbeitungsöle“ zusammenfassen. Die Substanzen entsprechen damit überwiegend den in dieser Arbeit untersuchten Industrieemulsionen aus Härtereien, Entlängsbädern und Ultrafiltrationsretentaten. Gemäß [UBA 2005] gehören zu den Metallbearbeitungsölen:

- Härteöle (einschließlich Öle zur Wärmebehandlung und Anlassöle)

Härteöle sind Mineralölemulsionen, die bei der Stahlhärtung eingesetzt werden und mit Wasser einfach entfernbar sein müssen. Nach [Reng 1978] haben sich als Emulgatoren Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoether bewährt.

- wassermischbare Metallbearbeitungsöle (Bohr-, Schleif-, Walz- und Ziehöle)
- nicht wassermischbare Metallbearbeitungsöle (Funkenerosionsöle, Honöle, Schleif-, Schneid-, Stanz-, Walz- und Ziehöle)
- Korrosionsschutzmittel

Metallen werden durch die an die Bearbeitung anschließende Härtung gewünschte Eigenschaften verliehen. Abschrecken, d.h. plötzliches Abkühlen der Werkstücke führt zu einem erhöhten Martensit - Anteil, wenn durch Eintauchen des metallischen Werkstückes in ein Abschreckmittel in definierter Weise Wärme entzogen wird. Dabei bestimmt das Abkühlmedium die Geschwindigkeit des Kühlvorganges und somit die Eigenschaften des Werkstoffes. Mineralöle zählen zu den mild wirkenden Abkühlmitteln und eignen sich zum Härten und Anlassen. Wasser wirkt schroff abschreckend, besitzt jedoch eine starke Neigung zur Bildung von Dampf-Filmen, so dass es zur Weichfleckigkeit und zum Verziehen der Werkstücke kommen kann. Gerade beim Flamm- und Induktionshärten ist die Brandgefahr durch Verspritzen der Härteflüssigkeit aus Mineralölen sehr groß, deshalb werden üblicherweise Öl/Wasser-Emulsionen verwendet. Die Abkühl-Charakteristik kann dabei über den Öl-Anteil eingestellt werden [Over 1974], [Kopi 1960].

Mit den als Korrosionsschutzmittel benannten Emulsionen auf Mineralöl-Basis werden Metallgegenstände bei der Lagerung oder in der Anwendung zur Verhinderung von Korrosion behandelt. Die Emulsionen müssen so wasserlöslich sein, dass sie vor dem nächsten Arbeitsgang, beispielsweise der Lackierung, problemlos abgewaschen werden können. [Stach 1981] zufolge haben sich Alkylsulfonate, organische Phosphorsäureverbindungen und quartäre Amidoaminverbindungen bewährt.

In die Kategorie der wassermischbaren Stoffsysteme gehören auch die Entfettungslösungen, die die verwendeten Fette und Öle beim Bearbeiten der metallischen Werkstücke vor dem Lackieren oder Galvanisieren von der Oberfläche entfernen. Nach [Seif 1995] haben wässrige Entfettungslösungen wegen der besseren Umweltverträglichkeit zunehmend organische Reiniger (z.B. Perchlorethen oder Trichlorethen) verdrängt. Mit zunehmender Alterung der

Entfettungslösungen reichern sich im 70 - 95°C heißen Bad Öle, Fette, Schleif- und Poliermittel, feste Schmutzstoffe und komplex gebundene Metallionen in Form einer stabilen Öl-/Wasser-Emulsion an. Der Ölgehalt wird mit durchschnittlich 3% angegeben. Nach [Sper 1990] müssen diese Lösungen bei nachlassender Entfettungswirkung ausgetauscht oder regeneriert werden.

Die gealterten und kontaminierten KSS umfassen definitionsgemäß laut Abbildung 1.01 die zwei Hauptgruppen nichtwassermischbare und wassermischbare/wassergemischte Kühlschmierstoffe. Während die nichtwassermischbaren KSS zumeist problemlos der Verwertung (innerbetriebliche Aufbereitung, stoffliche Verwertung zu Basisölen, energetische Verwertung in Zementwerken) zugeführt werden können, sind wassergemischte KSS stabile Verbindungen von Wasser mit Anteilen von Öl und Zusätzen. Deshalb ist vor einer möglichen Verwertung, insbesondere der Ölphase, die Spaltung der Gemische in die Ausgangsbestandteile Öl und Wasser erforderlich (Abbildung 1.03). Die Spaltung von Emulsionen nach einem neuartigen Verfahren ist die zentrale Aufgabenstellung vorliegender Arbeit.

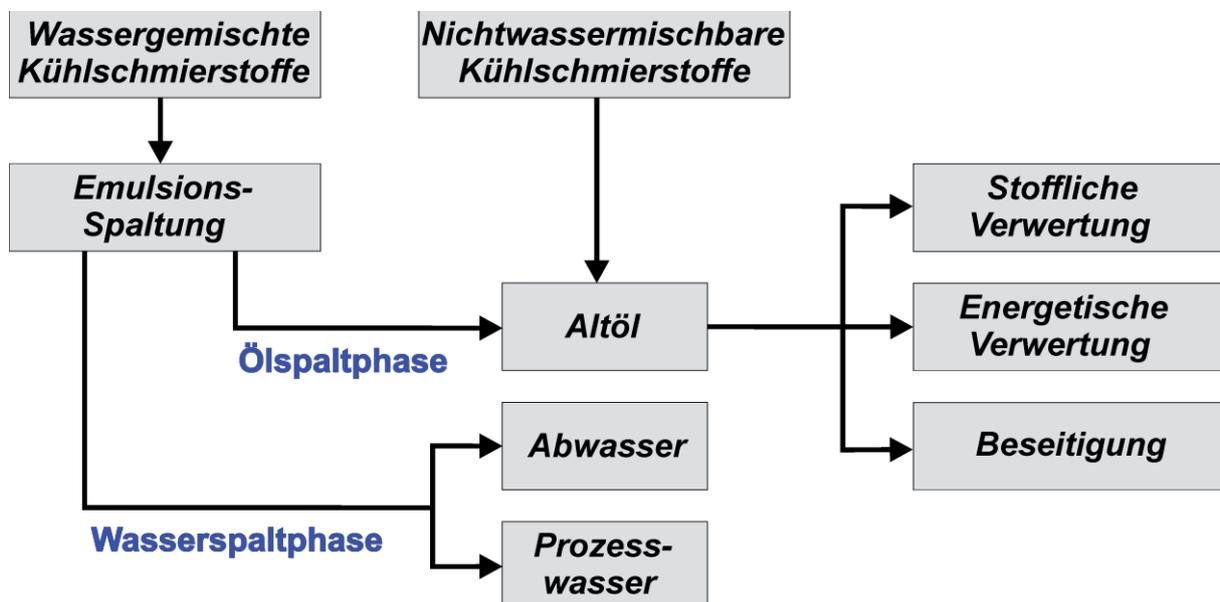


Abb. 1.03: Entsorgungswege gebrauchter Kühlschmierstoffe entsprechend ihrer Eigenschaften

Besondere Beachtung liegt auf der Qualität der Spaltphasen, die möglichst chemikalienfrei eine stoffliche Aufbereitung ermöglichen bzw. die Einleitbedingungen ins Abwasser-Kanal-system erfüllen sollen. Die nichtwassermischbaren Kühlschmierstoffe können direkt der Altölaufbereitung zugeführt werden, wassergemischte Kühlschmierstoffe müssen vorher phasen-separiert werden.

1.1 Inlandsablieferungen an Metallbearbeitungsölen

Während 1997 noch ca. 90000 t Metallbearbeitungsöle in Deutschland eingesetzt wurden, gingen die Inlandsablieferungen an Schmiermitteln in den folgenden 10 Jahren um durchschnittlich 10 % zurück. Erklärungen könnten in der zunehmenden Trockenbearbeitung von Metallwerkstücken und der verstärkten Pflege und Kontrolle während deren Einsatzes zu suchen sein. Aufgrund des großen verursachenden Kostenanteils durch die Kühlschmierstoffe werden viele Bearbeitungsprozesse auf Minder- oder Minimalmengenschmierung umgestellt

und durch geeignete Pflegemaßnahmen die Lebensdauer von Metallbearbeitungsölen und deren Emulsionen heraufzusetzen versucht.

Der Absatz von Metallbearbeitungsölen in der EU betrug 1997 gemäß Daten aus [EURO 1998] ca. 323 300 t, für 1998 gibt [EURO 1999] ca. 335 400 t an.

Die anteilige Zusammensetzung der Produktkategorie Metallbearbeitungsöle lässt sich in die vier Untergruppen „wassermischbare KSS“, „nicht wassermischbare KSS“, „Härteöle“ und „Korrosionsschutzöle“ gliedern. Dabei fällt auf, dass die prozentualen Anteile der vier Untergruppen zueinander ungefähr gleich bleiben.

Die Metallbearbeitungsöle setzen sich zu etwa 10% aus Korrosionsschutzölen und zu 2-3 % aus Härteölen zusammen. Den größten Anteil machen die Kühlschmierstoffe (KSS) aus, die an der Kategorie mit ca. 36-40% „wassermischbaren“ und etwa 49-50% „nicht wassermischbaren“ Hilfsstoffen der Metallbearbeitungsindustrie beteiligt sind [BAFA 2007].

Gebrauchte nicht wassermischbare KSS finden sich in der Bilanz der wasserfreien Altöle wieder.

1.2 Bestandteile anwendungsfertiger Kühlschmierstoffe (KSS)

Der Öl- und Wasseranteil in den Emulsionen ist bei diesen Stoffen unterschiedlich groß und abhängig von der Herkunft des Öl-/Wasser-Gemisches. In Tabelle 1.01 sind typische Prozentgehalte der wichtigsten Inhaltsstoffe in Kühlschmierstoffen aufgeführt, die allerdings als Konzentrate vorliegen und für den Einsatzzweck mit Wasser verdünnt werden.

KSS-Typ	Komponenten	Gehalte [%]
Nichtwassermischbare KSS 100% Anwendungskonzentration	Mineralöle (Basisöle)	85-90
	Synthetische/natürliche Esteröle	5-8
	Hochdruckzusätze (org. Schwefelverbindungen, org. Phosphorverbindungen, chlorierte Paraffine)	5-15
	Anionische Tenside, Antioxidantien, Ölnebelverhinderer	< 4
Klassische, emulgierbare KSS (Mineralölgehalt > 40%) 4-10% Anwendungskonzentration	Mineralöle (Basisöle)	ca. 60
	Emulgatoren	10-20
	Korrosionsinhibitoren	ca. 5
	Lösungsvermittler	ca. 5
	Hochdruckzusätze	0-10
	Biozide	ca. 5
	Wasser	1-2
Emulgierbare KSS mit niedrigem Grundölgehalt (Mineralölgehalt < 40%) 3-10% Anwendungskonzentration	Mineralöle oder synth. Ester (Basisöle)	~ 30
	Emulgatoren (nichtionisch)	10-15
	Friction modifier	5-10
	Korrosionsinhibitoren, bakteriostatisch	20-25
	Lösungsvermittler	etwa 5
	Andere Emulgatoren und Korrosionsinhibitoren	5-25
	Hochdruckzusätze	0-10
	Biozide	2-5
Wasser	0-10	

Tab. 1.01: Typische Prozentgehalte der wichtigsten Inhaltsstoffe in KSS

[UBA 2003]

Neben den Hauptkomponenten enthalten KSS je nach Einsatz Additive sowie Emulgatoren, Korrosionsinhibitoren, Hochdruckzusätze, Biozide, Komplexbildner und Antischaumbildner. Die Konzentrate werden für den Einsatzfall entsprechend verdünnt. 3-10% Anwendungskonzentration bedeutet eine 10-30 fache Verdünnung.

1.3 Zusammensetzung von Alt-Emulsionen

Nach [Vers 2003] entstehen aus den eingesetzten Kühlschmierstoffen Wasser/Öl-Mischungen im Verhältnis 11:1 bis 2:1. Die Zusammensetzung ist abhängig von den Primäraufgaben im Fertigungsprozess, wobei der Ölanteil eine Schmierwirkung und der teilweise hohe Wasseranteil eine gute Kühlleistung erwirken. Wassermischbare KSS vereinen diese positiven Eigenschaften beider Anteile und lassen Emulsionen als gut kühlende, schmierende Hilfsstoffe mit zusätzlich guten Spantransporteigenschaften entstehen. Forderungen seitens der Fertigung bestehen an eine gute Benetz- und Haftbarkeit, an den Korrosionsschutz sowie den Schutz der Schmierstellen vor Schmutz- und Wasserzutritt. Nicht selten ist die Zusammensetzung der KSS ein Kompromiss zwischen technischen Anforderungen und gesundheitlicher Verträglichkeit. Nachfolgende Tabelle enthält zusammengefasst die geschätzten Ölanteile der überwachungsbedürftigen Abfälle:

Bezeichnung	Ölanteil [%]	Zusammensetzung / Wasseranteil [%]
Bohr-, Schneid- und Schleiföle	80	viel Additive, wenig Wasser
Verbrennungsmotoren und Getriebeöle	90	~ 10 % Wasser
Synthetische Kühl- und Schmiermittel	2	
Bohr-, Wasch- und Schleifölemulsionen	5	> 80 % Wasser
Sandfangrückstände	3	1-10 % Öl, 10-30 % Feststoffe, 70-90 % Wasser
Öl- und Benzinabscheiderinhalte	6	
Schlamm aus Öltrennanlagen	5	30-80 % Wasser
Schleifschlamm, ölhaltig	10	50-70 % Abrieb, 5-15 % Öl, 20-40 % Wasser

Tab. 1.02: Auswahl einiger ölhaltiger Abfälle nach Herkunft und Zusammensetzung [UBA 1997]

Die wassergemischten KSS werden hauptsächlich im Maschinenbau und der metallverarbeitenden Industrie eingesetzt und weisen einen Wassergehalt von mehr als 80 % auf; darin beträgt der emulgierte Kohlenwasserstoffanteil etwa 5 - 20 %.

Der Ölanteil unterliegt demnach Schwankungen, liegt jedoch vermehrt zwischen 1-10 %. Dabei lassen sich die Ölanteile als einmulgierte Konzentrate additiver Ölgemische verstehen. Die wassergemischten KSS werden als Entfettungsbäder, Kühl- und Schneidemulsionen und Waschwässer eingesetzt.

Durch den Anteil an Altölen in Emulsionen enthalten die Dispersionen zusätzlich verschiedene alterungsbedingte Störstoffe, die in [Alex 2009] näher betrachtet sind: Oxidations- und Abbauprodukte, Kraftstoffreste, Russpartikel und Sedimente. Des Weiteren finden sich meist durch Unachtsamkeit in die Öl-/ Wasser-Gemische gelangte Substanzen wie Lösemittel, Bremsflüssigkeit, Frostschutzmittel, Kaltreiniger oder Verdüner im dispersen Gemisch.

Schwierigkeiten bereiten jedoch die mengenmäßige Erfassung anfallender Emulsionen sowie der Spaltwasser- und Spaltölphasen. In der Literatur finden sich sehr unterschiedliche Angaben zum Aufkommen gebrauchter Öl-/Wasser-Gemische. Im Anschluss an die Darstellung der auf den Oberflächen der metallischen Werkstücke ausgetragenen Verlustmengen an KSS wird eine Abschätzung der Anfallmengen an Altemulsionen vorgenommen.

Gemäß des Forschungsberichtes [UBA 1997] wurden durch eine Analyse der Fehlmengen gesammelter Metallbearbeitungsöle im Jahre 1993 insgesamt 18 000 t Öle festgestellt, die allein durch Vernebelung, Verdunstung oder Verdampfung in die Umwelt gelangten. Der im Vergleich zu anderen Verwendungszwecken hohe Verlustanteil ist auf die offene Anwendung der Metallbearbeitungsöle zurückzuführen. Im Rahmen einer Untersuchung eines BMFT-Projektes [Luth 1995] konnte aufgrund Vernebelung und Verdampfung ein Verlustprozentsatz zwischen 20 - 50 % ermittelt werden. Ca. 5 000 t/a Mineralöle gingen dem Ölrecyclingkreislauf in metallver- und -bearbeitender Industrie durch Leckagen verloren. Somit ist die Zusammensetzung der KSS stets zu überprüfen, die Ausmagerung der Emulsionen an Ölgehalt zu verhindern und die Konzentration gegebenenfalls anzupassen. Hinzu kommen Ausschleppverluste durch Ölanhaftungen an den bearbeiteten Werkstücken und Metallspänen.

1.4 Degradation von KSS zu Alt-Emulsionen

Zur Erzielung optimaler Fertigungsergebnisse ist der KSS möglichst sauber und gekühlt zum Fertigungsprozess zu befördern. Mitgeführte feste Verunreinigungen können beim Schleifen Riefen hervorrufen, Zuleitungen verstopfen und dadurch eine ungenügende Wärmeabfuhr und Maßungenauigkeiten in der Fertigung verursachen. Die Bedeutung der KSS-Reinigung liegt also nicht nur in der Verbesserung der Oberflächengüte und der Maßgenauigkeit, sondern trägt zur Verringerung der Ausschussquote von Produkten und der Verlängerung der Werkzeugstandzeit bei. Wird der KSS wirksam gereinigt, resultieren durch die längere Gebrauchsfähigkeit geringere Mengen an Altemulsionen.

Emulsionen zeichnen sich durch eine begrenzte Lebensdauer aus. Bereits wenige Tage nach Einsatzbeginn der KSS beginnt die mikrobielle Einwirkung. Die Gebrauchsfähigkeit hängt maßgeblich von der Komposition der KSS hinsichtlich Korrosionsschutzmitteln, Stabilisatoren, Netzmitteln und Seifen ab, zugegebene Bakterizide hemmen das Bakterienwachstum. Wichtig ist die laufende Kontrolle von im Betrieb befindlichen KSS hinsichtlich pH-Wert, Ölgehalt der Emulsion und der Keimzahl. Übliche pH-Werte von KSS-Emulsionen liegen zwischen 8,0 und 9,3. Davon abweichende pH-Werte verschlechtern das Korrosionsschutzvermögen, verringern die Emulsionsstabilität und erhöhen die Gefahr von Hautirritationen. Die zunehmende Anreicherung an Schmutzstoffen sowie das Vorhandensein von Fremdflüssigkeiten, wie beispielsweise Lösungsmittel aus Waschprozessen, macht eine Reinigung oder einen Austausch der KSS erforderlich. Die Veränderung der Basisöle durch thermische Belastung oder katalytisch wirkende Metalle führt zur Bildung korrosiver Bestandteile und klebriger Ablagerungen. Meist gehen Alterungserscheinungen mit Viskositätserhöhungen einher.

Etwa 30 % aller Hauterkrankungen (z.B. Ölakne, Abnutzungsdermatose, Kontaktekzeme) gehen Untersuchungen der metallverarbeitenden Industrie zufolge auf den Umgang mit wassermischbaren KSS zurück [Lang 1994], [Mang 1980], [BAM 1990] [Sonn 1989].

Krebserregendes Potential aus KSS geht auf die Bildung von PAK (polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe) zurück, die sich unter Temperaturbelastung und Sauerstoffmangel als Pyrolyseprodukte aus Mineralölen bilden. Eine nicht ausreichende KSS - Kühlung macht einen Austausch der Fertigungshilfsstoffe unabdingbar. Bei Verwendung aromatischer Basisöle ist eine KSS-Pflege und -Überwachung unbedingt erforderlich. Insbesondere die Bildung von N-Nitrosaminen ist während des Gebrauchs von KSS unbedingt zu vermeiden. Eine Reihe von Nickel-, Cobalt-, Chrom- und Cadmiumverbindungen, die sekundär in den KSS eingetragen werden können, wirken in Tierexperimenten karzinogen [Theis 1994], [Turh 1985].

KSS gelten durch ihr Gefährdungspotential in Wasser, Boden und Luft als problematische Umweltchemikalien. Zur Vermeidung der Gefährdung des Menschen wurde beispielsweise ein Grenzwert für Aerosol- und Dampfkonzentrationen für KSS von 10 mg/m^3 in der TRGS (Technische Regeln für Gefahrstoffe) 900 festgelegt. Die TRGS 611 verankert gesetzlich eine Verwendungsbeschränkung für wassermischbare KSS, in denen N-Nitrosamine auftreten können [TRGS 611].

Aufgabe der kontinuierlichen Überwachung des KSS ist die Ermittlung des Gebrauchszustandes und die Ableitung durchzuführender Korrekturmaßnahmen. Das Abtrennen von festen Verunreinigungen wie Späne, Schlamm, biologische Abbauprodukte und Grafit aus Gusswerkstoffen, die in die Bearbeitungsflüssigkeit eingetragen werden, hat nach [Weid 2002] für die Badstandzeit einen signifikanten Stellenwert. Analog den festen haben auch die flüssigen Verunreinigungen (Fremdöle) insbesondere bei wassergemischten KSS einen direkten Einfluss auf die KSS-Lebensdauer. Fremdöle, wie beispielsweise eingeschleppte Hydraulik-, Gleitbahn- und Korrosionsschutzöle, verändern die Eigenschaften der KSS in negativer Hinsicht. Gründe für die Überwachung und Aufbereitungen sind in der Beibehaltung der Leistungsfähigkeit von KSS, der Gewährleistung der Maßgenauigkeit in der Fertigung aber auch im Gesundheitsschutz der Mitarbeiter und des Umweltschutzes gegeben.

1.5 Aufkommen an ölhaltigen, wässrigen Abfällen

1.5.1 Gebrauchte Kühlschmierstoff (KSS) -Emulsionen

[Vers 2003] beruft sich auf Veröffentlichungen des Bundesamtes für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle (BAFA) und beziffert die gesamte jährlich anfallende Menge an Emulsionen und Öl-/Wasser-Gemischen mit 700 000 t bei einem jährlichen KSS-Verbrauch von 75 000 t. Der Bundesverband Altöl e.V. schätzt im Vortrag von [BVA 2001], dass aus 85 000 t eingesetzter Kühlschmierstoffe pro Jahr etwa 700 000 t Emulsionen hergestellt und zu etwa 400 000 t als Altemulsionen einer Entsorgung zugeführt werden.

Überschlägige Berechnungen nach [Möll 2004] führen zu noch größeren Mengen. Im Jahre 2001 wurden in Deutschland fast 30 000 t wassermischbare KSS eingesetzt. Die Angaben decken sich mit den Zusammensetzungen der Metallbearbeitungsöle im vorigen Kapitel. Gemäß Tabelle 1.01 geht der Autor von einem durchschnittlichen Ölgehalt von etwa 3 % aus. Danach kommt es zu einem Aufkommen an wassermischbaren KSS in der Form von Altemulsionen oder -lösungen von ca. 1 000 000 t. Zusätzlich fallen aus der Kategorie der Korrosionsschutzöle mit einer jährlichen Einsatzmenge von 7000 t weitere gebrauchte disperse Systeme an. Die Verarbeitungsform dieser Öle geschieht in Form von Emulsionen, die somit die oben angegebene Menge noch beträchtlich steigern dürfte.

Insgesamt betrug der Inlandsabsatz an Schmiermitteln in der BRD im Jahre 2005 ca. 1 Mio. t, die sich in die in Abbildung 1.04 dargestellten Sortengruppen einteilen lassen. Die Metallbearbeitungsöle haben am Gesamtschmierstoffverbrauch zwar nur etwa 8,4 % Anteil, jedoch produzieren die wassermischbaren KSS und zum Teil die Härte- und Korrosionsschutzöle durch die Wasserzugabe ein enormes Abfallaufkommen an Öl-/Wasser-Emulsionen.

Die Menge an Emulsionen aus Entfettungsbädern und aus Öl-/Wasser-Abscheidern kommt ebenfalls noch hinzu. Durch Reinigungsarbeiten von Tanks und Rohrleitungen sowie auf Seeschiffen kommt es zur Bildung unbeabsichtigter Dispersionen. Dabei werden häufig Tenside zum Reinigen angewendet, die zu stabilen Emulsionen beitragen können. Gemäß Tabelle 1.02 finden sich in den Dispersionen häufig noch Feststoffe, die Emulsionen zu stabilisieren vermögen. In der Literatur sind diese als „Pickering-Emulsionen“ beschrieben.

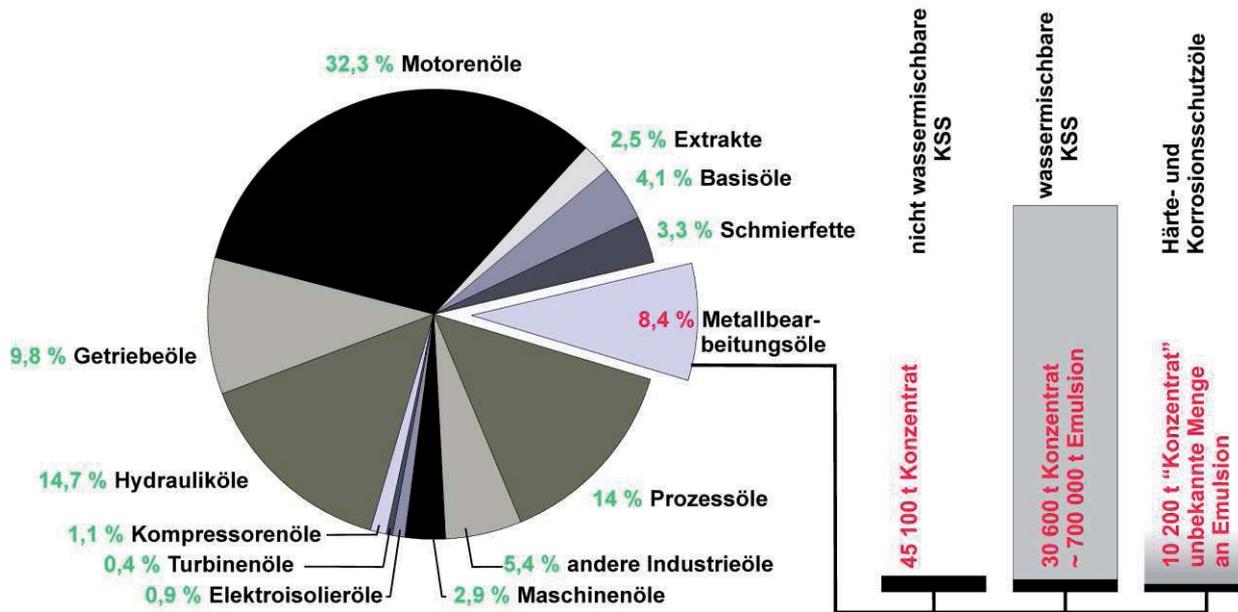


Abb. 1.04: Anteile der Metallbearbeitungsöle am Gesamtschmiermittelverbrauch in Deutschland 2005 und der resultierende Anfall von Altemulsionen

In den Ausführungen des Umweltbundesamtes [UBA 1997] wurde für die Jahre 1992 und 1993 eine ausführliche Basisdatenermittlung hinsichtlich Frischölabsatz, Altölaufkommen, Verlust- und Verbrauchsmengen durchgeführt. Demzufolge beläuft sich die Menge gesammelter Emulsionen und Altölanteile inklusive der Wasserphase auf ca. 617 000 t. Der reine Ölanteil konnte zu 458 600 t ermittelt werden. Bezogen auf die eingesetzte Ölmenge von 812 000 t dieser markierten Ölsorten konnte somit eine Rücklaufquote von etwa 56 % bestimmt werden. Tabelle 1.03 stellt die Sammelmengen und die anteiligen Ölmenigen für das Jahr 1993 dar.

	Altöl	Emulsionen	Summe
Sammelmenge	490 000 t	127 000 t	617 000 t
Ölanteil	444 600 t	14 000 t	458 600 t

Tab. 1.03: Altölaufkommen der betrachteten Abfallkategorien im Jahre 1993

[UBA 1997]

Kaum ein Altöl besteht zu 100 % aus Öl. Der anteilige Wassergehalt im Altöl beläuft sich gemäß Tabelle 1.03 und [Möll 2004] auf durchschnittlich ca. 9,3 %.

Wasser stellt mit ca. 89 % die Hauptkomponente in den Emulsionen. Jede Altölmenge gehört damit automatisch auch zu den Öl-/Wasser-Gemischen, die Metallbearbeitungsöle Härteöle, wassermischbare KSS und Korrosionsschutzöle hingegen führen zu stabilen Ö/W-Emulsionen mit Wassergehalten von $\geq 90\%$.

Letztlich sind auch die gefördert Rohöle Wasser-/Öl-Dispersionen. Die Ausbildung mechanisch stabiler und ölbenetzbarer Grenzflächenfilme geschieht durch die im Öl enthaltenen Asphaltene und Harze. Das Erdöl liegt in den Lagerstätten immer zusammen mit Salzwasser vor. Daher wird das Rohöl bei der Förderung meist als W/Ö-Emulsion erschlossen. In Abhängigkeit des Restölgehaltes in der Lagerstätte sowie der verwendeten Hilfsmittel zur Förderung variiert die Zusammensetzung des Erdöls erheblich. Das zunächst als kontinuierliche Phase vorliegende Rohöl zerfällt mit zunehmender Förderung immer mehr in kleinere Tropfen, die mit den grenzflächenaktiven Erdölkolloiden, Asphaltene und Harzen, stabilisiert werden. Gleichzeitig nimmt die Verwässerung des Erdöls ständig zu. Um den Entölungsgrad von Lagerstätten zu steigern und um den erforderlichen Förderdruck aufrecht

zu erhalten, wird in der als Sekundärphase bezeichneten Förderphase Wasser oder Gas ins Bohrloch eingepresst. Mit diesen Maßnahmen kann zwar die Erdölausbeute auf 40 % gesteigert werden, jedoch bewirkt die zunehmende Verwässerung ab Wassergehalten von 95-99 % die Unwirtschaftlichkeit der Förderung.

Spaltverfahren sind somit bereits bei der Ölförderung von großem Interesse. Wassergehalte bedeuten eine immense Fördermenge, Korrosionsgefahr in den Pipelines sowie durch die im Vergleich zu wasserfreiem Rohöl meist viskoserer Emulsionen eine erhöhte Pumpleistung. Häufig wird aus diesen Gesichtspunkten bereits eine Phasenseparierung auf der Ölförderplattform versucht. Schwierigkeiten bestehen nach [Krag 1989] jedoch in der vielfältigen Zusammensetzung des Erdöls und der Erdöl-Emulsionen und erfordern somit meist individuelle Spaltprozesse oder -chemikalien.

1.5.2 Mineralöhlhaltige Schlämme

Die in Tabelle 1.02 aufgeführten mineralöhlhaltigen Schlämme stellen ein mengenmäßig ebenfalls bedeutendes Anwendungsgebiet für Emulsionsspaltverfahren dar. Der Wasser- und Ölanteil wird um eine weitere feste Komponente erweitert, so dass es sich bei Schlämmen zumindest um ein Dreikomponentensystem handelt. [Möll 2004] zufolge kann es zur Ausbildung stabiler Ö/W- bzw. W/Ö-Emulsionen kommen, deren Phasenseparierung Schwierigkeiten bereitet. Wegen der nichtfesten Konsistenz des zumeist hohen Feststoffanteils und der unterschiedlichen Zusammensetzung ist die Verwertung oder Beseitigung schwierig und kostspielig. Die Schlämme lassen sich gemäß der unterschiedlichen Zusammensetzungen in vier Gruppen kategorisieren:

- Schlämme aus Mineralöllager- und Transportbehältern (I)
- Schlämme aus Emulsionsbehandlungsanlagen (II)
- Schlämme aus Produktionsprozessen (III)
- Schlämme aus Mineralölschadensfällen (IV)

In Tabelle 1.04 sind die ungefähren Zusammensetzungen der Kategorien aufgezeigt:

	(I)	(II)	(III)	(IV)
Mineralölanteil [%]	20 - 40	1 - 10	große Varationsbreite	< 5
Wasseranteil [%]	10 - 30	50 - 80		feste bis pastöse
Feststoffanteil [%]	30 - 70	30 - 70		Konsistenz

Tab. 1.04: Zusammensetzung der Schlämme

In der vorliegenden Arbeit sind einige feststoffbeladene Emulsionen dem neuartigen Spaltverfahren unterzogen worden. Insbesondere die in 6.1.2 untersuchten Ultrafiltrationsretentate sind Gruppe II zuzuordnen. Die festen Verunreinigungen aus Emulsionskreisläufen, beispielsweise der metallbe- oder -verarbeitenden Industrie, bestehen vermutlich überwiegend aus Abrieb, Metallhydroxiden, ungelösten Fetten, Detergentien, Sand und Staub.

In die Gruppe III gehören beispielsweise Entfettungsflüssigkeiten mit Mineralöl- und Feststoffanteilen. Diese werden beispielhaft in Kapitel 6.1.3 dem Propanverfahren unterzogen. Härtereioil-Emulsionen aus verschiedenen Produktionsprozessen werden in Kapitel 6.1.1 auf Spaltbarkeit getestet und erfolgreich jeweils in eine Öl-, Feststoff- und Wasserspaltphase zerlegt.

Die mengenmäßige Erfassung von Schlämmen mit Öl- und Wasseranteil ist schwierig. [Webe 1986] und [Boss 1991] sind für das Jahr 1985 in Deutschland eine ungefähre Mengenbilanz gelungen.

Schlämme aus Kategorie:	Mengen [t]
I	425 000
II	773 000
III	56 000
IV	33 000

Tab. 1.05: Anfall von Ölschlämmen in Deutschland 1985

In den 1 287 000 t erfassten ölhaltigen Abfällen der Tabelle 1.05 sind ca. 200 000 t an Schleifschlämmen und halogenhaltigen Ölschlämmen nicht erfasst.

1.5.3 Schiffsöl-Emulsionen

Das erhebliche Schädigungspotential von Flora und Fauna durch die Einleitung mineralölhaltiger Abfälle in Gewässer ist in [Alex 2009] beschrieben. Deshalb ist auch für diese Abfälle eine ordnungsgemäße Entsorgung sicherzustellen. Nach [Mill 1992] werden über 6 000 000 t Kohlenwasserstoffe jährlich in die Ozeane eingebracht. Ein Teil wird durch Off-shore-Aktivitäten, also der Erdöl- bzw. Erdgaserschließung vor der Festlandküste, in die Gewässer eingebracht, jedoch stammen ölhaltige Gemische auch aus dem Maschinen- oder Ladebereich von Seeschiffen. Nach [Möll 2004] stammen aus dem Ladebereich Ballastwasser mit Steinkohlenteerrückständen durch Schiffsanstriche, Tankwaschwasser mit Rohölresten, Treibstoffreste, Tenside und Bilgenwasser mit Schmierölen. Aus der Binnenschifffahrt auf dem Rhein und seinen Nebenwasserstrassen wurden 1990 ca. 8 600 m³ ölhaltige Abfälle mit 65 %-igem Ölanteil gesammelt.

Jährlich fallen in Deutschland ca. 10 000 m³ Bilgenöle an, deren ungefähre Zusammensetzung in Tabelle 1.06 aufgeführt ist.

Bestandteile	Spezifikation der Bestandteile	Zusammensetzung [%]
Motorenaltöl	Mineralisches Schmieröl mit Additiven	~ 40
Brennstoffe	Dieselmotortreibstoff, Gasöl	~ 20
Tenside	Waschmittelrückstände	~ 5
Kühl- und Spülwasser	Süßwasser	~ 25
Außenwasser	Salz-, Brack- oder Süßwasser	~ 10

Tab. 1.06: Typische Zusammensetzung von Bilgenölen

[Möll 2004]

Mehrere Abkommen sollen die rechtlichen Grundlagen zur Verminderung der Meeresverschmutzung absichern, insbesondere durch den Eintrag aus Schiffsbetrieben. Das MARPOL - Übereinkommen ist eines davon und stellt das international geltende Abkommen zum Schutz der Meeresumwelt. In Deutschland sind im Zeitraum von 1988 bis 1991, basierend auf diesem Abkommen, ca. 400 000 m³ ölhaltige Rückstände und Gemische entsorgt worden. Die Gesamtkosten der Entsorgung beliefen sich auf ca. 31,6 Mio. DM.

Durch die immensen Mengen der anfallenden Öl-/Wasser-Gemische und Emulsionen in der Schifffahrt liegt die erste Aufgabe von Verwertungsanlagen in den Häfen in der Separierung von Wasser- und Ölphase zur Volumenminderung des Abfalls.

1.6 Abfallrechtliche Grundlagen zur Entsorgung von Emulsionen und Öl-/ Wasser - Gemischen

Der Begriff „Entsorgung“ soll sowohl die Verwertung als auch die Beseitigung von gealterten Dispersionen umfassen. Emulsionen, Öl-/Wasser-Gemische, Ölschlämme sowie ölhaltige Rückstände aus Behältern usw. stellen ölhaltige Abfälle dar, fallen aber nicht unter die Bestimmungen der Altöl-Verordnung, sondern sind in den Maßgaben des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (KrW-/ AbfG) geregelt [Konz 2002].

Die Trennung von Öl-/ Wasser - Gemischen und die Spaltung von Emulsionen überführen das Gemisch in eine wasser- und eine ölreiche Phase, die dann anderen rechtlichen Vorschriften unterliegen. Der stofflichen Verwertung wird Vorrang vor energetischer Verwertung und Beseitigung eingeräumt. Die gesetzlichen Grundlagen lassen sich bezüglich den Anforderungen an die separierten Wasser- und Ölphasen wie folgt aufteilen:

Wasserphase

Neben dem Abfallrecht beeinflussen wasserrechtliche Regelungen die Entsorgung der Kühlschmierstoffe. Vorrangiges Ziel der Spaltung ist ein möglichst schadstoffarmes Abwasser. Ein Abwasser wird nach [Weid 2002] als „ölfrei“ bezeichnet, wenn es max. 10 mg/l Kohlenwasserstoffe als Restölgehalt aufweist. Die Einleitung der wässrigen Spaltphase in eine öffentliche Entwässerungsanlage (Indirekteinleitung) bedarf der behördlichen Genehmigung. Gesetzliche Grundlagen sind im Wasserhaushaltsgesetz (WHG) [BGBl. I 1998] und den jeweiligen Landeswassergesetzen [Wüst 2008] gegeben. Das WHG zählt mineralöhlhaltige Emulsionen zu den wassergefährdenden Stoffen. Die „Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer-AbwV (Abwasserverordnung)“ [BGBl. I 1999], [BGBl. I 2004] und Verwaltungsvorschriften legen die Anforderungen für Kanalisationsbenutzungen fest [BVA 2001]. Für die vorliegende Arbeit interessiert insbesondere der Anhang 40 [AbwV Anh. 40 2004], aus dem die Anforderungen an Abwässer u.a. aus den Herkunftsbereichen von Härtereien und mechanischen Werkstätten hervorgehen (Tabelle 1.07):

CSB	400	mg/l
Kohlenwasserstoffe	10	mg/l

Tab. 1.07: Grenzwerte an Restkontaminationen in einleitbaren Abwässern aus metallver- bzw. bearbeitenden Betrieben

Der Summenparameter „Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)“ ist ein Maß für die quantitative Belastung des Wassers mit organischen Verbindungen, einschließlich der schwer abbaubaren. Der CSB-Wert kennzeichnet die O₂-Menge, welche zur Oxidation der gesamten im Wasser enthaltenen organischen Stoffe erforderlich ist.

Ölphase

Gemeinsam mit allen Altölen unterliegen Kühlschmieremulsionen, Inhalte von Leichtstoffabscheidern, Altemulsionen und mineralöhlhaltige Schlämme dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG). Die stoffliche und energetische Verwertung und Beseitigung der Ölspaltphase ist durch die Altöl-Verordnung geregelt.

In diesem Kapitel wurde die Menge an eingesetzten Kühlschmierstoffen (KSS) gezeigt, die durch die Verdünnung und Dispergierung mit Wasser in der BRD ein erhebliches Aufkommen an Altemulsionen von ca. 1 Mio. t/a verursacht. Dazu kommen beträchtliche Mengen an Ölschlämmen, Schiffsemulsionen und umweltgefährdenden Dispersionen von industriellen Emittenten. Die Alterung und die gesundheitsschädliche Degradation von KSS rechtfertigen die Erfordernis der Aufarbeitung. Diese kristallisierte sich durch eine Betrachtung der anteiligen Kostenstruktur eines Fertigungsprozesses als sehr kostenintensiv heraus. Seitens der Industrie besteht von daher grosses Interesse an neuen, ökologisch und ökonomisch sinnvollen Methoden der Altemulsionsaufarbeitung. In Kapitel 3 erfolgt eine Betrachtung der traditionellen Aufbereitungsverfahren unter technischen und betriebswirtschaftlichen Gesichtspunkten. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung und Untersuchung eines neuartigen Verfahrens zur Emulsionsspaltung. Als eine vielversprechende Aufbereitungsmethode von wasserfreien Altölen hat sich die Extraktion recyclefähiger Kohlenwasserstoffe mit verdichteten Gasen erwiesen. In dieser Arbeit soll versucht werden, durch die Gegenwart von Propan Altemulsionen in eine wasser- und ölreiche Spaltphase zu zerlegen.

2. Eigenschaften kolloidaler Systeme und ihrer Phasengrenzflächen

In diesem Kapitel werden Eigenschaften von grenzflächenaktiven Substanzen und dispersen Systemen behandelt, die zum Verständnis der Grenzflächeneffekte, Tensidverhalten und des Emulsions - Spaltmechanismus in Gegenwart von verdichteten Gasen erforderlich sind.

2.1 Einteilung disperser Systeme

Die Grenzflächen- und Kolloidchemie beschäftigt sich mit Teilcheneigenschaften in kolloiden Dimensionen sowie mit dem Aufbau und den Eigenschaften verschiedener Arten von Grenzflächen, denen die Aggregatzustände der sich berührenden Phasen zugrunde liegen.

In den letzten Jahren hat sich die Definition des kolloid-dispersen Zustandes auf der Basis von Teilchendimensionen bewährt und durchgesetzt. Physikalisch-chemisch ist dieser Zustand einerseits abgrenzbar durch molekulare Dimensionen von Lösungen, die obere Begrenzung ist durch makroskopisch unterscheidbare Heterogenitäten festgelegt. Ergänzt um die Möglichkeiten zur Visualisierung der verschiedenen Teilchengrößen sind in Abbildung 2.01 [Dörf 2002] die Dimensionsgrenzen kolloid-disperser Systeme herausgearbeitet.

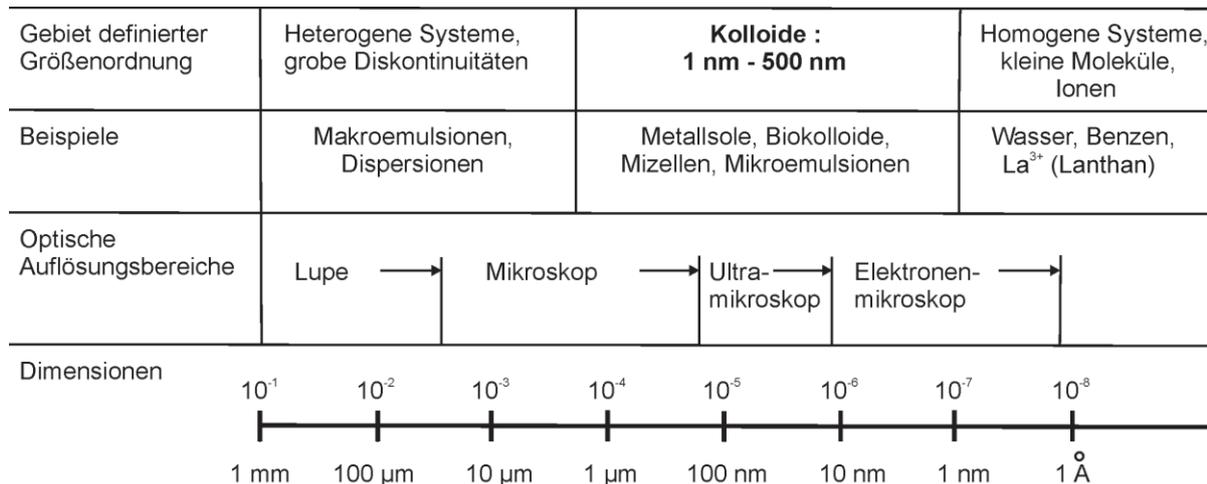


Abb. 2.01: Abgrenzung der Dimensionen des kolloid-dispersen Zustandes

Kolloide sind feinverteilte Stoffsysteme. Den Eigenschaften der Grenzfläche um das kolloide Teilchen kommt besondere Bedeutung zu, da diese ausschlaggebend für die Stabilität von dispergierten Systemen sind.

2.2 Definition, Klassifizierung und Funktionsweise der Tenside

Tenside sind als niedermolekulare, amphiphile Verbindungen definiert, die sich aus einem hydrophilen und einem lipophilen Teil zusammensetzen. Aufgrund des molekularen Aufbaus sind die Tenside in wässriger Lösung grenzflächenaktiv und bilden monomolekulare Adsorptionsfilme aus, in dem der lyophile Molekülteil im Lösungsmittel verbleibt und die lyophobe Gruppe zur Gasphase orientiert ist [Myer 1988]. Die Eigenschaft von Stoffen, sich bevorzugt an der Grenzfläche zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten anzulagern und die Grenzflächenspannung herabzusetzen, wird als Grenzflächenaktivität bezeichnet. Sie finden breite Anwendung in Produkten der chemischen Industrie, bei der Herstellung von Pharmaka und Kosmetika und sind praktisch in allen Waschmitteltypen enthalten. Nach [Koss 1993] werden schätzungsweise weltweit jährlich ca. 15 Mio. t Tenside in großer Vielfalt erzeugt.

2.2.1 Wechselwirkungen der Tenside auf der Grenzfläche

Der polare Teil eines Tensidmoleküls weist funktionelle Gruppen auf, die entweder über Ladungen oder freie Elektronenpaare verfügen und vorwiegend elektrostatische Dipolwechselwirkungen zeigen. Diese sind für die Ausbildung von Solvathüllen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen oder ionogenen Doppelschichten verantwortlich (Coulomb- oder Keesom-Kräfte) [Atki 1990].

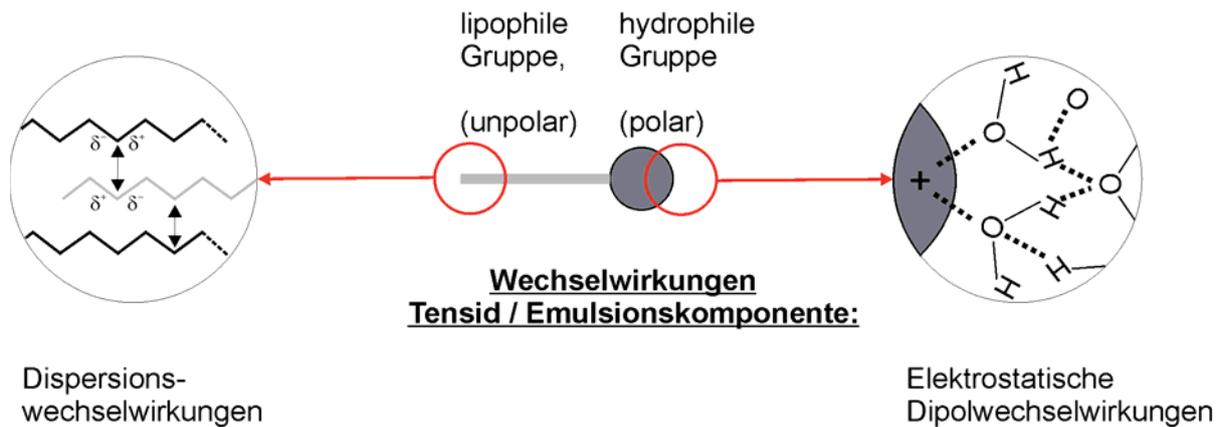


Abb. 2.02: Solvatisierung eines amphiphilen Tensids an einer Öl- / Wasser - Grenzfläche

Der unpolare Molekülanteil des Tensids besteht meist aus aliphatischen Alkylresten. Durch fluktuierende induzierte Dipolmomente in ansonsten neutralen Molekülen entstehen Dispersionswechselwirkungen, auf denen die Bindung des lipophilen Molekülanteils in unpolaren Phasen besteht (London-Kräfte, hydrophobe van der Waals-Wechselwirkungen). Mit dem Molekülabstand abnehmende Kontaktwechselwirkungen in kohlenwasserstoffreichen Phasen erfordern meist mehr Moleküloberfläche um vergleichbare Bindungsenergien zu erzielen.

Sowohl zur Erklärung von Aggregationsformen der Tenside in Lösungen als auch zur anwendungsorientierten Quantifizierung von Tensideigenschaften hinsichtlich der Auswahl eines geeigneten Dispersionsstabilisators wurde auf Überlegungen von Griffin [Grif 1949], [Grif 1954] Anfang der 50er Jahre aufgebaut.

Anhand des HLB-Wertes können Tenside nach ihrer chemischen Struktur gruppiert und hinsichtlich ihres Verwendungszweckes grob geordnet werden. Die Abkürzung HLB steht für hydrophilic-lipophilic-balance und beschreibt die relativen Molmassenanteile der hydrophilen (\tilde{M}_{hp}) bzw. lipophilen (\tilde{M}_{lp}) Komponenten bezogen auf das Molekulargewicht (\tilde{M}_{ges}) des gesamten Tensidmoleküls. Anhand der HLB-Skalierung wird beurteilt, wie ausgeprägt das Gleichgewicht zwischen den hydrophilen Kopfgruppen und den hydrophoben Kohlenwasserstoffresten ist. Der HLB-Wert entspricht dem Quotienten aus $\tilde{M}_{hp} / \tilde{M}_{ges}$ und ist nach Gleichung 2.01 zu berechnen:

$$\frac{\tilde{M}_{hp}}{\tilde{M}_{ges}} = \text{HLB} = 20 \left(1 - \frac{\tilde{M}_{lp}}{\tilde{M}_{ges}} \right) \quad (\text{Gl. 2.01})$$

Als Normierungsmaßstab wird eine willkürliche Bewertungsskala von 0 bis 20 zugrunde gelegt. Tenside mit HLB-Werten < 10 sind überwiegend in Öl löslich, eine vorwiegende Löslichkeit in Wasser weisen hingegen Tenside mit HLB-Werten > 10 auf. Eigenschaften einer ähnlichen Öl- und Wasserlöslichkeit stellen sich bei annähernd vergleichbaren Molmassenanteilen ($\tilde{M}_{lp} = \tilde{M}_{hp}$) ein.

Nach [Shin 1978] und [Bour 1979] ist die Bestimmung des HLB-Wertes semi-empirisch und meist muss eine Korrektur durch empirisch verifizierte Gleichungen vorgenommen werden. In Tabelle 2.01 sind beispielhaft Tensid-Applikationen und die das Tensid charakterisierenden HLB-Werte verknüpft.

HLB-Wert des Tensids	Verwendungszweck
1,5 bis 3	Antischaummittel
3 bis 8	W / Ö - Emulgatoren
7 bis 9	Netzmittel
8 bis 18	Ö / W - Emulgatoren
13 bis 15	Waschaktive Stoffe
12 bis 18	Lösungsvermittler für wässrige Systeme

Tab. 2.01: HLB-Werte von Tensiden im Zusammenhang mit ihren anwendungstechnischen Eigenschaften

2.2.2 Adsorption von Tensiden an Grenzflächen

Aufgrund des amphiphilen Charakters des grenzflächenaktiven Tensids wird an der Tropfenoberfläche eine Adsorptionsschicht aufgebaut. Um die Kontaktflächen der Emulsionskomponenten mit dem weniger löslichen Molekülanteil des Tensids zu minimieren, ändert sich die Ausrichtung an der Tropfenoberfläche in Abhängigkeit des dispergierten Mediums.

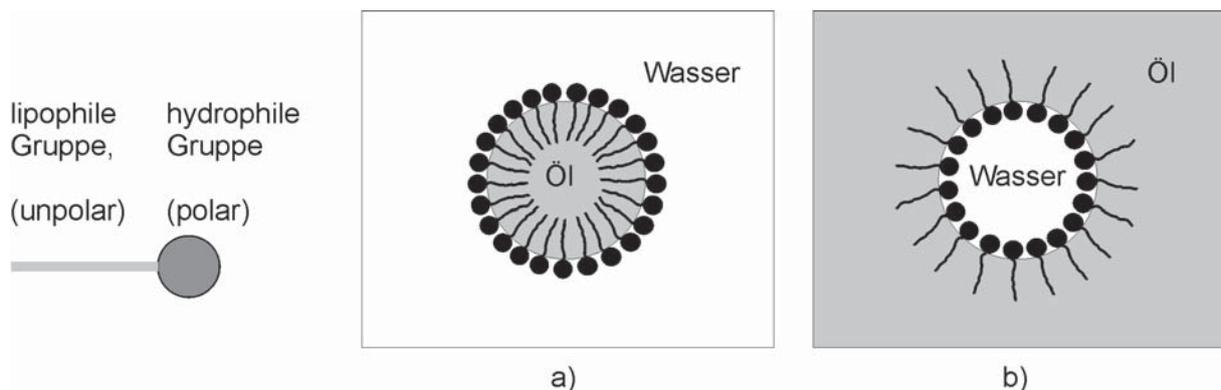


Abb. 2.03: Modell einer Tensid-Monoschicht auf einer Öl-/ Wasser-Grenzfläche einer
 a) Ö / W - Emulsion ; HLB-Werte > 10
 b) W / Ö - Emulsion ; HLB-Werte < 10

Die Orientierung der stabilisierenden Tensidmoleküle an einem dispergierten Öltröpfchen ist in Abbildung 2.03 a) schematisch dargestellt und geschieht derart, dass der kettenförmige hydrophobe Tensidanteil in das Innere des Tröpfchens orientiert ist. Somit schützen hinsichtlich der Emulsionsstabilität die hydrophilen Kopfgruppen vor Koaleszenz.

2.2.3 Aggregations- und Strukturverhalten von Tensiden

Übersteigt die zugegebene Tensidmenge die zur Sättigung der Gesamttropfenoberfläche erforderliche Anzahl an Tensidmolekülen setzt eine Selbstorganisation amphiphiler Verbindungen im Lösungsmittel ein. Diese führt zur Entstehung von mizellaren Aggregationsformen der grenzflächenaktiven Substanzen. Mit Erreichen der kritischen Mizellbildungskonzentration werden zunächst Kugelmizellen, dann Stäbchen- bzw. Diskenmizellen gebildet. Bis heute besteht über die Strukturbildung von Assoziationskolloiden in der Wissenschaft Unklarheit.

Die Bildung von Mizellkolloiden ist ein Aggregationsprozess amphiphiler Substanzen, der sich, wie in diesem und folgenden Unterkapiteln gezeigt, aufgrund ihres chemischen Aufbaus und thermodynamischer Gründe vollzieht.

Die Mizellstruktur steht in engem Zusammenhang zur Molekülform der mizellbildenden Tenside. Abbildung 2.04 zeigt die wahrscheinliche Form eines Mizellkolloids, abgeleitet aus der räumlichen Anordnung der hydrophoben und hydrophilen Molekülanteile. Die Tensid-geometrien werden in Kapitel 8 zur Erklärung des Spaltmechanismus und zur Interpretation der Grenzflächenspannung in den Test-Emulsionen unter variierenden Parametern benötigt.

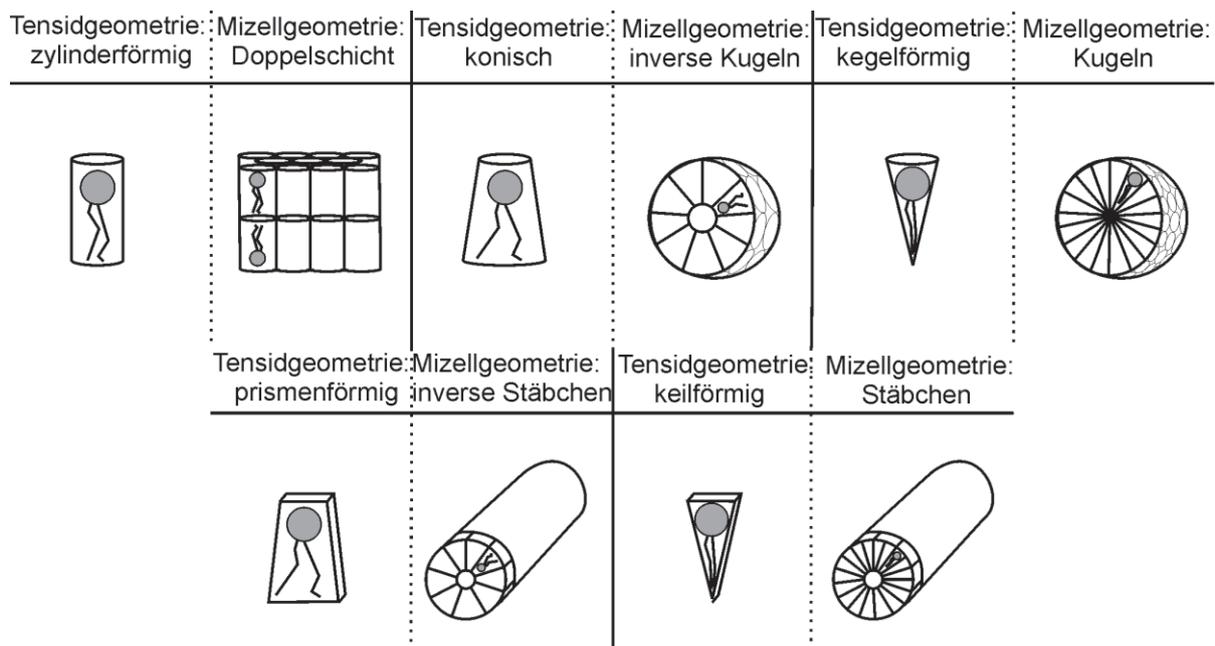


Abb. 2.04: Abgeleitete Mizell - Kolloidgeometrien aus den Geometrien der Tenside

Die geometrischen Abmessungen der hydrophilen, hydrathüllenbedingten Tensidkopfgruppe sowie die hydrophoben Kohlenwasserstoffanteile des Tensids prägen die effektiven Formen der grenzflächenaktiven Moleküle. Abbildung 2.04 zufolge favorisieren zylinderförmige Tensid-geometrien die Bildung flächenförmiger Mizellstrukturen, aus konischen und kegelförmigen Tensiden gehen bevorzugt Kugelmizellen hervor.

Einflüsse auf die Mizellgestalt bestehen auch durch die Eigenschaften der Lösungsmedien, Zusätze (z.B. Cotenside bei Mikroemulsionen) und die Temperatur. Die Bildung inverser Mizellen wird beispielsweise durch apolare Lösungsmittel forciert, die hydrophilen Tensid-molekülanteile werden schützend zusammengelagert in das Innere der Mizelle gestreckt.

Messmethoden, die Aufschluss über die Art der Organisation innerhalb der selbststrukturier-ten Phasen geben können sind u.a. die Röntgenbeugung [Schul 1948], die Ultrazentrifuge und das Elektronenmikroskop [Bowe 1955]. Neuere Methoden wie beispielsweise die Gefrier-Elektronenmikroskopie bieten die Möglichkeit eines direkten visuellen Eindrucks von der strukturellen Beschaffenheit. Neben der aufwendigen Vorgehensweise wirken sich die eingeschränkte Anwendbarkeit des Verfahrens [Strey 1990], [Talm 1979], [Vins 1991] sowie die Gefahr der strukturellen Phasenveränderungen aufgrund des Abkühlvorgangs nachteilig aus.

2.2.4 Thermodynamische Aspekte zur mizellaren Aggregation

Die Mizellbildung ist ein überwiegend entropiegetriebener Prozess. Dem Prinzip nach Le Chatelier zufolge streben Systeme niedrigen Enthalpie- und hohen Entropiewerten zu, versuchen demnach einen energetisch günstigen und statistisch ungeordneten Zustand zu erreichen.

Die Spontanität eines freiwillig ablaufenden Prozesses lässt sich aus der Thermodynamik der chemischen Reaktionstechnik ableiten. Nach Gibbs verläuft der Aggregationsprozess von Tensiden im wässrigen Lösungsmittel dann freiwillig, wenn der Strukturbildungsprozess für das System eine negative freie Bildungsenthalpiendifferenz ΔG bedeutet. Die freie Enthalpie entspricht der Energie, die in der geordneten Bewegung und Anordnung der Moleküle im System gespeichert ist und lässt sich nach folgender Gleichung bestimmen:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Gl. 2.02})$$

Wird ein Kohlenwasserstoffmolekül in eine wässrige Umgebung gegeben, so werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen aufgebrochen und Clathrate gebildet, eine käfigartige strukturierte und geordnete Ausrichtung der unmittelbaren wässrigen Umgebung um die unpolare Substanz.

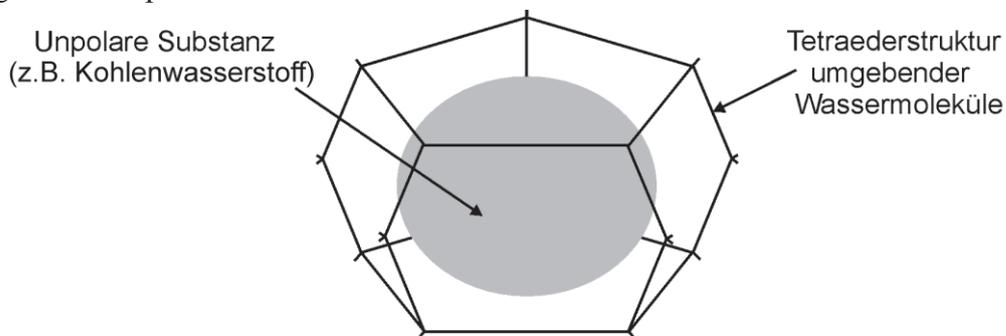


Abb. 2.05: Schematische Darstellung der Reorganisation von Wassermolekülen in der Nähe unpolare Substanz [Mc Clem 2005]

Die Solvatation wird bei wässrigem Lösungsmittel in der Literatur als Hydratation bezeichnet. Die Clathratbildung bedingt durch die geordnete Ausrichtung für das System eine Entropieabnahme, wirkt sich also ungünstig auf einen Transfer unpolare Moleküle ins wässrige Medium aus. Die Anzahl ausgebildeter Wasserstoffbrückenbindungen in Clathraten übertrifft die zwischen Wassermolekülen bestehenden. Die negative Enthalpiendifferenz ΔH begünstigt einen Transfer unpolare Moleküle in Wasser. Mit steigender Temperatur der Tensidlösung geht eine Clathratrückbildung einher, die abnehmende Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen erhöht leicht die molekulare Löslichkeit unpolare in polarer Substanz.

Die Bildung von Mizellen aus vereinzelt vorliegenden Tensiden beruht auf ähnlichem Effekt. In Abbildung 2.06 ist der hydrophobe Effekt schematisch dargestellt.

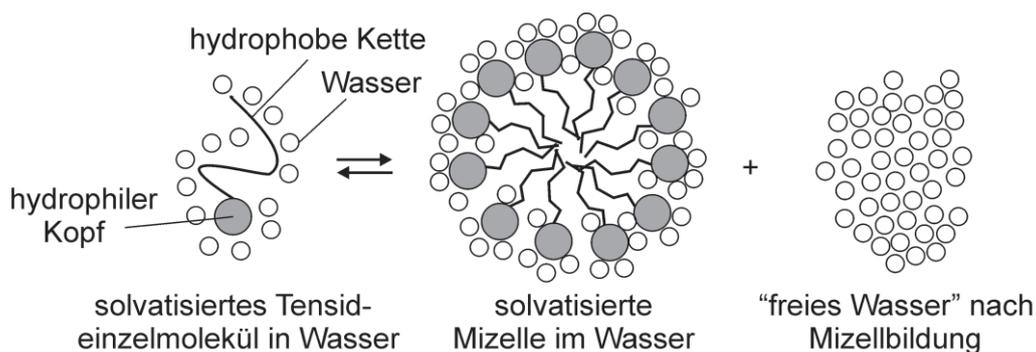


Abb. 2.06: Veränderung des Solvatationszustandes der Tensideinzel-moleküle im Prozess der Mizellbildung nach [Stau 1960]

Die gesamte Oberfläche der die einzelnen Tensidmoleküle als Clathratkäfig umgebenden Wassermoleküle ist größer als die einer gemeinsamen Oberfläche aggregierter Tensidmoleküle. Somit wird, wie Abbildung 2.06 zeigt, bei jeder Mizellbildung frei bewegliches Wasser aus den starren Positionen des Solvatkäfigs freigesetzt. Gemeinsam mit der Zusammenlagerung der hydrophoben Moleküle resultiert daraus eine Entropiezunahme des Systems. In der Literatur sind bei Mizellbildung geschätzte Entropiezunahmen ΔS unter Raumtemperatur von ca. $140 \text{ J/K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ angegeben [Atki 2001]. Mit positiven Enthalpieänderungen im Bereich 1-2 kJ/mol ergibt sich nach Gleichung 2.02 eine negative Bildungsenthalpie. Die Mizellbildung ist demnach ein endothermer Prozess. Für das System besteht somit eine thermodynamische Triebkraft aus Tensiden Mizellen zu bilden. Die hydrophobe Wechselwirkung verursacht eine Zunahme der Ordnung in einem System, die durch eine Abnahme der Ordnung in der wässrigen Umgebung ausgeglichen wird. Nach [Tunon 1992] kann die Änderung der freien Enthalpie auch über die Grenzflächenspannung und die Grenzfläche zwischen dispergiertem und Dispergier-Medium ausgedrückt werden.

$$\Delta G = \sigma \cdot \Delta A \tag{Gl. 2.03}$$

Eine Verringerung der Grenzfläche wird demnach angestrebt. Somit erklären sich freiwillig ablaufende Prozesse wie die Mizellbildung, die Proteinaggregation, die Unmischbarkeit von Wasser und Öl und beweist die thermodynamische Instabilität von Öl- / Wassergemischen, die über teils langwierige Entmischungsprozesse beide Emulsionskomponenten mit minimaler Kontaktfläche gegeneinander abzugrenzen versuchen. Die Einlagerung unpolarer Gastmoleküle wie Tenside und Kohlenwasserstoffe in die kontinuierliche wässrige Phase und deren temperaturabhängiges Entmischungsverhalten basiert auf diesen Betrachtungen.

Der Prozess der Mizellbildung zeigt ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit. Aus messtechnischen Untersuchungen nach [Baldwin 1986] zeigt sich, dass die Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen in Clathraten mit zunehmender Temperatur abnimmt. Unterschreitet diese Anzahl die unter Wassermolekülen im Volumen ausgebildeten Verbindungen, ändert sich die Enthalpiedifferenz von negativen in positive Werte, also bezüglich der Mizellbildung thermodynamisch ungünstig.

2.2.5 Krümmungsverhalten des Tensidfilms

Die Ableitung der zu erwartenden Mizellengeometrien aus Betrachtungen der effektiven, hydrathüllenbedingten Tensidabmessungen sind bereits aufgezeigt worden. Diese lassen auch Rückschlüsse auf den zu erwartenden Emulsionstyp zu. Der Grenzflächenfilm wird in Richtung der Phase mit der höheren Oberflächenspannung gekrümmt. Tenside mit überwiegend hydrophilen Eigenschaften stabilisieren demnach Ö/W-Emulsionen, Tenside mit niedrigem HLB-Wert stabilisieren hingegen dispergierte Wassertropfen im öligen Medium. Lipophile Tenside lösen sich bevorzugt in der Ölphase. Diese besitzt durch die Grenzflächenaktivität der Tenside die niedrigere Grenzflächenspannung im Vergleich zur wässrigen Phase. Die Ölphase wird zur kontinuierlichen Matrixphase, die Wasserphase liegt in ihr dispergiert vor. Insbesondere die Temperaturabhängigkeit der hydrathüllenbedingten Tensidgeometrie wird in dieser Arbeit benötigt, um den Mechanismus der Emulsionsspaltung zu verstehen und Voraussetzungen für eine erfolversprechende Phasenseparierung durch verdichtetes Propan formulieren zu können.

Über geometrische Abmessungen des hydrophilen und hydrophoben Teils eines Tensidmoleküls kann nach [Isra 1992, 1994] und [Kaba 1996] ein vergleichender Packungsparameter p abgeleitet werden:

$$p = \frac{v}{l \cdot a_Q} \tag{Gl. 2.04}$$

Volumen v und Länge l des hydrophoben Anteils werden mit der Querschnittsfläche a_Q der hydrophilen Kopfgruppe verglichen. Der Wertebereich für den Packungsparameter p kann in

drei Gruppen aufgeteilt werden. In Abbildung 2.07 wird jedem Wertebereich von p die zu erwartende Mizellengeometrie und der sich einstellende Emulsionstyp abgeleitet.

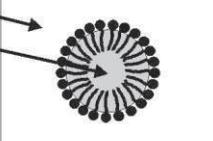
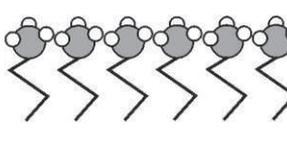
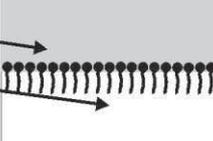
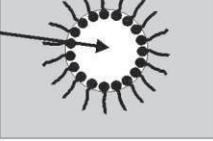
Packungsparameter p	Tensid-geometrie	Mizellentyp	Emulsionstyp
$p < 1$		 sphärische Mizelle	 Wasser Öl Ö / W
$p = 1$			 Öl Wasser W / Ö
$p > 1$		 reverse Mizelle	 Öl Wasser W / Ö

Abb. 2.07: Ableitung des Mizellen- und Emulsionstyps aus der Tensidgeometrie

Der durch die Hydratation der hydrophilen Kopfgruppe benötigte Platzbedarf ist im Vergleich zu geometrischen Abmessungen des hydrophoben Anteils verantwortlich für die in Abbildung 2.07 dargestellte Keilform der 1. Gruppe mit $p < 1$.

Die sich entsprechend der hydrathüllenbedingten Molekülgeometrie einstellende Krümmung des Tensidfilms entspricht dem Prinzip der effektivsten Anordnung bei minimaler freier Energie. Entsprechend Abbildung 2.07 stellt sich eine konvexe Krümmung ein und die Ölkomponente wird zum dispergierten Medium, soweit dessen Volumenanteil das zulässt. Emulgatoren mit überwiegend hydrophilen Eigenschaften begünstigen, auch durch die große Hydrathülle um die Kopfgruppe, die Bildung von Ö/W-Emulsionen. Somit lassen sich W/Ö-Emulsionen durch die Verwendung von Tensiden mit konkaven Krümmungsradien und Packungsparametern $p > 1$ herstellen. Mit zylinderförmigen Tensidmolekülen kann unter minimalem Energieaspekt keine gekrümmte Grenzfläche stabilisiert werden. Die mittig dargestellte Anordnung wird sich vermutlich bei gespaltenen Emulsionen mit separierten Emulsionskomponenten und flächenförmigen Mizellaggregationen einstellen.

2.2.6 Phaseninversionstemperatur (PIT)

Unter diesem Begriff wird in der Literatur ein erforderlicher einzubringender Energiegehalt verstanden unter dem sich bei temperatursensibler, hydrathüllenbedingter Tensidgeometrie sowohl der Emulsions- als auch der Mizellentyp ändern. Dabei sind die Änderungen der Emulsions- (Ö/W bzw. W/Ö) und Mizellentypen (sphärisch bzw. revers) in beide Richtungen möglich. Besteht demnach für das Tensid eine Temperaturabhängigkeit seiner räumlichen Ausdehnung, so können durch Temperaturvariation gezielt Emulsionseigenschaften formuliert und beeinflusst werden. In Abhängigkeit der Temperatur ändert die Dehydrierung der Tensidkopfgruppe die effektive Tensidgestalt und begünstigt die Ausbildung einer bestimmten Tensidfilmkrümmung.

Auf Raumtemperaturniveau begünstigt die keilförmige Molekülgeometrie des hydrathüllenumgebenen Tensids die Stabilisierung dispergierter Öltröpfchen in wässrigem Medium, der Packungsparameter beträgt $p < 1$. Tenside, die sich mit den auf den Grenzflächen adsorbierten und den gelösten grenzflächenaktiven Molekülen im Gleichgewicht befinden, aggregieren zu sphärischen Mizellen.

Wird die Temperatur der Emulsion auf die Phaseninversionstemperatur (PIT) gesteigert, nehmen die in Abbildung 2.02 dargestellten elektrostatischen Dipolwechselwirkungen ab. Die Solvathülle (Hydrathülle) verkleinert sich. Das Tensidmolekül nimmt dadurch eine zylinderförmige Gestalt ein, der Packungsparameter beträgt $p = 1$. Auf diesem Energieniveau gibt das Tensid dem System keine bevorzugte Grenzflächenkrümmung vor und umschließt bei weiterer Temperaturanhebung und unter Einbringung von Rührenergie konvex in Öl dispergierte Wassertropfen. Entsprechend wird bei Temperaturabsenkung die Ausbildung des Ö/W-Emulsionstyps und sphärischer Mizellen forciert. Der Tensidfilm ist temperaturabhängig bestrebt, seine bevorzugte Hauptkrümmung einzustellen um damit seine Biegeenergie zu minimieren. In Abbildung 2.08 ist der Einfluss der Temperatur auf Emulsionstyp, Tensid und Mizellen dargestellt.

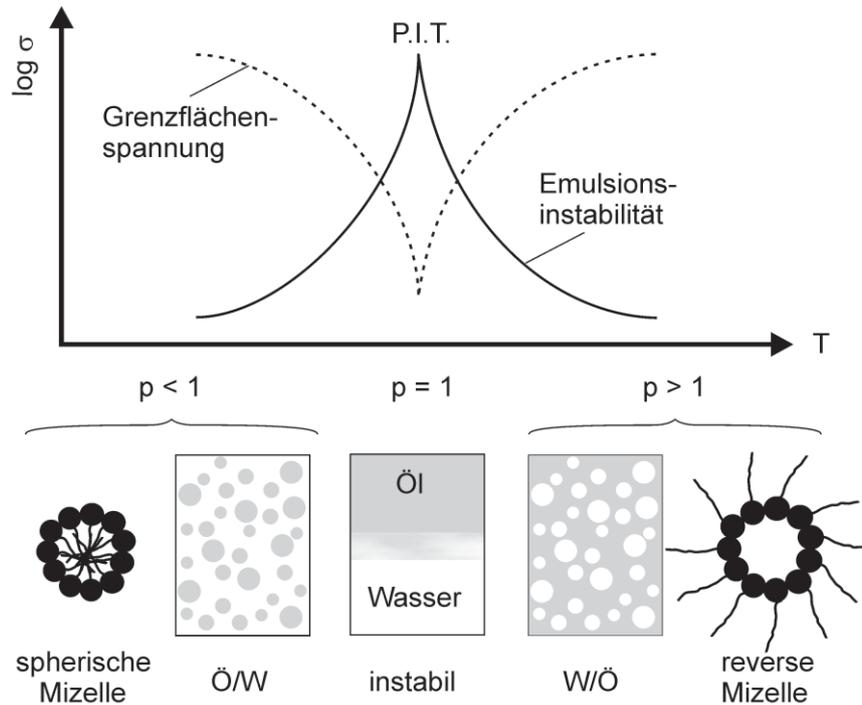


Abb. 2.08: Einfluss der Temperaturabhängigkeit des Tensids auf Emulsionseigenschaften

Die Änderung der Proportionen des hydrophilen im Vergleich zum hydrophoben Volumenanteil wird wesentlich durch die Dehydrierung der hydrophilen Kopfgruppe bedingt. Unter diesen Bedingungen ($T > PIT$) liegen W/Ö-Emulsionen und reverse Mizellen im Gleichgewicht vor. Ein weiteres Anheben des Temperaturniveaus führt zur Verkleinerung der Aggregatgröße, resultierend in einem verminderten mizellaren Wassersolubilisierungsvermögen. Bei der PIT weist die Emulsion eine minimale Grenzflächenspannung auf und das Dispersionsystem entmischt sich ohne angestrebte Grenzflächenkrümmung in eine (Exzess-Wasser)-, (Exzess-Öl)- und eine hauptsächlich aus aggregierten Tensiden bestehende dritte, mittlere Phase [Avey 1990], [Kaba 1996].

Anhand der Änderung physikalischer und fluiddynamischer Stoffgrößen kann experimentell auf die PIT geschlossen werden. Beispielsweise erhöht sich die Viskosität bei einem Wechsel des Emulsionstyps in W/Ö, da diese hauptsächlich vom Dispersionsmedium abhängt. Hingegen tendiert eine Emulsion mit wässriger Trägersubstanz zu höheren elektrischen Leitfähigkeiten [Lehn 1994] [Keik 1997]. Dabei wird in der Literatur im Bereich der Phaseninversion eine starke Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit beschrieben, wenn in einer Ö/W-Emulsion eine Phaseninversion auftritt. Nach [Shin 1986] kann anhand der Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung die Wahrscheinlichkeit eines auftretenden Emulsionstypwechsels abgeschätzt werden.

2.3 Koaleszenz und Emulsionsspaltung (-brechung)

In diesem Unterkapitel werden grundlegende Aspekte zur Emulsionsstabilität erarbeitet. Insbesondere werden wichtige thermo- und fluiddynamische Stoffgrößen identifiziert, die maßgeblich für die Lebensdauer eines dispersen Systems verantwortlich sind. Mit dem Verständnis der Emulsionsstabilität und der Erarbeitung der koaleszenzbestimmenden Faktoren werden Strategien zur gezielten Destabilisierung und Emulsionsspaltung abgeleitet.

Bereits im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass ein disperses System aus thermodynamischer Sicht nicht stabil und durch das Bestreben charakterisiert ist, sich zur Grenzflächenverkleinerung wieder in zwei einheitlichen, kontinuierlichen Phasen zu vereinen.

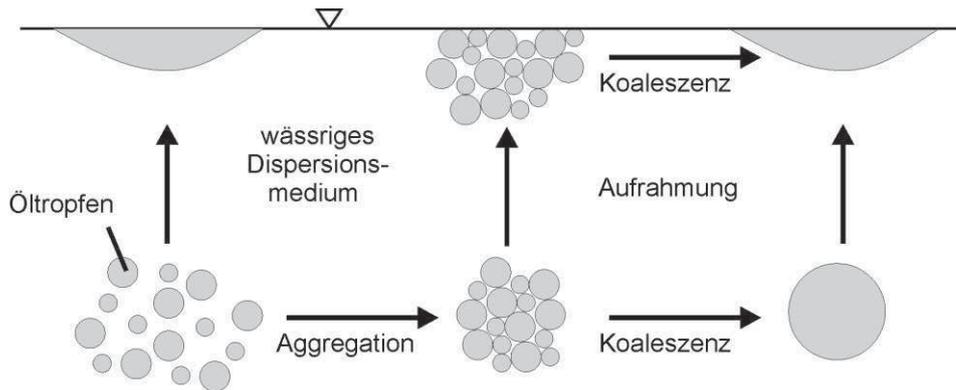


Abb. 2.09: Aggregation und Koaleszenz als Zerfallsmechanismen von Emulsionen

Die Vorgänge zur Demulgierung werden in der Abbildung 2.09 beispielhaft an einer Ö/W-Emulsion schematisiert aufgezeigt. Einzelne aufsteigende Öltröpfchen vereinigen sich an der Luft / Emulsions - Oberfläche oder bilden zunächst durch Zusammenlagerung Aggregate. Wichtigster Teilschritt der Entmischung ist die Koaleszenz, bei der die Entropiezunahme die Triebkraft zur Volumenvereinigung der Phasen bei minimaler Oberfläche darstellt.

Führt die Kollision von dispergierten Tropfen unmittelbar zur Vereinigung, ist ohne Verwendung grenzflächenaktiver Substanzen die Aufstiegs geschwindigkeit eindeutiges Kriterium zur Beurteilung der Entmischungskinetik. Je schneller die Tropfen aufsteigen, desto instabiler ist die Emulsion.

Die Reynoldszahl der Tropfen umströmung liegt im Bereich $Re < 2$. Somit kann die stationäre Aufstiegs geschwindigkeit durch die Stokes-Gleichung 2.05 beschrieben werden.

$$v_{\text{Sed}} = (\rho_F - \rho_{\text{Tr}}) \cdot \frac{g \cdot d_{\text{Tr}}^2}{18 \cdot \eta_F} \quad (\text{Gl. 2.05})$$

Sowohl geometrische Größen der Emulsion als auch fluiddynamische Einflüsse wirken sich auf die Stabilität disperser Systeme aus. Aus Gleichung 2.05 lässt sich ableiten, dass eine Viskositätsabsenkung der umgebenden Phase sowie eine Steigerung sowohl der Dichtedifferenz beider Medien als auch der Tropfenradien Emulsionen destabilisieren. Dabei übt die geometrische Größe sogar einen quadratischen Einfluss aus.

Die Stabilität von Emulsionen beruht somit auf einer Verhinderung der Tropfenkoaleszenz. Dazu werden um die dispergierten Tropfen Adsorptionsschichten aus Tensiden gebildet, die durch ihre Funktion als Schutzkolloide in der Literatur beschrieben werden. Im nächsten Kapitel werden Mechanismen betrachtet, aufgrund deren die dispergierten Phasenanteile durch Modifizierung der Tropfengrenzphase auf Abstand gehalten werden. Die Schutzhülle

muss also einreißen oder unwirksam gemacht werden, damit unmittelbarer Tropfenkontakt bestehen kann, der zur irreversiblen Koaleszenz führt.

Bewegungen der dispersen Phase werden beispielsweise durch Wärme, Sedimentation oder äußere Strömungen induziert. Die Tropfen nähern sich einander an und werden nur noch durch einen Flüssigkeitsfilm voneinander getrennt, der aufgrund des Kapillardrucks aus dem Zwischenraum ausfließt. Mit „filmdrainage“ wird in der Literatur der Vorgang des Ausfließens bezeichnet, die dadurch ermöglichte weitere Tropfenannäherung als „film-thinning“. [Krag 1989] hat den Koaleszenzvorgang in drei Teilschritte aufgeteilt. Dabei nähern sich die Tropfen zunächst an, platten ab und Kapillarkräfte führen zum seitlichen Ausfließen des Films. Thermische oder mechanische Einflüsse, elektrische Felder oder Ultraschall können durch die Induktion von Oberflächenwellen auf die Tropfenoberflächen eine Verkleinerung der Abstände induzieren. Ist der kritische Abstand erreicht bzw. unterschritten und überwiegen zu diesem Zeitpunkt die im nächsten Kapitel beschriebenen Anziehungskräfte den abstoßenden Einwirkungen, kommt es zur Vereinigung. [McClem 2005] macht das Einreißen der adsorbierten Grenzfilmschichten „film rupture“ für die Koaleszenz der dispersen Phasenteile verantwortlich. Nach [Prin 1967] und [Myse 1964] bestimmen die rheologischen Eigenschaften des Grenzflächenfilms, ob es zum Aufbruch kommt. Es kann vermutet werden, dass die Rückstellkraft der Filmauslenkung von der Grenzflächenspannung abhängt. Die Kräfte auf die Zwischenschicht zweier Tropfen sind von [Krie 1984] beschrieben, bilanziert und diskutiert worden.

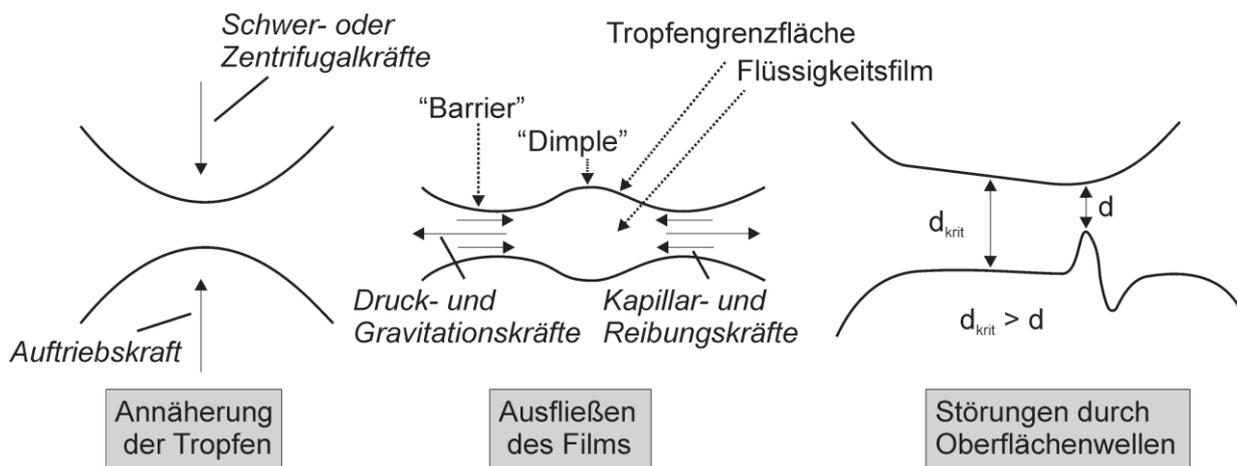


Abb. 2.10: Einzelvorgänge des Koaleszenzprozesses

Die ungleichmäßige Filmdicke zwischen den Tropfen in dem mittleren Bild der Darstellung 2.10 beruht auf dem kleineren Reibungswiderstand im Randbereich, so dass sich durch das schnellere Abfließen eine Dimplebildung ergibt [Sonn 1970]. Empirische Befunde deuten auf einen Zähigkeitseinfluss der kontinuierlichen Phase sowie der Tropfengröße hin, sinkende Koaleszenzzeiten gehen mit abnehmenden Viskositätswerten und kleinen Tropfen einher. Die kritische Dicke d_{krit} beträgt ca. 300 Å und stellt sich im Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen ein [Mane 1974]. Dabei wird deutlich, dass die Koaleszenzwahrscheinlichkeit sowohl von der Konzentration der dispersen Phase abhängt als auch maßgeblich von der Annäherungsgeschwindigkeit beeinflusst wird, die den minimal erreichbaren Abstand und die Verweildauer dort vorgibt. Die Zeitdauer des Filmeinreißen hat für die Gesamtdauer des Koaleszenzprozesses kaum Bedeutung.

[Wals 1993] und [Karb 1994] beschreiben einen stabilisierenden Einfluß eines Grenzflächenspannungsgradienten an der Tropfengrenzfläche als Gibbs-Marangoni-Effekt. Diese hydrodynamischen Stabilisierungseffekte werden in der Literatur auch verantwortlich hinsichtlich der Schaumbeständigkeit genannt und sind in [Penz 2004] beschrieben. Dieses Kriterium der

Schaumbeständigkeit geht in Kapitel 8 in die Erklärung des Spaltmechanismus ein. Durch das Ausfließen der Spaltflüssigkeit zwischen zwei sich annähernden dispergierten Tropfen bzw. der Dehnung einer Schaumlamellen-Oberfläche kommt es zu einer ungleichen Umverteilung der grenzflächenaktiven Substanzen zwischen Volumenphase und Tropfen- bzw. Lamellenoberfläche. Resultierend aus der Ungleichgewichtsverteilung setzt bis zur Einstellung eines neuen Adsorptionsgleichgewichts eine Diffusion von Tensidmaterial aus der kontinuierlichen Phase zu den Grenz- und Oberflächen ein.

Auf den Grenzflächen einander angenäherter Tropfen kann in äußeren Regionen aufgrund der lokal niedrigeren Grenzflächenspannung eine höhere Konzentration an Tensidmolekülen vermutet werden, hervorgerufen durch die einsetzende Spaltströmung. Aufgrund des mittig auf die Berührungsflächen gerichteten Konzentrationsgradienten wird Tensid im Gegenstrom zur Spaltströmung durch laterale Oberflächendiffusion zu Bereichen hoher Grenzflächenspannungen transportiert. Dadurch wird koaleszenzvermindernd Spaltsubstanz, die die dispersen Phasenanteile trennt, eingefügt. Auch punktuell verdünnte Schaumlamellen werden durch den als Marangoni-Effekt zweiter Art bezeichneten Effekt auf die ursprüngliche Lamellendicke ausgeglichen. Werden zusätzlich Bereiche hoher Grenzflächenspannung durch freie Emulgatormoleküle aus der kontinuierlichen Phase besetzt, bezeichnet die Literatur den adsorptiven Vorgang als Gibbs-Marangoni-Effekt.

Die Wiederherstellung der ursprünglichen Schaumlamellendicke durch die Reparatur von Störstellen sowie die Rückführung von grenzflächenaktiver Substanz zur Verstärkung der repulsiven Wechselwirkungen einander annähernder Grenzflächen stabilisiert disperse Systeme. Dieser Effekt, einschließlich der Gradienten in Tensid-Konzentration und Grenzflächenspannung, ist in nachfolgender Abbildung wiedergegeben.

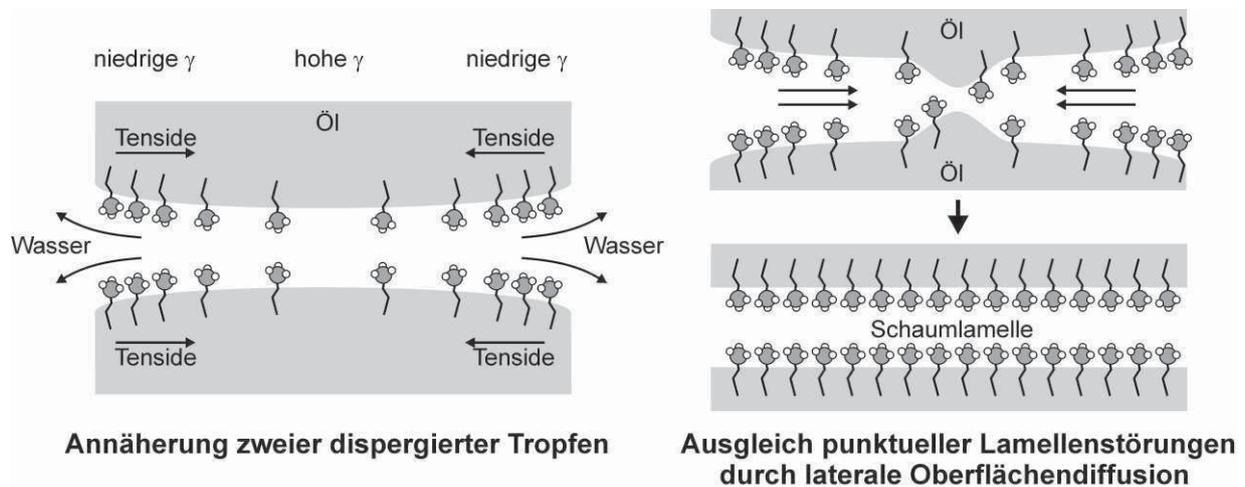


Abb. 2.11: Gibbs-Marangoni Effekt zweiter Art

Die Koaleszenz in dispergierten Systemen hängt also einerseits von der ungeordneten Brown'schen Molekularbewegung ab, die auf die Wärmebewegung der Moleküle zurückgeführt werden kann [Eins 1905]. Wenn hinzukommend die Dispersionsanziehungskräfte den sterischen bzw. elektrostatischen Abstoßungskräften überwiegen, erfolgt Koagulation.

Durch die Zugabe verdichteten Propans im vorgeschlagenen Spaltverfahren werden aufgrund dessen Löslichkeit die Öltropfen vergrößert und die Grenzflächen gedehnt. In Abhängigkeit der Tensidkonzentration und der Tensid-Adsorptionsgeschwindigkeit kann es zu Ungleichgewichtsverteilungen der Tenside und zu Grenzflächenspannungsgradienten kommen. Die Einbringung mechanischer Energie durch Rühren könnte durch die beschleunigte Tropfen-

kollision die Druckwirkung im Spalt steigern, die Spaltströmung verstärken und den in diesem Kapitel beschriebenen Effekt hervorrufen.

Koaleszenz durch Stoffübergänge

Manche Autoren berichten über eine Beeinflussung der Koaleszenz durch Stoffübergänge an Tropfengrenzflächen. Das ist insofern für diese Arbeit interessant, als dass zusätzlich zu einem ternären Stoffsystem aus Öl, Wasser und Tensid Propan zugeführt wird. Durch die unterschiedlichen Löslichkeiten der drei Emulsionsbestandteile mit Propan, die Differenzen in den Diffusionskoeffizienten Propan-Wasser und Propan-Mineralöl sowie eventuell zusätzlicher Propantransportwiderstände durch die Tensidadsorptionschichten kommt es zu Stofftransporten an Propan über die Tropfengrenzflächen der dispersen Phase. Zusätzlich können beispielsweise Temperaturänderungen zu veränderten Löslichkeiten des Tensids führen und den Tensidaufenthalt innerhalb einer Emulsionsvolumenphase attraktiver erscheinen lassen als deren Grenzflächenadsorption. Vermutlich ist auch die Löslichkeit einiger Komponenten des Multikomponentensystems Mineralöl in Wasser temperatur- oder druckabhängig. Nach [Jeff 1971] werden zwei Stoffübergangsrichtungen unterschieden.

Theoretische Beispiele dieser Arbeit:

- Propan aus dem Tropfen
- Tensid über die Grenzfläche in Volumenphase
- Veränderte Löslichkeit von Mineralölkomponenten in Wasser

Theoretische Beispiele dieser Arbeit:

- Propan in den Tropfen
- Tensid über die Grenzfläche in Volumenphase

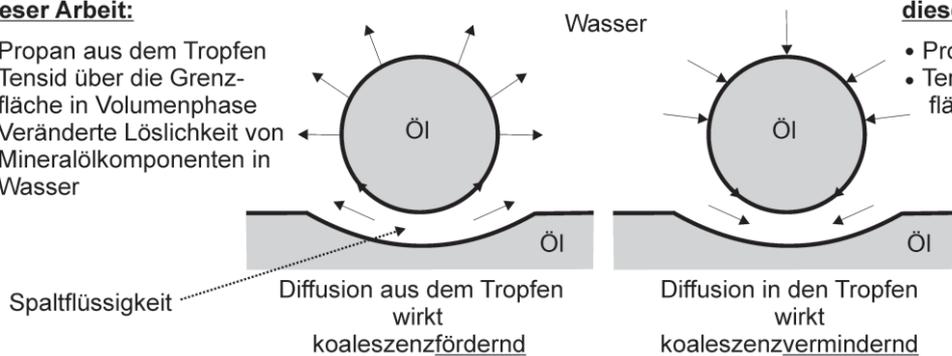


Abb. 2.12: Beeinflussung der Koaleszenz durch gerichteten Stoffübergang

Nach Abbildung 2.12 sind die Filmausfließrichtung und damit Annäherungsgeschwindigkeit und Koaleszenzzeit der Tropfen maßgeblich beeinflusst durch die Richtung des Stoffübergangs. Die Darstellung gilt unter der Voraussetzung, dass die gelöste Substanz zur Herabsetzung der Grenzflächenspannung beiträgt. Der Grund für die fördernde oder hemmende Wirkung des Stoffübergangs erklärt sich durch die hervorgerufenen Unterschiede in der Grenzflächenspannung an der Tropfenoberfläche.

Tritt gelöste Substanz durch Temperatur- oder Druckänderung aufgrund der Zugabe verdichteten Propan aus dem Tropfen aus, wird im volumenarmen Zwischenfilm schnell ein Gleichgewicht an gelöster Substanz mit den angrenzenden Oberflächen erreicht. Unter oben genannter Voraussetzung erzeugt die relative Konzentrationszunahme einen örtlichen Grenzflächenspannungsabfall. Die Grenzfläche weitet sich aus und zieht dabei koaleszenzfördernd trennende Substanz aus dem Spalt heraus. Umgekehrt führen in den Tropfen gerichtete Stofftransporte zu einer Spaltströmung, die weiteres Dispersionsmedium trennend und abstandsvergrößernd zwischen die Grenzflächen einfügt und tropfenstabilisierend die Film- und Koaleszenzvorgänge hemmt. Wie später anhand der Messergebnisse gezeigt wird, führt die Einlösung komprimierten Propan in die Ölphase zur Herabsetzung der Grenzflächenspannung.

Auch bei sich nicht im Gleichgewicht befindenden binären Systemen soll nach [Groo 1960] eine Beeinflussung des Koagulationsverhaltens durch Stofftransportvorgänge beobachtet worden sein.

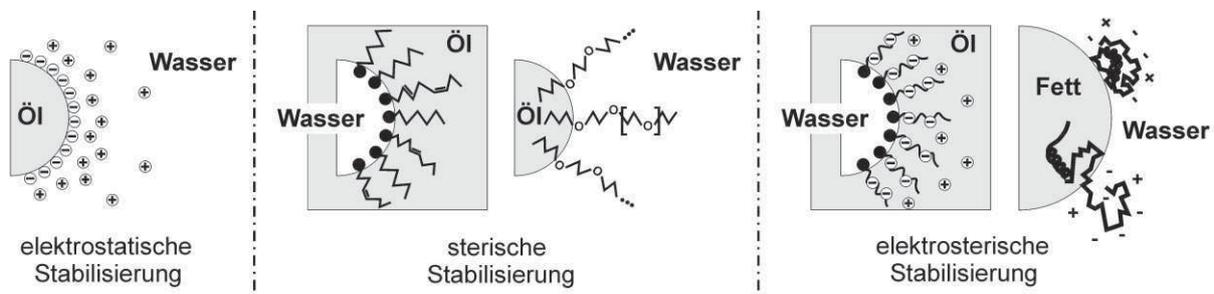
Die Randbedingungen des Koaleszenzvorganges gestalten sich bei denjenigen dispersen Systemen komplexer, deren Stabilität auf der Gegenwart oberflächenaktiver Substanzen

beruht. Neben der Annäherung auf $d \leq d_{\text{krit}}$ müssen die Grenzflächenfilme einen Kontakt und ein Ineinanderfließen erlauben. Somit nehmen die chemisch-physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Tenside maßgeblichen Einfluss auf die Koaleszenzrate und bieten eine Variation physikalischer Mechanismen der Tropfenvereinigung.

Die Koaleszenzrate wird in Systemen mit ungesättigt an Sorbat bedeckter Oberfläche durch die Anzahl der Kollisionen beeinflusst, da mit einer entsprechenden Effizienz der Tropfenvereinigung zu rechnen ist. Geschützte Emulsionen hingegen können durch kurze Reichweiten der Anziehungskräfte über die Tropfenoberfläche hinaus und stabile Grenzflächenfilme die Effizienz der Kollisionen hinsichtlich Koaleszenz erheblich herabsetzen. Es kann daher vermutet werden, dass die zeitliche Abhängigkeit der Emulsionsspaltung von der Kollisionsfrequenz nur für disperse Systeme zutrifft, deren Tensidgehalt keine ausreichende gesättigte Grenzflächenbelegung gewährleisten kann. Zudem wirken hohe Volumenanteile an disperser Phase koaleszenzfördernd.

2.4 Stabilität von mehrphasigen Multistoffsystemen

Im vorangegangenen Abschnitt der Arbeit wurde die Koaleszenz als wichtiger Mechanismus bei der Entmischung von Emulsionen identifiziert und anhand physikalischer Grundlagen beschrieben. Die Lebensdauer disperser Kolloide wird wesentlich durch interpartikuläre Wechselwirkungen bestimmt. Mit Stabilität wird die Eigenschaft der Kolloide beschrieben, während eines Beobachtungszeitraums den Dispersionsgrad nicht zu verändern. Dispergierte Kolloide weisen eine große Oberfläche und somit eine hohe freie Oberflächenenergie auf. Der thermodynamisch stabilere Zustand einer kleineren Oberfläche wird durch Agglomeration und Koaleszenz erreicht und angestrebt [Stum 1996]. Maßgebend für eine dauerhafte Verteilung der dispergierten Phase in der kontinuierlichen Matrixphase sind die abstoßenden Kräfte, die die Tropfen auf Abstand halten und vor Koagulation schützen. Der Fokus dieses Kapitels ist auf die Mechanismen der Emulsionsstabilität und deren Beeinflussbarkeit gerichtet.



Beispiele in dieser Arbeit:

FAES: Texapon N 70	FAEO: Synative AC 3370 V	FAEO: Dehydol 04 Dehydol LS3 DEO-N APG: Plantacare 1200 UP	Lebensmittel: Butter	Lebensmittel: Milch Schlagsahne
------------------------------	------------------------------------	--	--------------------------------	--

Abb. 2.13: Schematische Darstellung verschiedener Stabilisierungsmechanismen

Die Stabilisierung von dispersen Systemen kann nach Abbildung 2.13 auf unterschiedliche Arten erfolgen. Bei der elektrostatischen Stabilisierung beruht die abstoßende Wirkung auf einer Oberflächenladung. Die elektrische Ladung kann durch die Adsorption von Ionen aus der Matrix- oder dispergierten Phase an der Tropfenoberfläche bedingt sein. Auch die Dissoziation ionischer Tensidgruppen verleiht der Grenzfläche einen polaren Charakter.

Häufig findet auch eine Ionisation chemischer Gruppen statt (z.B. Carboxylgruppen). Die Oberflächenladung wird mit entgegengesetzt geladenen Gegenionen unter Bildung einer elektrostatischen Doppelschicht kompensiert. In dieser Arbeit ist die adsorptive Dissoziation des anionischen Tensids Texapon N 70[®] an der Grenzfläche ein Beispiel für eine negative Oberflächenladung durch die Sulfatgruppe und eine diffuse tropfenumgebende positive Ladung durch die Na⁺-Kationen. Die elektrostatische Stabilisierung beruht auf Coulomb-Wechselwirkungen, Abstoßungen zwischen den diffusen Ionenschichten stabilisieren die Dispersion.

Sterische Stabilisierung beruht auf der adsorptiven oder kovalenten Bindung von nicht-ionischen Tensiden (Nio-Tensiden) oder Makromolekülen wie Proteoglykanen, Proteinen oder Polymeren. Durch die Wechselwirkungen der beladenen Oberflächen werden die Tropfen an einer Annäherung gehindert, so dass die Wahrscheinlichkeit einer Koaleszenz reduziert ist. Beispiele in der vorliegenden Arbeit sind durch die drei Fettalkoholethoxylate (FAEO) und das Alkylpolyglucosid (APG) gegeben, die allesamt ungeladen sind.

Die Kombination aus den beiden beschriebenen Mechanismen ist die elektrosterische Stabilisierung. Die Stabilität der in Kapitel 6.2 untersuchten Lebensmittelemlulsionen zeigen die zusätzlich zur sterischen Stabilisierung wirkenden elektrostatischen Wechselwirkungen. Diese beruhen auf Ladung tragenden Makromolekülen wie Eiweißen oder Proteoglykanen auf der Tropfengrenzfläche. Proteoglykane sind großmolekulare Substanzen, welche aus einem überwiegenden Anteil Kohlenhydrat und einem kleinen Anteil Protein bestehen.

2.4.1 Elektrisch geladene Phasengrenzen

Die DLVO-Theorie (nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek) zur Stabilität von Kolloiden geht von der Bildung einer starren und sich nach außen anschließenden diffusen elektrochemischen Doppelschicht aus, die symmetrisch den Tropfen umschließen [Kruy 1952], [Derj 1941], [Verw 1955], [Verw 1948].

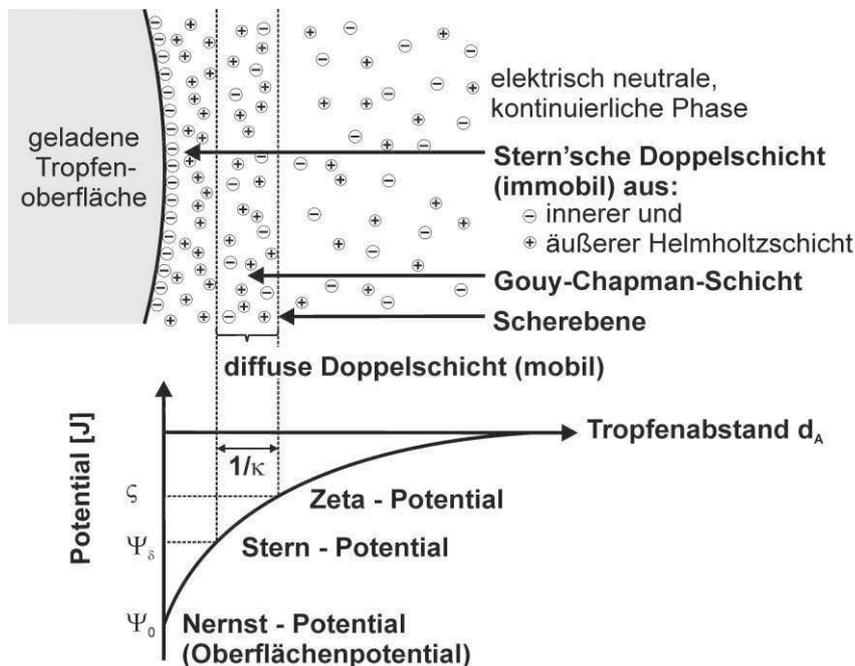


Abb. 2.14: Oberflächenpotential und Potentialverlauf im Dispersionsmedium am Beispiel eines negativ geladenen Tropfens (entspricht dem Stabilisierungsmechanismus des in dieser Arbeit verwendeten anionischen Tensids NLES Texapon N 70[®])

Die Summe der Ladungen beider Schichten entspricht dem Prinzip der Elektroneutralität. Die elektrochemische Doppelschicht disperser Tropfen wirkt bei gleichgeladenen Oberflächen als koaleszenzhemmende Barriere.

In Abbildung 2.14 sind das Oberflächenpotential und der Potentialverlauf im Dispersionsmittel dargestellt. Unmittelbar in Grenzflächennähe bildet sich durch die Anlagerung von entgegengesetzt geladenen Ionen eine immobile, relativ fest mit dem Tropfen verbundene Stern'sche Doppelschicht aus. Nach [Schü 2001] befindet sich zwischen der neutralen kontinuierlichen Matrix und der Stern'schen Doppelschicht eine nach Gouy [Gouy 1910] und Chapman [Chap 1913] benannte diffuse Ionenschicht [Hunt 1981]. An dessen Begrenzung zur kontinuierlichen Matrix wird die Potentialdifferenz als Zeta (ζ)-Potential definiert.

Die Stabilitätsbetrachtungen beziehen sich auf die abstandsabhängige, zwischenpartikuläre Wechselwirkung zwischen Anziehungs- und Abstoßungskräften und der Summe aus beiden. Dabei sind die Kräfte \vec{F} und die zugehörigen Energien E Funktionen des Abstandes d_A der wechselwirkenden geladenen Tropfen nach folgender Beziehung:

$$E = \vec{F} * dd_A \quad (\text{Gl. 2.06})$$

Zur Abstoßung einander annähernder Tropfen muss Energie aufgewendet werden. Abstoßungsenergien E_R (elektrostatische Energie) sind definitionsgemäß positiv, Anziehungsenergien E_A (van der Waals - Energie) erhalten ein negatives Vorzeichen. Beide Energieformen sind nach Gl. 2.06 als Abstandsfunktionen zu verstehen. Die resultierende Energie E_t ergibt sich aus der Summation der abstandsabhängigen Einzelenergien.

$$E_t(d_A) = E_A(d_A) + E_R(d_A) + E_{\text{Born}}(d_A) \quad (\text{Gl. 2.07})$$

Durch die überwiegend abstoßende Wechselwirkung im Fall der stabilen Emulsion entspricht das Vorzeichen der Gesamtenergie dem der Abstoßungsenergie. Diese kompensiert somit nicht nur die Anziehungskräfte, sondern verlängert auch die Lebensdauer der Emulsion. Überwiegt hingegen die van der Waals-Energie, führt das zur Koagulation der dispersen Anteile und damit irreversibel zur Koaleszenz. Das Vorzeichen der Gesamtenergie zeigt also die überwiegende Kraftrichtung an und erlaubt durch den Betrag eine ungefähre Abschätzung der Stabilität. Die abstossenden (repulsiven) und anziehenden Wechselwirkungen ergeben die in Abb. 2.15 blau hervorgehobene Gesamtwechselwirkung.

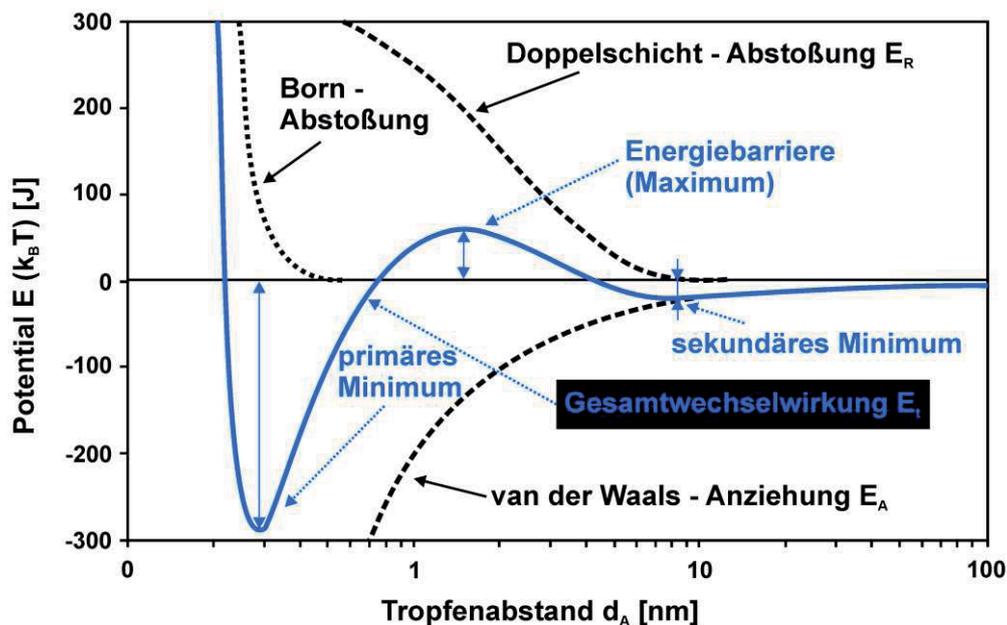


Abb. 2.15: Anziehungs- und Abstoßungspotential sowie die Gesamtwechselwirkung zwischen zwei geladenen sphärischen Kolloiden nach der DLVO-Theorie [Hofm 2004], [Derj 1987], [Derj 1989]

Bei großen Tropfenabständen werden keine Kräfte aufeinander ausgeübt, die resultierende Wechselwirkung nähert sich einem ausgeglichenen Potential an. Bei sehr kleinen Abständen zwischen den dispergierten Tropfen überwiegen die van-der-Waals-Kräfte. In der Literatur existiert eine weitere, nur in sehr kleinen Abständen wirkende und sich durch eine geringe Reichweite auszeichnende Born'sche Abstossung. Diese Energie ist bislang mathematisch nicht beschrieben, wird jedoch auf die gegenseitige Behinderung der Tropfensolvathüllen zurückgeführt. Durch diese zusätzliche Wechselwirkung resultiert ein primäres Energieminimum.

Bezüglich der Stabilität disperser Systeme sind demnach die Potentialverläufe im Abstandsbereich zwischen den beiden Energieminima maßgebend. Die Ausbildung und die Höhe der zu überwindenden „Energiebarriere“ für sich annähernde Tropfen bestimmt die Stabilität einer Emulsion. Überwiegt die thermische Energie der Tropfen der Gesamtenergie E_t erfolgt Koaleszenz und irreversible Emulsionsentmischung.

2.4.2 Emulsionsstabilisierung durch sterische Barrieren

Um Emulsionstropfen an Aggregation und Koaleszenz zur Verlängerung der Dispersionslebensdauer zu hindern, bewirkt die sterische Tensidausrichtung eine erzwungene Abstandhaltung. Diese ist in Abbildung 2.16 am Beispiel einer W/Ö-Emulsion schematisch gezeigt.

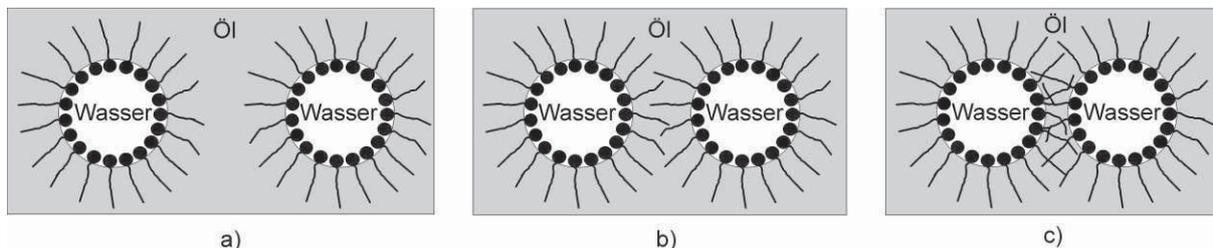


Abb. 2.16: Wechselwirkungen der sterischen Tensidbarrieren bei Tropfenannäherung
 a) keine Wechselwirkung
 b) Kettendurchdringung der hydrophoben Tensidanteile
 c) Kettenstauchung

Die hydrophoben, kettenartigen Tensidanteile werden symmetrisch um den Tropfen in die ölige Dispersionsphase gestreckt. Die Verankerung der grenzflächenaktiven Substanzen mit der Tropfenoberfläche kann physikalisch durch Adsorption als auch chemisch durch eine kovalente Bindung erfolgen. Gegenseitige Annäherung der Tropfen führt zwangsläufig zu einer Berührung der Ketten, die sich gegenseitig durchdringen und bei weiterer Verkleinerung des Abstandes stauchen. Für Kohlenwasserstoffketten bedeutet das eine Einschränkung der Bewegungsfreiheit, für das System eine Entropieabnahme.

Der Koaleszenzvorgang teilt sich in zwei Phasen auf. Der erste Teilschritt umfasst die Tropfenannäherung, die maßgeblich von der Zähigkeit der kontinuierlichen Phase beeinflusst wird. Die zweite Koaleszenzphase beinhaltet den Zusammenstoß der Tropfen und das Reißen des sie trennenden Substanzfilms, abhängig von der Grenzflächenelastizität. Das Reißen des Films tritt bei erfolgreichem lokalem Verdrängen von Tensidmolekülen ein. Das gelingt unter der Voraussetzung, dass die Anziehungskraft zwischen den Tropfen größer ist als die Desorptionsenergie der grenzflächenaktiven Substanz. Die Tenside werden auseinandergedrängt, der Grenzflächenfilm unterbrochen und bei Unterschreitung der kritischen Filmdicke d_{krit} erfolgt Koaleszenz.

In [Osmo 1975] und [Otte 1968] sind Modellansätze der sterischen Wechselwirkungen beschrieben, einen Überblick über diskutierte Modelle liefert [Napp 1983].

Die Gesamtwechselwirkung E_t sterisch stabilisierter Tropfen setzt sich analog zur DLVO-Theorie aus den repulsiven sterischen (E_R) und attraktiven Dispersionswechselwirkungen (E_A) zusammen.

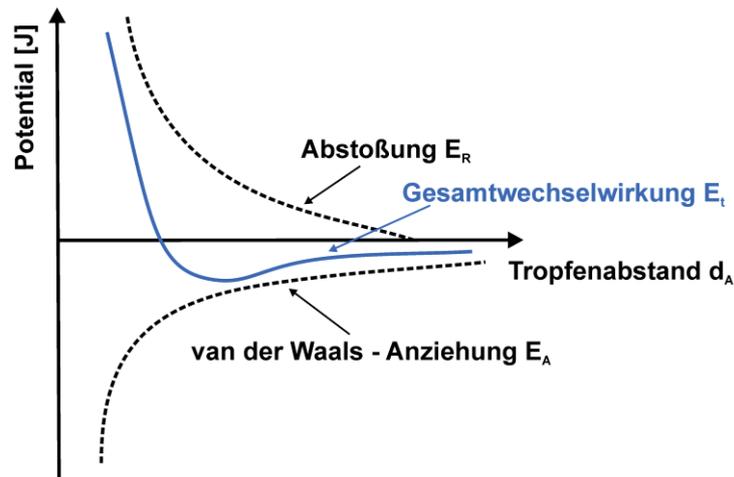


Abb. 2.17: Potentialverlauf bei der sterischen Stabilisierung kolloidaler Teilchen [Otte 1968]

Aus dem Vergleich der Potentialverläufe der elektrostatischen (Abb. 2.15) und der sterischen (Abb. 2.17) Stabilisierung wird ersichtlich, dass die elektrostatisch stabilisierten Kolloide sich in einem metastabilen Zustand befinden, wohingegen die sterisch stabilisierten Teilchen in einem thermodynamisch stabilen Zustand sind [Plan 2001]. Sterisch stabilisierte Dispersionen sind meist redispergierbar und gegenüber der Zugabe von Salz und organischen Spaltsstoffen unempfindlich. Damit reduzieren sich die Möglichkeiten erfolgreicher und vollständiger Emulsionsspaltung erheblich.

2.4.3 Systemstabilität als Resultat wechselwirkender Kräfte

Während der Tropfenannäherung der dispersen Phase verhindert ein dünner Substanzfilm aus kontinuierlicher Matrixphase die abschließend irreversible Tropfenkoaleszenz, die entscheidender Bestandteil der Emulsionsbrechung ist.

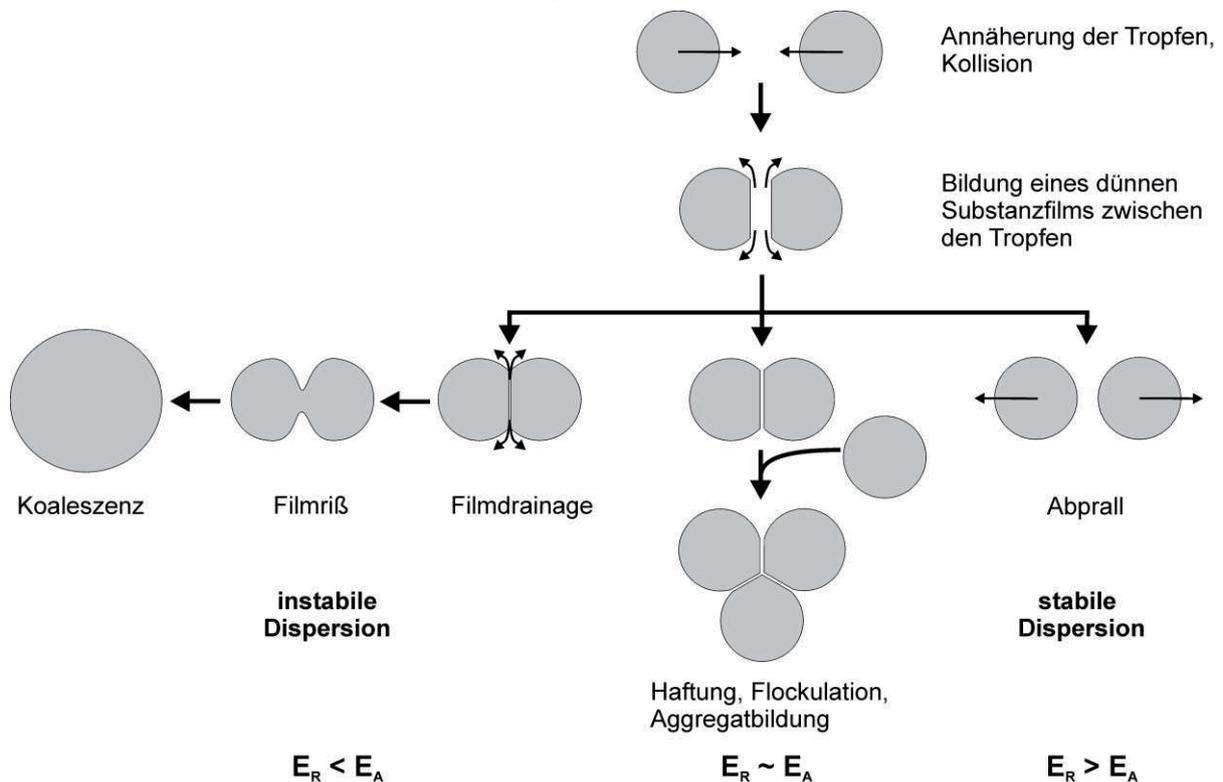


Abb. 2.18: Stabilitätsauswirkungen unterschiedlicher Wechselwirkungskräfte [Dann 2001]

Die anziehenden (E_A) und abstoßenden (E_R) Wechselwirkungsenergien zwischen den Tropfen interagieren über den dünnen Grenzflächenfilm. Zu unterscheiden sind dabei die hydrodynamischen Kräfte, die aufgrund viskoser Reibung der umgebenden kontinuierlichen Phase mit relativ großer Reichweite wirken von den oben beschriebenen, sich überlagernden Kräften wie beispielsweise van der Waals, elektrostatische, sterische, strukturelle, etc. [Isra 1992]. Das Verhältnis der abstandsabhängigen Kräfte zueinander entscheidet über die Emulsionsstabilität und damit über deren Lebensdauer. In Abbildung 2.18 wird zwischen drei Fällen unterschieden:

Sind die intermolekularen, repulsiven Kräfte stärker ausgeprägt als die anziehenden Wechselwirkungskräfte ($F_R > F_A$), entfernen sich die Tropfen voneinander und verleihen der Emulsion Stabilität [Flet 1998], [Ivan 1994].

Die Bildung von Aggregaten aneinanderhaftender Tropfen stellt sich bei etwa gleichgroßen, entgegengesetzt gerichteten Anziehungs- und Abstoßungskräften ein ($F_R \sim F_A$), die Tropfen verharren in diesem Abstand.

[Ivan 1997] beschreibt in Abbildung 2.18 links das Überwiegen anziehender Kräfte ($F_R < F_A$), Emulsionen sind in diesem Fall instabil. Filmdrainage und Filmriss führen unvermeidlich zu irreversibler Tropfenkoaleszenz, wenn die kritische Filmdicke d_{krit} lokal unterschritten wird. Das Einreißen der Tensidschicht geschieht durch zufällige Grenzflächenfluktuationen, deren Amplitude nach [Kaba 1987] durch die Grenzflächenrheologie und die kolloidalen Kräfte zwischen den Grenzflächen bestimmt sind.

Modelle zur Beschreibung von Tropfen-Tropfen-Koaleszenzphänomenen und deren Vergleich mit empirischen Befunden sind in der Arbeit von [Simo 2004] zusammengefasst.

2.5 Auswirkungen verdichteter Gase auf die Entmischung disperser Stoffsysteme

In diesem Kapitel werden die fluiddynamischen Eigenschaften der beteiligten Emulsionsphasen in Gegenwart von verdichteten Gasen beschrieben und die resultierende Entmischungskinetik der dispersen Stoffsysteme erarbeitet. Dabei stellt die Sedimentation der dispersen Phase einen bedeutenden Teilschritt als Aufrahm- und Koaleszenzprozess für die zeitabhängige Demulgierung dar. Das gilt sowohl für aufsteigende Öltropfen einer Ö/W-Emulsion als auch für absinkende makroskopische Wasseransammlungen in einer öligen Matrixphase.

Der größte Einfluss auf die Sedimentationsgeschwindigkeit geht von der Tropfengröße der dispersen Phase aus, die nach Stokes quadratisch in Gleichung 2.05 eingeht. Neben dieser geometrischen Größe wirken sich die Viskosität der kontinuierlichen Phase sowie die Dichtedifferenz zwischen der dispersen Phase und dem Dispersionsmedium auf sedimentierende Dispersphasenanteile aus. Je niedriger die Viskosität der kontinuierlichen Phase und je größer die Dichtedifferenz zwischen den unmischbaren Emulsionsphasen, desto schneller entmischt sich die Dispersion. Anhand dieser vier Größen kann die Stabilität und die zeitabhängige Entmischung einer Emulsion beeinflusst werden. Mit der Steigerung der Temperatur lässt sich die Sedimentationskinetik erhöhen und die Phasentrennung beschleunigen. Das ist in Abbildung 2.19 beispielhaft am Stoffsystem Sojaöl / Wasser graphisch dargestellt. Die Aufstiegs- geschwindigkeit der Öltropfen (schwarz) bzw. die Sedimentationsgeschwindigkeit der Wassertropfen (rot) sind jeweils in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Rechnungen gehen einheitlich von einem Tropfendurchmesser von $1 \mu\text{m}$ aus. Die Stoffdaten sind [Weid 1999] und [Weid 2004] entnommen und in Anhang II.I beigefügt.

Die viskositätsabsenkende und dichtedifferenzverstärkende Wirkung der Temperatursteigerung führt zu einer Zunahme der Sedimentationsgeschwindigkeit sowohl in einer Ö/W- als auch W/Ö-Emulsion. Bei einer Temperaturerhöhung um 80 K lässt sich die Aufrahmge-

schwindigkeit bei wässriger Umgebung um ca. das sechsfache steigern, dem steht im öligen Dispersionsmedium ein ca. sechzehnfach schnelleres Erreichen der Oberfläche gegenüber.

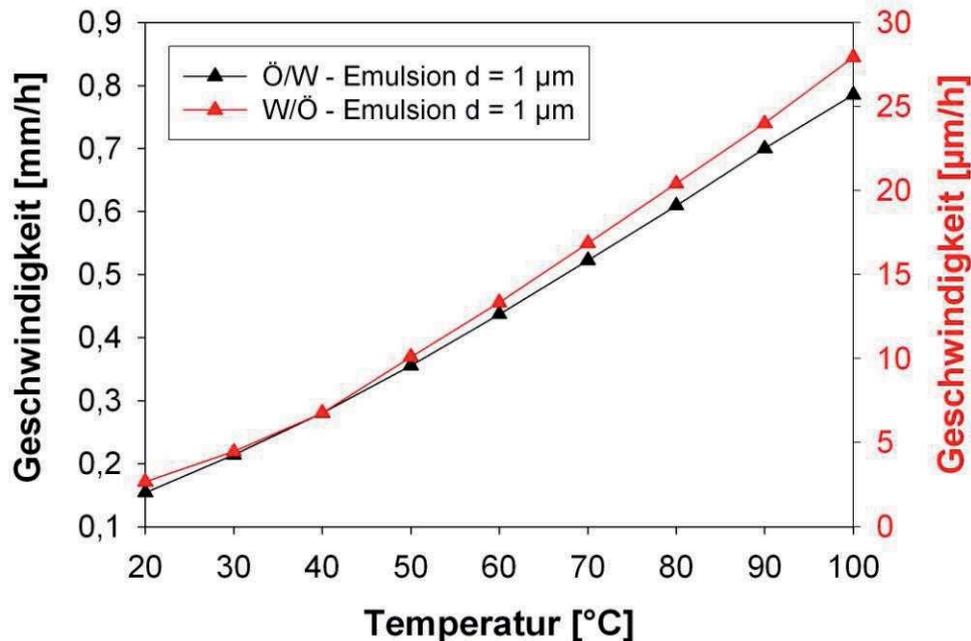


Abb. 2.19: Temperaturabhängige Sedimentationsgeschwindigkeiten von dispersen Tropfen gleicher Größe von 1 µm in öliger bzw. wässriger Matrixphase

Ausschlaggebend für die beschleunigte Emulsionsentmischung sind die sedimentationsgünstigen fluiddynamischen Stoffeigenschaften, erzielt durch die Zugabe verdichteten Gases.

In Abbildung II.I.01 im Anhang II.I sind die Löslichkeiten der Stoffsysteme Sojaöl / CO₂ und Sojaöl / C₃H₈ in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck aufgetragen. Beiden Stoffsystemen ist die zunehmende Löslichkeit der verdichteten Gase in der koexistierenden Ölphase mit sinkender Temperatur und steigendem Druck gemein. Die Löslichkeiten verdichteten Propanes in Sojaöl übertreffen die des Kohlendioxids.

Zur Steigerung der Entmischungsgeschwindigkeit disperser Systeme sind die Auswirkungen der Gaseinlösungen auf die Viskosität und Dichte der gasgesättigten Emulsionsphasen entscheidend. In den Abbildungen II.I.02 und II.I.03 im Anhang II.I sind die Viskositäten und Dichten der propan- und kohlendioxidgesättigten Ölphasen dargestellt. Es zeigt sich, dass die Propaneinlösung sowohl zu einer reduzierten Dichte als auch einer abnehmenden Viskosität der öligen Emulsionsphase führt. Die Einlösung von Kohlendioxid hingegen führt neben einer reduzierten Viskosität zu einer Dichtezunahme. Beide fluiddynamischen Stoffgrößen werden durch die Gegenwart verdichteter Gase sedimentationsbegünstigend beeinflusst. Hinsichtlich des Ziels einer beschleunigten Emulsionsspaltung erweist sich Propan als das geeignetere Extraktionsmittel.

Einflussnehmend auf die Entmischungskinetik disperser Systeme ist die Auswirkung eingelösten Gases auf die Tropfengröße zu berücksichtigen. Mit zunehmender Einlösung des Gases in die ölige Phase nimmt das Tropfenvolumen unter der Voraussetzung, dass die einlösende Gasmenge der durch Extraktion abgeführten Substanz überwiegt, zu. Aus den Phasengleichgewichten und den Gemischdichten unter Hochdruckbedingungen lässt sich auf die relative Tropfenvolumenzunahme gasgesättigter Öltropfen schließen.

Ausgehend von einer Öltropfengröße bei $p = 1$ bar und $T = 100$ °C sind in nachfolgender Tabelle die relativen Volumenzunahmen der dispergierten Ölphase zusammengestellt.

Stoffsystem	Temperatur [°C]	Druck [bar]	rel. Volumenzunahme [%]
Sojaöl / Kohlendioxid	100	200	11
	130	200	12
Sojaöl / Propan	100	80	59
	130	200	105

Tab. 2.02: Berechnung der relativen Tropfenvolumenzunahmen in Gegenwart verdichteter Gase unter ausgewählten Parametern

Die Gaseinlösungen führen übereinstimmend unter den betrachteten Parametern zu einer Tropfenvolumenzunahme durch Sättigung des Öltropfens an Extraktionsmittel. Der Effekt der Volumenvergrößerung disperser Tropfen unter $T = 130^{\circ}\text{C}$ und $p = 200$ bar übertrifft in Gegenwart von Propan etwa mit einem Faktor von 9 den des Kohlendioxids. Somit wirkt sich Propan auch bezüglich der Tropfengrößenzunahme begünstigend auf die Spaltungskinetik von Öl-/Wassergemischen aus.

In Abbildung 2.20 sind die Geschwindigkeiten des Tropfenaufstiegs beider gasgesättigter Ternärsysteme aus Wasser und Sojaöl in Abhängigkeit des Druckes, der Temperatur und der Extraktionsmittel Propan und Kohlendioxid aufgetragen. Den Berechnungen liegen Tropfengrößen von $1\ \mu\text{m}$ unter Atmosphärendruck auf entsprechendem Temperaturniveau zugrunde.

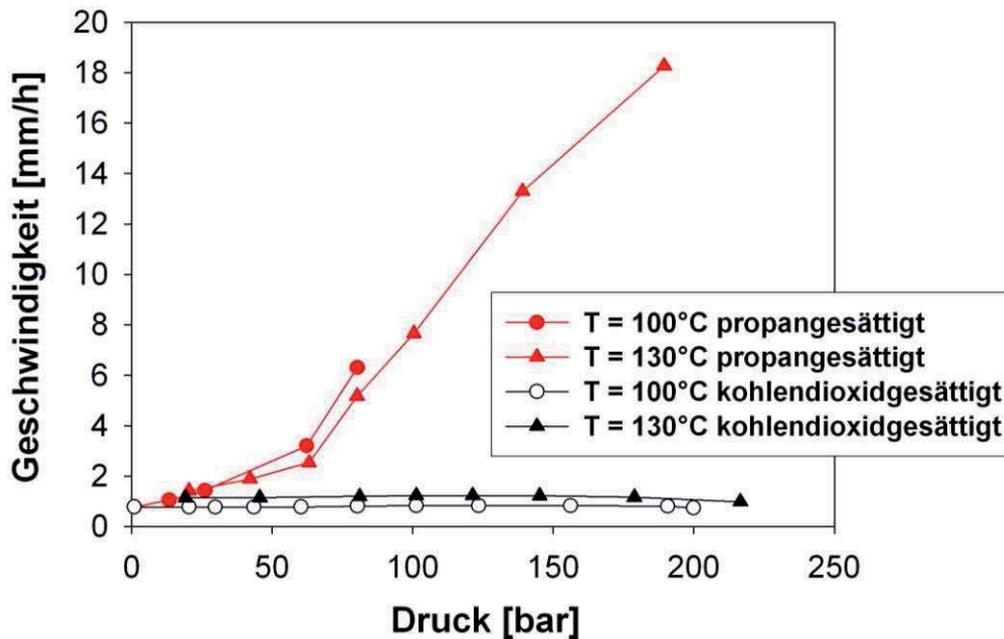


Abb. 2.20: Aufstiegsgeschwindigkeiten von Öltropfen in Gegenwart von Propan und Kohlendioxid bei $T = 100^{\circ}\text{C}$ und 130°C in Abhängigkeit vom Druck (Ausgangsgröße: $1\ \mu\text{m}$ bei $p = 1$ bar)

Die Gegenwart verdichteten Kohlendioxids zeigt keine Druck- und Temperaturabhängigkeit beim Tropfenaufstieg. Hingegen weisen die propangesättigten Öltropfen mit zunehmendem Druckniveau steigende Geschwindigkeitswerte auf. Die Geschwindigkeit kann bei $T = 100^{\circ}\text{C}$ um das ca. 18-fache gesteigert werden, in Bezug zur Raumtemperatur verläuft die Sedimentation mit 180-facher Geschwindigkeit.

In diesem Kapitel wurde der geschwindigkeitssteigernde Einfluss verdichteter Gase auf die Phasenseparierung disperser Systeme anhand fluiddynamischer Stoffgrößen und geometrischer Größen gezeigt. Propan begünstigt im Vergleich zum Kohlendioxid die beschleunigte Emulsionsspaltung. Die Untersuchungen zum Spaltverhalten von Emulsionen in Kapitel 6 werden zeigen, ob die verbesserte Emulsionsspaltung des neuartigen Verfahrens ausschließlich auf der beschleunigten Sedimentation disperser Tropfen in Gegenwart verdichteter Gase beruht.

2.6 Natürliche Dispersionssysteme: Lebensmittelemulsionen

In diesem Unterkapitel werden der Aufbau und die Besonderheiten von Adsorptionsfilmen aus natürlichen Emulgatoren von Lebensmittelemulsionen beschrieben. Diese bilden in Kapitel 8.3 die Diskussionsgrundlage zur Spaltung von Dispersionen aus biologischen Substanzen in Gegenwart von verdichtetem Propan.

2.6.1 Milch als Ö/W-Emulsion (Vollmilch: 3,5% Fett)

Vollmilch ist ein polydisperses System verschiedener Inhaltsstoffe und stellt mit einem Wasseranteil von nahezu 88 % eine „Öl in Wasser“-Emulsion dar. Die Fettfraktion von 3,5 % liegt dispergiert als Fetttropfchen in der wässrigen Matrixphase vor, die von einer komplex zusammengesetzten und strukturierten Membranhülle umschlossen sind. Dabei handelt es sich um eine biologische Tröpfchenhülle, die bereits bei der Sekretion der Fetttropfchen aus der Milchdrüsenzelle in das Drüsenvolumen entsteht. Dabei wird durch ca. 2 g Hüllmaterial pro 100 g Fett Emulsionsstabilität vermittelt.

Nach [Schl 1995] und [Ullm 1978] lassen sich folgende Milchinhaltstoffe tabellieren:

Bestandteile	Gehalt in Milch [Gew.-%]	Bestandteile	Gehalt in Milch [Gew.-%]
Wasser	~ 88	Aschenbestandteile	0,7 - 0,97
Fett	3,64 - 3,88	Citronensäure	0,25 - 0,28
Proteine	3 - 3,22	Minorbestandteile	0,1
Lactose	4,5	z.B. Vitamin A,B ₂ ,C	

Tab. 2.03: Inhaltsstoffe und Zusammensetzung der Vollmilch

Das Milchfett setzt sich überwiegend (~98 %) aus gemischten Triglyceriden zusammen. Nach [Iver 1967] wurden 84 verschiedene Fettsäuren nachgewiesen. Arbeiten von [Schl 1995] zufolge variiert die Temperatur, bei der das gesamte Milchfett flüssig vorliegt zwischen 34,5 und 37°C. Der größte Anteil an Milcheiweiß (Proteine) wird durch das Casein gestellt, Albumin macht am Gesamtgewicht der Milch ca. 0,4% aus. Zusätzlich befinden sich Molkenproteine in der Milch, zu denen Lactoglobuline, Immunglobuline und Serumalbumin zählen.

2.6.2 Struktur von Fettkugelmembranen

Sowohl der Aufbau und die Struktur von Tensidadsorptionsfilmen biologischen Ursprungs, sowie deren Beeinflussbarkeit durch thermische oder mechanische Einwirkungen sind für die in Kapitel 8.3 diskutierten Emulsionsspaltungen an Lebensmitteldispersionen von entscheidender Bedeutung. Natürliche Emulgatoren zeigen im Gegensatz zu den synthetischen Tensiden dieser Arbeit zusätzlich temperaturabhängige, die Emulsionsspaltung erschwerende Koagulations- und Vernetzungseigenschaften an der Grenzfläche.

2.6.2.1 Nativer Tensid-Adsorptionsfilm

Zur Untersuchung der Hüllenstruktur eines Fetttropfens in der Milch hat sich für die elektronenmikroskopische Darstellung die Gefrierätztechnik als vorteilhaft erwiesen. Die Umhüllung der feindispersierten Fettfraktion charakterisiert sich durch einen heterogenen Aufbau und ist in Abbildung 2.21 dargestellt. Neben einer weitgehend unstrukturierten und ca. 50–100 Å dicken, membranartigen Schicht, welche das Fetttropfchen gleichmäßig bedeckt, sind daran angelagerte kugelförmige Assoziate von ca. 300–2000 Å Durchmesser zu erkennen. [Buch 1970] ging davon aus, dass es sich dabei vermutlich um Lipoprotein-Mizellen handelt, da ihr Aussehen deutlich von dem eines Caseinteilchens abweicht.

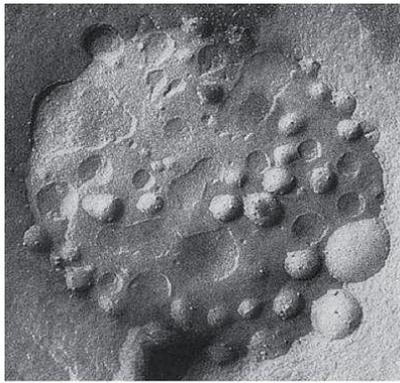


Abb. 2.21:
 Oberfläche eines Fettkügelchen der Milch
 mit dünner Hüllschicht und Lipoprotein-
 Mizellen;
 Maßstab: 80 000 : 1 [Buch 1970]

Nach [Borc 2004] kann folgendes Modell einer nativen Fettkugelmembran vermutet werden, obwohl die Struktur sehr komplex und noch nicht vollständig geklärt ist [Buch 1997].

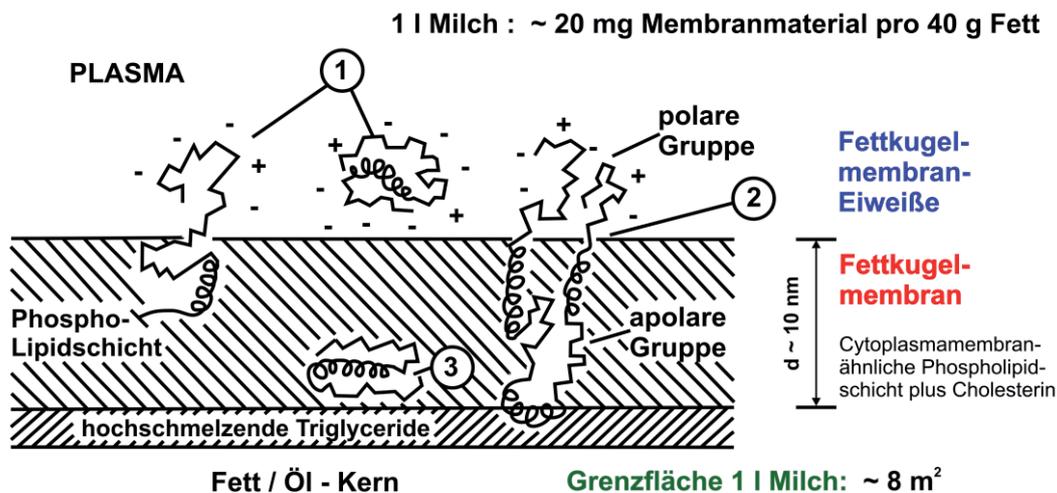


Abb. 2.22: Modellvorstellung einer primären, nativen Fettkugelmembran
 [McPher 1983], [Fois 2005], [Fink 1984]
 „1“: hydrophile Enzyme; „2“: Glykoproteine; „3“: stark hydrophobe Proteine

Die primäre Fetttropfenmembran der Rohmilch besteht nach [Schl 1995] und [Math 2000] aus Proteinen, Glykoproteinen, Cholesterin, Neutralfetten und Enzymen. Einige Komponenten weisen eine grenzflächenaktive Wirkung ähnlich eines Emulgators auf, ermöglichen somit die stabile Dispergierung lipophiler Substanz in wässriger Phase. Abbildung 2.22 zufolge grenzt an die Triglyceridhülle eine Phospholipidschicht. An diese sind originäre Grenzschichtmoleküle angelagert (1), in sie eingelagert (3) oder transmembranär (2) angeordnet. Geladene Eiweiße vermindern durch elektrostatische Abstoßung die Agglomerationsneigung. Der äußere zum Plasma gerichtete Membranteil ist hydrophil, dessen polare Gruppen mit negativer Nettoladung eine teilweise Stabilisierung der einzelnen Fetttropfen durch elektrostatische Abstoßung bewirken.

Hinsichtlich des Spaltmechanismus und der Schaumneigung sind die in Tabelle 2.03 aufgeführten Casein- und Molkenproteine in einem Mengenverhältnis Casein / Molkenproteine von 82 % / 18 % hauptverantwortlich. Arbeiten von [Darl 1978] zeigen, dass Casein bevorzugt angelagert und auch fester gebunden wird als Molkenproteine.

Caseine sind durch fehlende inter- und intramolekulare Disulfidbrücken flexibel und werden als hydrophobe Proteine klassifiziert. Durch instabile Proteinstrukturen führen freigelegte hydrophobe Reste zu der charakteristischen Grenzflächenhydrophobizität und -aktivität dieser Eiweißklasse. Die Caseine liegen in der Milch kolloid-dispers in Form von Mizellen vor, manche Autoren wie [Fox 2003] beschreiben ihre Struktur als Aggregation aus Submizellen. Durchschnittliche Größe dieser Mizell-Aggregate liegt bei ca. 150 nm. Nach [Jenn 1984] weisen diese Micellen eine locker angeordnete Innenstruktur auf, vorhandene Porenweiten in Nanometergröße ermöglichen die Diffusion kleinerer Moleküle in das Aggregat. Vermutlich

besteht somit auch für Propanmoleküle die Möglichkeit der Penetration in die mizellaren Strukturen der Eiweißemulgatoren. Die Molkenproteine sind in der Milch hingegen molekulardispers verteilt. Majorer Vertreter dieser Gruppe ist das hydrophobe β -Lactoglobulin.

2.6.2.2 Sekundärer Tensid-Adsorptionsfilm

Die in dieser Arbeit eingesetzte handelsübliche Vollmilch wurde von Seiten des Herstellers einem Erhitzungs- und Homogenisierungsprozess unterzogen. Zur Emulsionsstabilisierung wird bei der mechanischen Behandlung der Fettkugeldurchmesser verkleinert, die Aufrahmggeschwindigkeit entsprechend Gleichung 2.05 verringert. Nach [Borc 2004] wird dabei jedoch die native (originäre) Fettkugelmembran ausgedünnt bzw. abgelöst, die Fettoberfläche wird vergrößert und durch adsorbierte Milchproteine in eine sekundäre Grenzschicht neuer Zusammensetzung überführt [Boek 1995, Schl 1995]. In 1 ml Milch sind etwa $(5-10) \cdot 10^9$ membranumhüllte Fettkügelchen enthalten. Deren Durchmesser betragen zwischen 0,1 und 10 μm , durch die Homogenisierung wird die Tropfengröße auf unter 1 μm gesenkt. Eine modellhafte, sekundäre Grenzfläche einer Fettkugel nach einem Homogenisierungsprozess ist in Abbildung 2.23 gezeigt. Diese ähnelt der in Abbildung 2.21 dargestellten Aufnahme mit abweichenden Strukturidentifizierungen.

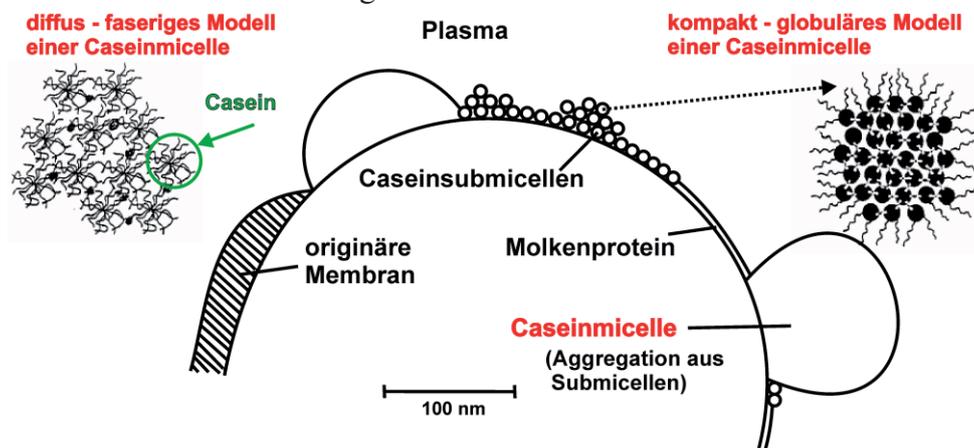


Abb. 2.23: Modellhafte Vorstellung der Fetttropfenmembran einer homogenisierten Milch [Wals 1994], [Cream 1996]

Die sekundäre Membran setzt sich aus Caseinmicellen, Submizellschichten, Molkenproteinen und Fragmenten der primären Tropfenumhüllung zusammen. Die Membranzusammensetzung variiert dabei nach [Cano 1997] in Abhängigkeit mehrerer Homogenisierungsprozessparameter. Die Komponenten sind ungeordnet, zufällig über die Phasengrenze homogenisierter Fetttropfen verteilt und ergeben durch ihre unterschiedlichen Größen eine lokal äußerst unterschiedliche Membrandicke zwischen 3 nm bei monomolekularer Bedeckung und 100 nm im Falle einer weitgehend unzerlegten Caseinmizelle.

2.6.3 Temperaturabhängige Adsorptions-, Desorptions- und Vernetzungseignung von natürlichen Emulgatoren

Lebensmittelrelevante, grenzflächenaktive Substanzen setzen sich aus einer Gruppe niedermolekularer Emulgatoren (Phospholipide und Mono- bzw. Diglyceride) und einer Gruppe makromolekularer Emulgatoren (Proteine) zusammen. Der komplexe Aufbau proteinogener Emulgatoren unterscheidet sich von dem aus hydrophilen und lipophilen Anteilen bestehendem niedermolekularem Tensid durch über das gesamte Molekül verteilte hydrophile und -phobe Bereiche. Daraus folgen nach [Damo 1997] und [Dick 1992] unterschiedliche Adsorptionsmechanismen und Molekülausrichtungen.

Abbildung 2.22 stellt die Verankerung der Emulgatoren in der Grenzflächenschicht dar. Ein Teil des Peptids lagert sich als Kette direkt an die Tropfenhülle an, ein großer Molekülbereich verbleibt laut Abbildung 2.24 schleifenförmig gewunden in der kontinuierlichen Matrixphase.

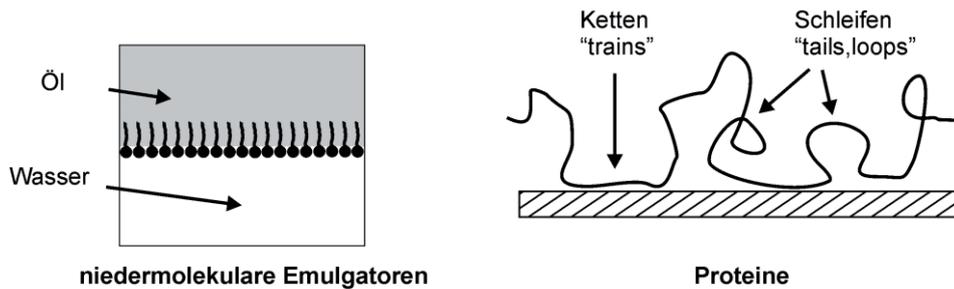


Abb. 2.24: Adsorptionsverhalten grenzflächenaktiver Substanzen an einer Grenzfläche
 links : niedermolekulare Emulgatoren (Kap. 5.1 dieser Arbeit)
 rechts: makromolekulare Proteine (Kap. 8.3 dieser Arbeit) [Dick 1992]

Zusätzlich zur Vollmilch wird Schlagsahne (Rohrahm) mit einem Gesamtfettgehalt von 30 % dem Spaltverfahren unterzogen (Kapitel 6.2.2). Rohrahm ist eine aus Milch durch Anreicherung des MilCHFettanteils hergestellte Ö/W-Emulsion.

Als Stabilitätskriterium der Fettkugelmembran von Rohrahm ist in Abbildung 2.25 der Indikator „Freifettgehalt“ in Abhängigkeit der Temperatur erfasst. Emulgatorfreie Fettoberflächen bzw. unvollständige sekundäre Tensidadsorptionen ermöglichen durch fehlende Protein- und Emulgatorbelegung die Extraktion ungeschützten, freien Fettes.

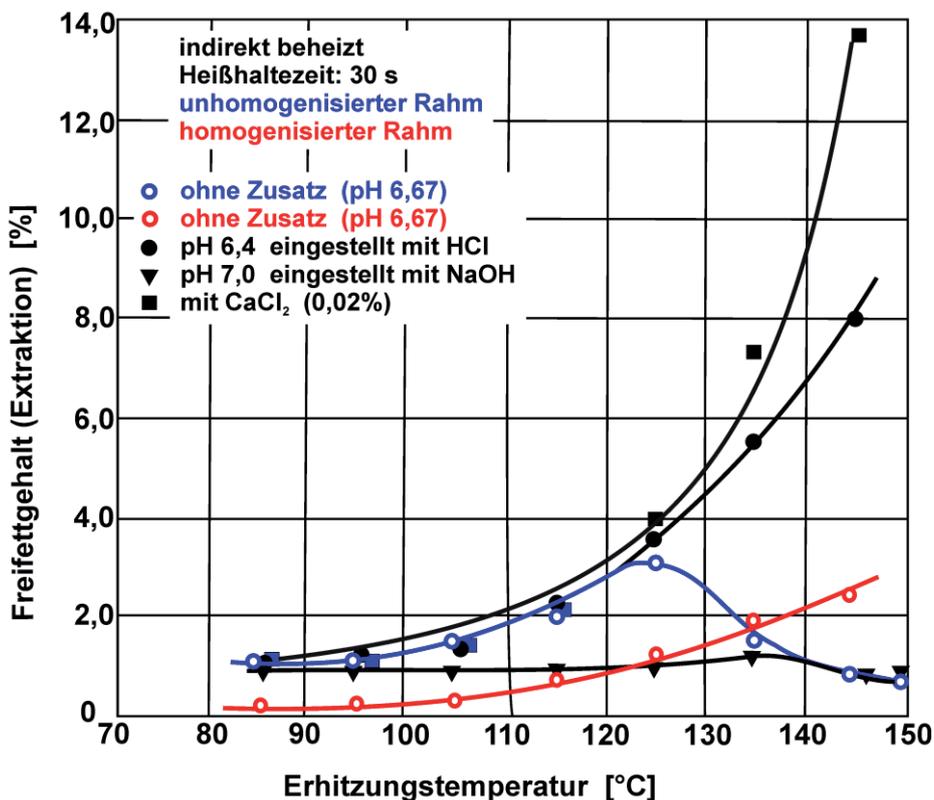


Abb. 2.25: Extraktgehalt von Rahm in Abhängigkeit der Erhitzungstemperatur [Kess 1986]

Je größer die Menge extrahierbaren Fettes desto instabiler ist die Tensidtropfenumhüllung. Freifett bezeichnet den ungeschützten, extrahierbaren Fettanteil, anhand dessen die Permeabilität und Stabilität der Fettkugelmembran abgeschätzt werden kann. Der extrahierbare Anteil lipophiler Phase ist somit als Indikator der Emulsionsstabilität und der zu erwartenden Lebensdauer eines dispersen Stoffsystems zu verstehen.

Zur Bestimmung des Freifettgehaltes in Rahm sind in der Literatur zwei Methoden beschrieben. Die Zentrifugationsmethode wurde speziell für Rohrahm standardisiert [Fink 1986-a]. Die Extraktionsmethode [Fink 1986-b] offeriert eine zweite Möglichkeit zur Beurteilung der temperaturinduzierten Membranpermeabilität.

In Abbildung 2.25 weist der unvorbehandelte Rahm (blaue Symbole) einen durchschnittlichen volumenbezogenen Tropfendurchmesser von ca. 4,5-5 μm auf, die homogenisierte Sahne (rote Symbole) von etwa 2-3 μm . Der pH-Wert liegt in beiden Fällen zwischen 6,6-6,7. Die extrahierten Fettmengen (schwarze Symbole) beschreiben sowohl für unhomogenisierten als auch homogenisierten Rahm eine analoge Änderung der Membranstabilität als Reaktion auf Modifizierungen der Milieubedingungen. Die Zugabe von Salz (CaCl_2) und Säure (HCl) schwächen die Membranstabilität und führen mit steigenden Temperaturen zu einem Anstieg extrahierbaren Fettes. Ein alkalischer pH-Wert (NaOH) beeinflusst die Permeabilität der Emulgatorhülle nicht und weist nahezu temperaturunabhängig konstante Freifettgehalte auf.

Für die vorliegende Arbeit interessiert insbesondere die Membranstabilität in Abhängigkeit der Temperatur und ohne Zugabe weiterer Zusätze. Unhomogenisierter Rahm (blaue Kurve) zeigt unterhalb von 105°C keine merklichen Stabilitätsverluste. Fetttropfen in unhomogenisiertem Rahm sind von einer nativen Primärmembran umhüllt, die im Temperaturbereich zwischen 115°C-135°C die größte Destabilisierung zeigt. Die reduzierte Membranstabilität kann mit proteinogenen Entfaltungsvorgängen als auch der Denaturierung von originären Membranproteinen und Lipoproteinkomplexen erklärt werden [Gree 1961; Peer 1969]. Oberhalb von 125°C nimmt die Stabilität der Membran aufgrund fortschreitender Vernetzung originärer und angelagerter Proteine wieder zu.

Homogenisierter Rahm (rote Kurve) zeigt ein abweichendes temperaturabhängiges Stabilitätscharakteristikum. Die Vorbehandlung führt zu einer neuen Belegungszusammensetzung der vergrößerten Grenzfläche (Sekundärmembran). Der extrahierbare Fettanteil steigt mit zunehmender Extraktionstemperatur. [Kess 1987] macht dafür die mit steigender Temperatur zunehmende Aggregation des Caseins verantwortlich, die ursprünglich gleichmäßige Caseinbelegung wird örtlich zusammengelagert, so dass Fett aus der Tropfenhülle austritt. β -Casein (hydrophob) ist Hauptbestandteil der Sekundärmembran [Buch 1970]. Diese temperaturunempfindliche grenzflächenaktive Substanz verleiht der Emulsion ein stabiles Verhalten.

Zwischen 85 und 150°C konnte ohne die Modifizierung der Milieubedingungen (Säure, Salz) die extrahierte Fettmenge nicht über 3% gesteigert werden. Die Membranstabilität lässt sich durch die bloße Temperatursteigerung nur so weit reduzieren, dass sich maximal 10% der enthaltenen Gesamtmenge an Fett extrahieren lassen.

2.6.4 Butter als W/Ö-Emulsion (Butter: 84% Fett)

Butter stellt das in einem mehrstufigen Prozess aus der Milch gewonnene wasserhaltige Milchfett dar. Zur Herstellung von 1 kg Butter wird gemäß Abbildung 2.26 ca. 20 l Milch benötigt.

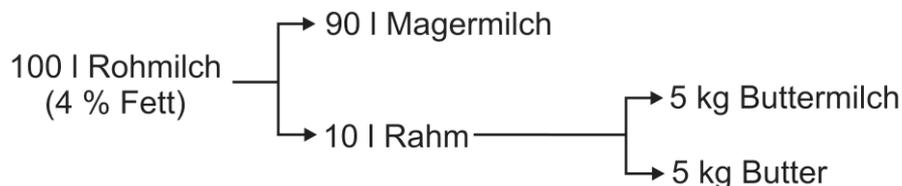


Abb.2.26: Schema des Mengenflusses bei der Herstellung von Butter aus Rohmilch [Fois 2005]

Der Fettanteil liegt je nach Herstellungsverfahren zwischen 81 - 85 %. Abzüglich eines maximal 16%-igen Wasseranteils entfallen ca. 2 Gew.-% der Buttermasse auf fettfreie Trockenmasse gemäß den Milchbestandteilen. Ein Verfahrensschritt des Herstellprozesses ist die Butterung, in der durch Schlagen oder Schütteln eine Phasenumkehr von einer Ö/W (Rahm) - in eine W/Ö-Emulsion, nach mechanischer Fettkugelmembran-Zerstörung durch Aufschäumung, herbeigeführt wird [Kess 1976, Voss 1975].

3. Verfahren zur Emulsionsspaltung

In diesem Kapitel soll der Stand der Technik hinsichtlich der Verfahren zur Entsorgung von verunreinigten und gealterten Öl- / Wasser - Emulsionen dargestellt und gruppiert werden. Schwierigkeiten bei der Auswahl eines geeigneten Verfahrens zur Phasenseparierung disperser Stoffsysteme bestehen durch die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Öl-/ Wasser-Gemische und den verschiedenen Stabilitäten der dispersen Systeme, die häufig durch eine komplexe Mischung verschiedener grenzflächenaktiver Substanzen in unterschiedlichen Konzentrationen bewerkstelligt werden. Durch die hohen Entsorgungskosten ist bereits eine Separierung der Öl- und Wasserphase im metallverarbeitenden Betrieb wünschenswert und ökonomisch sinnvoll. Ziel ist demnach durch die Gegenüberstellung der verschiedenen Spaltverfahren ein kostengünstiges Trennverfahren herauszufinden, eventuell gekoppelt mit einer einfach handhabbaren Nachbehandlung, das zu verwertbaren, wasser- und feststofffreien Ölanteilen und zu einer ablassfähigen Wasserphase führt. Durch die in Kapitel 1.2 dargestellten üblichen Verdünnungsgrade von KSS-Konzentraten handelt es sich bei den meisten Dispersionen aus der Metallverarbeitung um Ö/W-Emulsionen. Dabei enthalten viele der industriellen Abfall-Emulsionen einen Feststoffanteil, so dass in einigen Fällen die Bezeichnung öl- und wasserhaltige Schlämme zutreffend erscheint.

3.1 Konventionelle Entsorgungsverfahren gebrauchter Emulsionen

Die Entsorgungsverfahren werden gemäß Abbildung 3.01 in zwei Hauptkategorien unterteilt. In die eine Kategorie kommen Behandlungsverfahren, bei denen die Beseitigung der Dispersion als Gemisch vorrangig ist. Im Mittelpunkt vorliegender Arbeit steht aber die Auftrennung der Emulsion, die Rückgewinnung der Kohlenwasserstoffe und die Aufreinigung der wässrigen Phase mit der anschließenden Entsorgung über das öffentliche Kanalnetz. Der Vollständigkeit halber wird die erste Kategorie genannt, findet aber im Rahmen dieser Arbeit keine weitere Bedeutung.

Die Spaltverfahren werden nach ihren Wirkprinzipien in mechanische, physikalische und chemische Verfahren eingeteilt [Weid 1991], [Töns 1992].

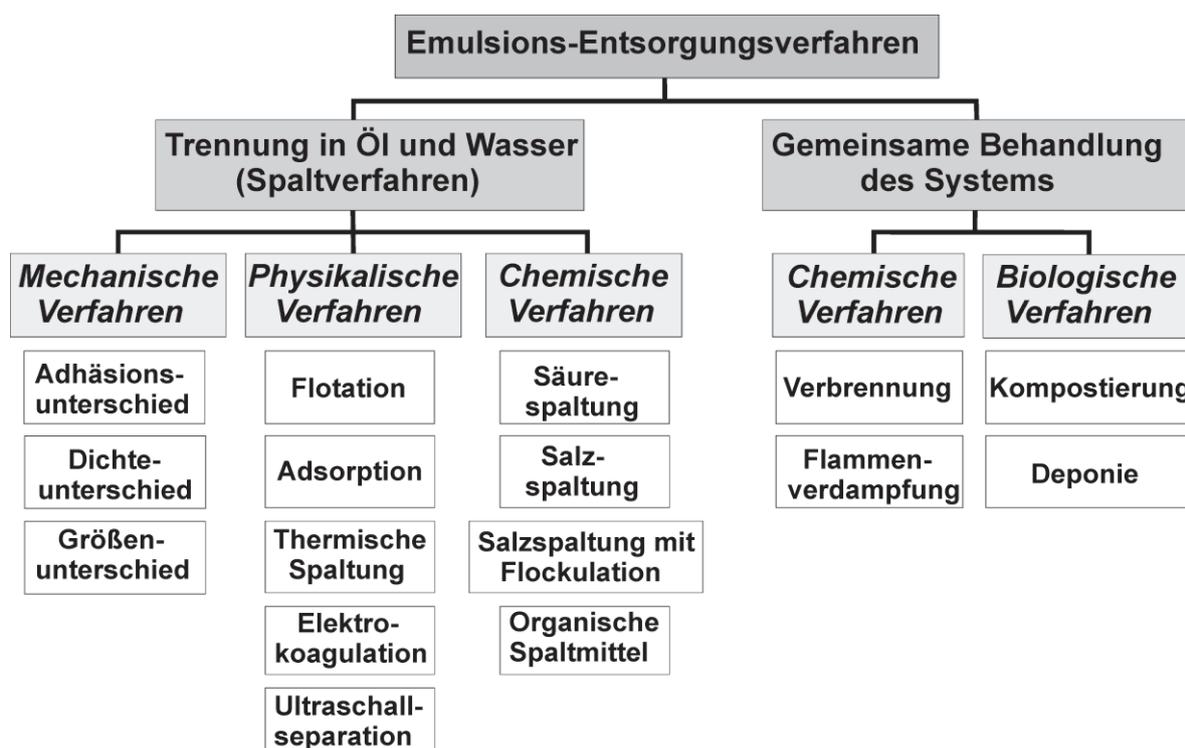


Abb. 3.01: Entsorgungsverfahren für gebrauchte Emulsionen [Möll 2004]

Die gemeinsame Behandlung des emulgierten Stoffgemisches wird sehr selten praktiziert und insbesondere das Flammenverdampfen und die Verbrennung emittieren Schadstoffkonzentrationen, die denen der gesetzlichen Grenzwerte nicht gerecht werden. Durch die aufwändigen Rauchgasbehandlungsanlagen und den Verlust der Kohlenwasserstoffe durch Beseitigung beschränkt sich die Entsorgung von ungetrennten Emulsionen nur auf geringe Stoffmengen der nicht aufarbeitbaren Dispersionen. Diese Art der Entsorgung wird in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Differenzierte Anforderungen an zulässige Inhaltsstoffe von Abwasser, unterschiedliche Stabilität von Emulsionen sowie Variationen in ihrer Zusammensetzung haben zur Entwicklung etlicher Entsorgungsverfahren geführt, mit denen gebrauchte Emulsionen mehr oder wenig vollständig in eine Öl- und Wasserphase separiert werden können. Nachfolgend wird eine Gruppe ausgewählter Spaltverfahren dargestellt. Durch die niedrigen Grenzwerte erlaubter Öl- und Schadstoff-Restkonzentrationen im Abwasser sowie die erschwerte Entsorgung ölbehalteter, als Nebenprodukt der Aufbereitung anfallende Partikel, sind nur wenige Verfahren zur großtechnischen Anwendung gelangt. Seitens der Emulsionsemittenten sind wirtschaftliche und zugleich zuverlässige Verfahren gefordert, das Recycling der Ölsplattphase gewünscht.

3.1.1 Mechanische Verfahren

Mechanische Verfahren eignen sich zum Trennen von Emulsionen nur bedingt. Lediglich stark verdünnte und instabile Dispersionen lassen sich mit nachfolgenden, näher betrachteten, mechanischen Behandlungen phasenseparieren. Zur Abtrennung freien Öls, also dem nicht emulgierten Ölanteil, als auch zur Entnahme der Spaltölphase nach einer bereits erfolgten Emulsionstrennung sind mechanische Trennverfahren einsetzbar.

Adhäsionsunterschiede

Gemäß Abbildung 3.01 machen sich mechanische Verfahren Adhäsionsunterschiede der Emulsionshauptkomponenten zunutze. Die im Vergleich zum Wasser bessere Ölbenetzbarkeit bestimmter Materialien wird zur Separierung genutzt, dabei nehmen die Haftungsunterschiede zwischen Öl und Wasser mit zunehmender Ölviskosität zu.

Ein Schrägplatten-Koaleszenzabscheider ist in Abbildung 3.02 dargestellt.

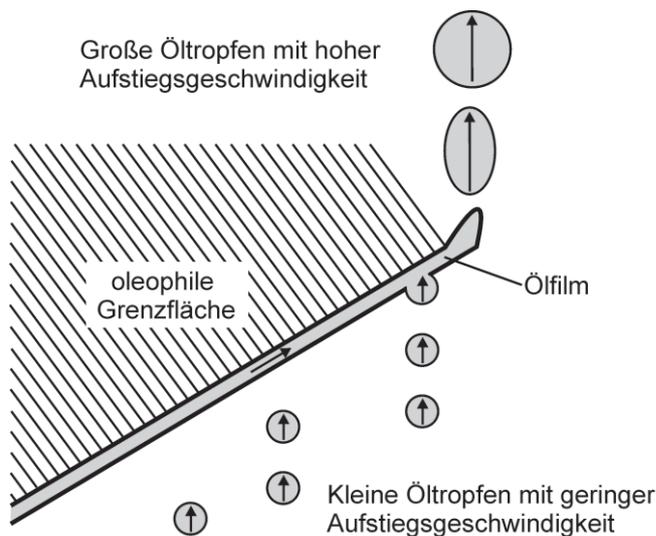


Abb. 3.02:
Funktionsweise eines Schrägplatten -
Koaleszenzabscheiders
[Möll 2004]

So tauchen bei Skimmern oder Bandförderern (Förderband-)Vorrichtungen in das Öl-/Wasser-Gemisch ein, das freie Öl adsorbiert an dessen Oberfläche, wird heraus transportiert

und meist mechanisch abgestreift. Zum Entölen ölbelasteter Abwässer werden oberflächenreiche Stoffe als Ölbindemittel eingesetzt. Nach [Breu 1996] sind neben Aktivkohle auch Bentonite oleophile Trennmittel. Koaleszenzabscheider nutzen die quadratische Abhängigkeit der Ölaufstiegs geschwindigkeit vom Tropfendurchmesser (Gleichung 2.05) zur beschleunigten Phasentrennung aus und versuchen durch Tropfen-Tropfen-Koaleszenz eine Durchmesserzunahme zu erzielen.

Der Vorgang des Zusammenfließens von Tropfen ist in Kapitel 2.3 beschrieben. An oleophilen Grenzflächen aus Kunststoffen (z.B. PP, PVC, PE, PTFE), Edelstahl oder Glas wird das Öl-/Wasser-Gemisch in laminarer Strömung entlang geleitet. Die zusammenfließende Ölphase steigt aufgrund der geringeren Dichte auf und kann entnommen werden [Schlei 1986]. Anwendung findet das Verfahren meist bei Leichtflüssigkeitsabscheidern, z.B. der Trennung von Kraftstoffen und Wasser auf Parkplätzen.

Dichteunterschiede

Den Dichteunterschied zwischen der Öl- und Wasserphase nutzen die Schwerkraftabscheider und Zentrifugen bzw. Zyklone zur Separierung. Während Absetzbecken und Plattenabscheider lediglich freies Öl und Feststoffe abzutrennen vermögen, lassen sich mit Zentrifugen und Hydrozyklonen auch fein verteilte Öltropfen in eine kontinuierliche Ölphase überführen. Die Trennwirkung der Schwerkraft ist das Prinzip in Ölabscheidebecken und Absetzbehältern, in denen die Beckenhöhe die Dauer des aufsteigenden Öltropfens zur Oberfläche vorgibt. Der Trennprozess vollzieht sich jedoch aufgrund der geringen Sinkgeschwindigkeit sehr langsam. Eine gegenseitige Annäherung durch Brown'sche Molekularbewegung hat bei niedrigen Temperaturen und hohen Zähigkeiten der kontinuierlichen Phasen wenig Einfluss. Nach [Voor 1977] sind in Bereichen mit möglichen Mineralölkontaminationen, beispielsweise in Produktionsbereichen, Garagen, Heizöllageräumen, etc. Leichtflüssigkeitsabscheider nach DIN 1999 vorgeschrieben.

Parallelplattenabscheider basieren auf dem gleichen physikalischen Prinzip der Trennwirkung durch die Schwerkraft, verkürzen aber die Tropfenaufstiegswege und damit die Trennzeit durch schräg eingebaute Platten, an denen sich die aufsteigenden Tropfen koaleszierend zu größeren Tropfen vereinen können. Zentrifugal-Separatoren nutzen die Zentrifugalbeschleunigung zur Trennung von Emulsionen in eine Spaltöl- und Spaltwasserphase, zur erleichterten Trennung auch unter erhöhter Temperatur [Mäck 1996]. Dabei wird auf den Film zwischen zwei sich annähernden Tropfen nach [Rehf 1974], [Rehf 1966] und [Vold 1962] eine größere Druckkraft ausgeübt, die eine Zerstörung des Grenzflächenfilms leichter herbeiführt. Hydrozyklone dienen gleichzeitig zur Feststoffausscheidung und intensiven Belüftung von Emulsionen [BVA 2001].

Nachteilig sei angemerkt, dass sich stabilisierte Emulsionen nicht mit Separatoren oder Dekantern trennen lassen. Verwendung finden die Geräte, meist in mobiler Ausführung, zur Vorreinigung von KSS vor der Entsorgung vorzugsweise in Betrieben der Metallbe- und -verarbeitung. Grobdispersverteilte Öle und Fette, Schlämme, Feststoffe und Waschflüssigkeiten lassen sich abscheiden.

Größenunterschiede

Die Trennwirkung aufgrund von Größenunterschieden der zu trennenden Phasen wird in Filtrationen und insbesondere in der Membranfiltration genutzt. In die letzte Gruppe gehört die Mikrofiltration, die Ultrafiltration und die Umkehrosmose und stellt von den mechanischen Behandlungsverfahren die einzige Verfahrensmöglichkeit zur Spaltung von Emulsionen dar.

In [Hoff 2000] werden Membran-Koaleszenzverfahren zur Phasenseparation grenzflächenstabilisierter Öl-in-Wasser-Emulsionen vorgestellt. [Seif 1995] beschäftigte sich mit dem Test

verschiedener organischer und keramischer Membranmaterialien bei der Aufkonzentrierung von Kühlschmieremulsionen, Entfettungslösungen sowie Kompressorkondensaten in Ultrafiltrationsverfahren. In Anlehnung an die Reinigungsanforderungen variierte er die Betriebsbedingungen hinsichtlich Überströmgeschwindigkeit, transmembranärem Druck und Temperatur.

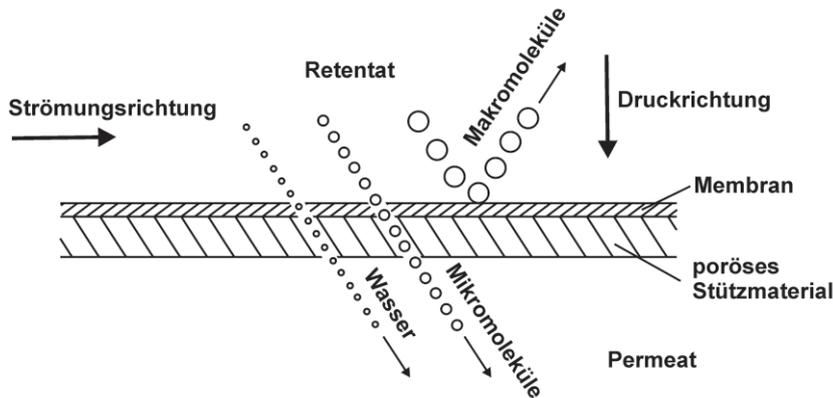


Abb. 3.03:

Prinzip der Mikro- und Ultrafiltration
[Sand 1995]

In Abbildung 3.03 ist das für die Spaltung von Emulsionen wichtigste traditionelle Verfahren, die Ultrafiltration, in einer Prinzipskizze dargestellt. Ähnlich zu konventionellen Filtrationen werden die Partikel und Moleküle, die größer als die Porenweite der Membran sind, als Retentat zurückgehalten, die kleineren Moleküle können die Membran passieren und werden als Permeat bezeichnet. Unterschiede bestehen in den kleineren Porenweiten und der turbulenten Strömung parallel zur Membranoberfläche. Für Emulsionen werden Porenweiten zwischen 1 bis 5 nm verwendet. Über die Membran wird ein transmembranärer Druck von 3 bis 8 bar aufgebracht. Die Trennleistung und der -grad lassen sich durch die gewählte Porenweite, die Strömungsgeschwindigkeit, die Temperatur und die Druckdifferenz einstellen.

Durch die Gefahr der Membranverstopfung sind zurückgehaltene, nicht filtrierbare Fraktionen (z.B. Öl, Partikel) ständig abzuschwemmen [Brad 1988], die Membran regelmäßig zu reinigen und meist vorab in einer Mikrofiltration vorzureinigen. In technischen Anwendungen wird die Membran meist tangential angeströmt um den Rücktransport der zurückgehaltenen Komponenten in den Strömungskern zu fördern. Damit wird nach [Seif 1995] die Neigung zur Bildung von Ablagerungen bzw. Deckschichten an der Membran vermindert.

Ausführungen von [Beck 1989] zufolge bleibt jedoch bei der in Kreislaufführung betriebenen Ultrafiltration eine aus ca. 20-50 % Öl bestehende ungespaltene Retentatphase zurück. Der grosse Nachteil des Verfahrens liegt also in der nicht durchführbaren vollständigen Trennung von Wasser und Inhaltsstoffen mit der Membranfiltration. Von 1000 l Emulsion mit einem Ölgehalt von 3 % werden ca. 940 l Wasserphase mit einem Restölgehalt < 10 ppm als Permeat erhalten. Diese ist damit ins Kanalnetz ableitbar. Allerdings bleiben 60 l Retentat übrig, das beispielsweise aus Öl und Wasser zu gleichen Anteilen besteht. Nachteilig ist somit die weitere Entwässerung des mit bis zu 70 % Wasseranteil verbliebenen Retentats, die meist in energiekostenintensiven Vakuum- oder Dünnschichtverdampfern stattfindet [Kiech 1995]. Das Problem liegt in der Aufkonzentrierung des zu spaltenden Gemisches, das den membranpassierenden Permeatvolumenstrom ständig reduziert. Bei Restwassergehalten von 60-70 % ist eine weitere Aufreinigung unwirtschaftlich. Die Spaltung von Ultrafiltrationsretentaten ist in Kapitel 6.1.2 untersucht worden.

Hohe Werte des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) sind im Permeat insbesondere bei KSS-Emulsionen gemessen worden. Das kann auf die Membranpassierbarkeit kleiner organischer Moleküle zurückgeführt werden. Zwar ist der Kohlenwasserstoffgehalt im Permeat <10 ppm,

enthält aber alle wasserlöslichen anorganischen und organischen, meist polaren Verbindungen, wie Salze, Säuren, Alkalien, Emulgatoren und Komplexbildner. Hohe CSB-Werte verursachen hohe Abwasserkosten. [Halb 1990] berichtet über Wechselwirkungen der Tenside mit dem Membranmaterial und daraus resultierend mit einer Beeinflussung der Membrandurchlässigkeit durch den veränderlichen Elektrolytgehalt. Polymermembranen aus pH- und lösemittelbeständigen Kunststoffen (z.B. Polysulfon, Polyamiden) haben sich in der Ultrafiltration durchgesetzt.

Unbedingt erforderlich ist bei filtrierenden Verfahren die Vorreinigung des zu trennenden Gemisches, um einer Verstopfung und Schädigung der Membran vorzubeugen.

Vorteilhaft ist an dem bereits seit 1973 entwickelten Verfahren der Verzicht auf den Einsatz von Chemikalien sowie die produktschonende Betriebsweise auf niedrigem Temperaturniveau. Die Ultrafiltration ist das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Emulsionsspaltung und zur Aufbereitung mineralölbelasteter Abwässer in der Metallbe- und -verarbeitung. Eine Auswahl der wichtigsten technischen Einsatzgebiete der Ultrafiltration ist in Arbeiten von [Stau 1992] und [Raut 1981] zusammengetragen.

3.1.2 Chemische Verfahren

Salz- oder Säurespaltung

Mit anionischen Emulgatoren stabilisierte Emulsionen sind recht temperatur- aber kaum säurebeständig, nichtionische Tenside sind aber sehr stabil gegenüber Säuren und Salzen. Das früher häufig eingesetzte Verfahren scheint also nur auf einen Teil der dispersen Systeme erfolgreich anwendbar. Bei einem Großteil der in vorliegender Arbeit eingesetzten Emulgatoren wäre eine erfolgreiche Emulsionsspaltung mit diesen Verfahrensansätzen nicht möglich. Salz- oder Säurezugabe zu mittels nichtionischen Emulgatoren stabilisierten Dispersionen führt zu Spaltwasserphasen, die den behördlichen Anforderungen nicht gerecht werden.

Anorganische Chemikalien sind nur bei Emulsionen mit ionischen Emulgatoren anwendbar. Bei der Säurespaltung wird durch die positive Ladung der Wasserstoff-Ionen die negative Ladung von Öltröpfen, sofern diese mit anionischen Emulgatoren stabilisiert sind, neutralisiert. Die Verwendung von Chemikalien birgt jedoch einige Nachteile. Stabile Emulsionen können mit Säure nicht vollständig gespalten werden. Dazu bestehen an die Materialien der Spaltanlagen erhöhte Anforderungen bezüglich Säure- und Korrosionsbeständigkeit. Im Abwasser wird durch die erforderliche Neutralisation vermehrt eine Aufsalzung festgestellt.

Bei ausschließlicher Spaltung durch die Zugabe von Salzen überwiegen durch die mangelnde Wirksamkeit und der Aufsalzung des Abwassers die Nachteile des Emulsionsentsorgungsverfahrens. Meist werden Ionen mit zwei- oder dreifacher Ladung eingesetzt, die nach [Bühl 1996] auch in Kombination viel wirksamer sind als einwertige Salze. Zumeist werden Eisen-, Aluminium- oder Magnesiumsalze zugegeben.

Besonders negativ ist bei Einsatz der anorganischen Spaltchemikalien jedoch der große Anfall an ölhaltigen Schlämmen zu nennen.

Nach [Möll 2004] ergeben sich für anorganische Spaltmittel heute noch in Verbindung mit Flockulation Anwendungen.

Salzspaltung mit Flockulation

Unter Flockulation wird die Adsorption fein verteilter emulgierter Tropfen an feste Stoffe, beispielsweise Hydroxidflocken verstanden. Diese können dann beispielsweise durch Filtration von der wässrigen Phase abgetrennt werden. Meist wird das Verfahren in zwei Stufen

aufgeteilt. In einer ersten Stufe wird durch die Zugabe von Salz die Emulsion durch Neutralisation der Oberflächenladungen teilweise gebrochen und das aufschwimmende Öl entfernt. Um sich die Abreinigung des Ölgehaltes durch die Flockulation zunutze zu machen, wird durch alkalische Chemikalien (zum Beispiel Natronlauge, Kalk) der pH-Wert erhöht, resultierend in einem Metallhydroxid-Niederschlag. An die ausgefällten festen Metallhydroxide bindet sich ein Großteil des Restöls und kann somit beispielsweise mechanisch entfernt werden. Vorteilhaft ist zwar der Erhalt einer weitestgehend ölfreien Spaltwasserphase, jedoch wird das Verfahren kostenmäßig durch den zu entsorgenden ölhaltigen Hydroxidschlamm belastet. Nach [Lehm 1995] entsteht beispielsweise aus 1 kg des Salzes Eisenchlorid ca. 2,4 kg Hydroxidschlamm folgender Zusammensetzung:

Ölgehalt	[Gew.-%]	ca. 10 - 15
Feststoffe (Eisenhydroxid und Kalk)	[Gew.-%]	ca. 40
Wasser	[Gew.-%]	ca. 45 - 50

Tab. 3.01: Zusammensetzung von Eisenhydroxid-Flockulat

Es wird demnach ein weiterer ölhaltiger Abfallstoff mit hohen Entsorgungskosten produziert. Hydroxidschlämme sind sehr voluminös und schlecht zu entwässern. Nachteilig ist zudem, dass moderne Kühlschmierstoffrezepturen mit diesem Verfahren nicht mehr zu spalten sind.

Organische Spaltmittel

Anstelle von Säuren und Salzen werden organische Spaltmittel eingesetzt. In der Arbeit von [Akay 2002] werden die demulgierenden Wirkungen verschiedener Spaltsubstanzen in Variation ihrer Konzentration erforscht. Beispielhaft sind in Abbildung 3.04 Strukturformeln typischer Vertreter dieser Stoffgruppe dargestellt. Kationische tertiäre oder quarternäre Polyamine und Polyamidamine werden als Demulgatoren zur Neutralisation anionischer Emulgatoren eingesetzt. Die kationischen Polymere weisen zumeist Molekulargewichte im Bereich von 75 000 bis 200 000 g/mol auf. Dabei ist die Dosierung der organischen Spaltmittel maßgebend für eine erfolgreiche Spaltung. Die Zugabemenge muss zum Erreichen des isoelektrischen Punktes mengenproportional der anionischen Ladungsträger dosiert werden, um den neutralisierenden Ladungsausgleich zu erzielen. Entfällt die Abstoßungswirkung elektrisch geladener Emulgatorumhüllungen, sind die Tropfen nicht mehr gegen Koaleszenz geschützt und steigen auf, eventuell beschleunigt mit der nachfolgend beschriebenen Flotation. Da organische Spalter primär die physikalischen Effekte einer Ladungskompensation zur Spaltung nutzen und chemische Kräfte nur eine sekundäre Bedeutung haben, werden die in eine Emulsion eingetragenen gelösten Substanzen wie Schwermetalle, feinstdisperse Feststoffe etc. nicht oder nur untergeordnet eliminiert. Gemäß Abbildung 3.04 führen Überdosierungen unter Umständen zur Reemulgierung, d.h. einer erneuten Emulgierung mit kationischem Ladungsüberschuss und resultierend in einer zumeist schwierigen Nachbehandlungssituation. Unterdosierungen bedingen hingegen lediglich eine unzureichende Spaltung. Die Bestimmung der unterschiedlichen Dosiermengen an organischen Spaltsubstanzen bei üblicherweise stark schwankenden Emulsionszusammensetzungen erweist sich als schwierig [Spei 1993].

Nach [BVA 2001] lässt sich mit diesem Verfahren der Restkohlenwasserstoffgehalt in der Wasserspaltphase auf 10 bis 150 ppm absenken. Gegenüber der Zugabe von Säuren und Salzen liegen die Vorteile dieser Behandlung in der Vermeidung der weiteren Aufsalzung des Abwassers und der Produktion keiner zusätzlichen ölhaltigen Schlammphase. Nach [Spei 1996] ist die Spaltölphase weitgehend wasserfrei.

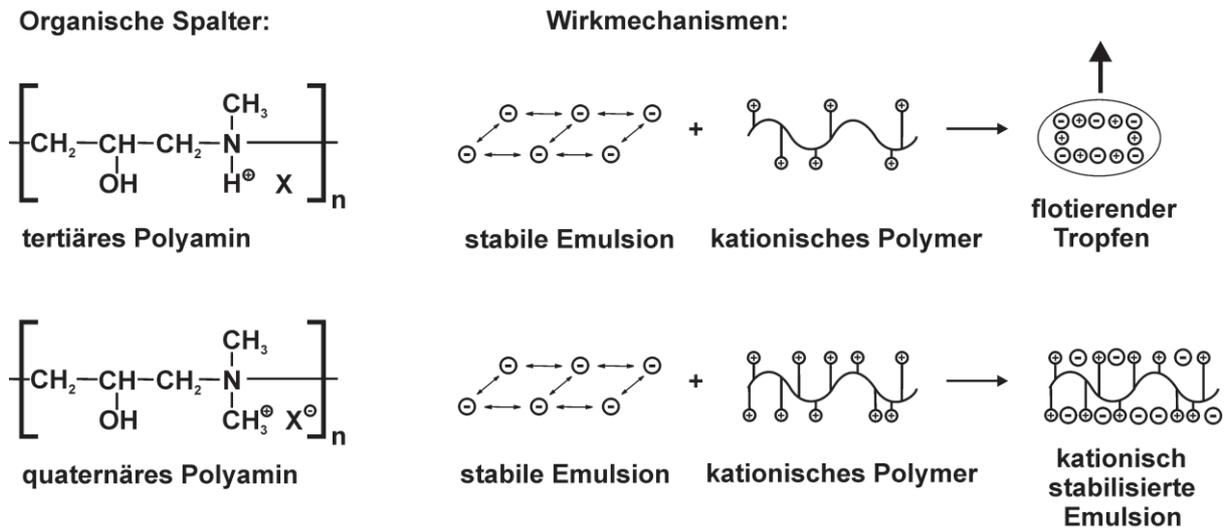


Abb. 3.04: Beispiele und Wirkmechanismen organischer Spalter

Der alleinige Einsatz von synthetischen, organischen Spaltmitteln bzw. Polymeren bietet dem Anwender nach [Luck 1997] die besten Möglichkeiten in Bezug auf Wiederverwertung der anfallenden Ölphase und der durchzuführenden Abwasserbehandlung. Häufig finden sich in der abgespaltenen Wasserphase gelöste Schwermetalle, kolloidal verteilte Feststoffpartikel, Tensidrückstände usw., die durch den Einsatz polymerer Reagenzien wie Flockungshilfsmitteln nicht weiter reduzierbar sind. Damit besteht die Notwendigkeit, durch eine vorge-schaltete Fällung solche belastenden Faktoren der Wasserphase zu entziehen [Luck 1997]. Bei einer ausschließlichen Verwendung von Spaltmitteln bleibt eine zusätzliche Belastung der anfallenden Ölphase aus. Meist finden diese Verfahren als Vor- oder Nachbehandlung der Ultrafiltration oder Verdampfung Anwendung.

3.1.3 Physikalische Verfahren

Thermische Spaltung

Anwärmen und Erhitzen führt zu höheren chemischen Reaktionskinetiken vorweg beschriebener Verfahren sowie zu einer beschleunigten mechanischen Trennung. Durch die erhöhte thermische Energie der Teilchen und die Absenkung der Viskosität der Matrixphase wird die Koaleszenzrate gesteigert. Die weitgehende Verdampfung der Wasserphase hingegen führt zur Spaltung auch stabilster Emulsionen [BVA 2001] ohne Chemikalieneinsatz. Vorteilhaft ist in dem Verfahren die Trennschärfe zu nennen, die problemlos zu entsorgende Spaltphasen hervorbringt. Dafür müssen jedoch die zu trennenden Stoffgemische auf die Siedetemperatur des Wassers aufgewärmt werden und für den zumeist überwiegenden Wasseranteil von ca. 95% die Verdampfungsenthalpie aufgewendet werden. Aus energetischen Gründen wird überwiegend im Vakuum bei ca. $T = 85^\circ\text{C}$ mit direkter Brüdenverdichtung verdampft. Nach [Deck 1997] lässt sich jedoch der Energieaufwand dadurch reduzieren, dass die Kondensations-Enthalpie des Brüden dampfes genutzt wird. Anlagen ab einer Größe von 200 l/h können nach [Brad 1988] bei Verwendung der Kondensationswärme bereits wirtschaftlich arbeiten.

Emulgatoren, Stabilisatoren und andere organische Zusätze verbleiben weitgehend in der Ölphase, die Wasserphase kann kostengünstig über die Kanalisation entsorgt oder für einen Neuanatz von Emulsionen genutzt werden. Im Kondensat ist die verbleibende Salz- und Schwermetallkonzentration viel geringer als im Permeat der Ultrafiltration.

Schlamm fällt praktisch kaum an. Nach [BVA 2001] ist das Verdampfungsverfahren im Dauerbetrieb einsetzbar und zeichnet sich durch eine einfache Handhabung und Regelbarkeit aus.

Durch den Einsatz von Vakuumpumpen oder Wasserstrahlpumpen kann die Siedetemperatur auf $T = 60^{\circ}\text{C}$, teilweise auf $T = 30^{\circ}\text{C}$ gesenkt, Verkrustungen minimiert und der Einsatz von Wärmepumpen ermöglicht werden.

Flotation

Bei der Flotation werden Luft- oder Gasbläschen als Transporter zum beschleunigten Tropfenaufstieg eingesetzt. An elektrisch neutrale Öltropfen oder Hydroxidflocken adsorbieren Luftbläschen und transportieren diese zur Oberfläche. Öltropfen, die auf ihrer Oberfläche durch die Sättigung von Emulgatoren einen hydrophilen Charakter haben, müssen vorweg gebrochen werden. Eine hydrophobe Tropfenoberfläche ist Voraussetzung für die Luftblasenadsorption. Durch Druckentspannung luftgesättigten Wassers können fein disperse Luftbläschen in der wässrigen Phase erzeugt werden. An der Oberfläche bildet sich Schaumschlamm, der mit einem Abstreifer oder Sauger entfernt werden kann.

Elektrokoagulation

Mit Gleich- oder Wechselstrom wird Wasser elektrolytisch in feinstverteilte Wasserstoff- und Sauerstoffbläschen zerlegt. Opferelektroden aus Eisen, Magnesium oder Aluminium lösen sich bei der Elektrolyse in Metallionen auf. Um Metallhydroxidflocken (z.B. Eisen(III)-hydroxid) zu bilden kann somit auf die Zugabe von gelösten Metallsalzen verzichtet werden. Die Metallionen laden die dispergierte Phase um und führen somit eine Spaltung der Emulsion herbei. Das freigesetzte Öl wird in die Hydroxidflocken mit eingebunden und durch die feinen Gasblasen flотиert.

Auch die Nutzung elektromagnetischer Phänomene wird zur Emulsionsbrechung verwendet [Gida 1989]. Erforderliche Intensitäten, kritische Feldstärken und Frequenzen von elektrischen Feldern wurden in den Arbeiten von [Akay 1999] und [Aske 2002] untersucht. In einem im elektrischen Gleichspannungsfeld befindlichen Tropfen wird ein Dipol induziert. Der Tropfen erfährt eine Abplattung und Ausrichtung in Richtung der Feldlinien. Der negative Teil wird von der Anode angezogen, der Tropfen wandert auf die Elektrode zu, wird dort aufgeladen und abgestossen. Damit kollidiert er nach [Cho 1964] und [Stau 1960] mit entgegenkommenden Tropfen. Die Annäherung zweier Tropfen kann auch durch die Dipol-Dipol-Wirkung erfolgen. Nach [Wate 1965] weisen gegenüberliegende, durch induzierte Dipol-Wirkung verformte Tropfen entgegengesetzte Ladungen auf. Diese bewirken eine gegenseitige Anziehung. Probleme bestehen bei der technischen Umsetzung in der Bildung von größeren Tropfen, um die sich nahezu das gesamte elektrische Feld verdichtet. Dabei findet kaum mehr Koaleszenz der kleinen Tropfen statt. Zudem kann das Anlegen eines elektrischen Feldes an eine W/Ö-Emulsion aufgrund des hohen Elektrolytgehaltes des Wassers zum Kurzschluss zwischen den Elektroden führen.

Ultraschall

Die Ultraschalltechnologie stellt in der Emulsionsspaltung ein weiteres physikalisches Behandlungsverfahren dar [Soll 1944, Raat 1996, Scha 1969]. Durch den Ultraschall wird die kinetische Energie des Tropfens erhöht und die Entstehung von Fluktuationswellen am Grenzflächenfilm gefördert. Damit kann die in Kapitel 2.4 beschriebene Energiebarriere überwunden und der Abstand unter den kritischen Tropfenabstand verringert werden, so dass es zur irreversiblen Tropfenkoaleszenz kommt. Häufig erfolgt anschließend eine Phasentrennung in einer Zentrifuge oder einem Absetzbehälter. Die Koagulationswirkung des Ultra-

schalls ist jedoch stark frequenzabhängig. In bestimmten Frequenzbereichen kann es zu Emulgierungen kommen [Scha 1963].

3.2 Verfahrenskombinationen

Eine interessante Kombination von Spaltverfahren in der Emulsionsentsorgung scheint in der Vorbehandlung der zu trennenden Dispersion mit organischen Spaltmitteln und einer anschließenden Ultrafiltration zu sein. Ein Vorteil liegt unter anderem in der Gewährleistung einer Mindest-Durchsatzleistung in der Ultrafiltration [Arpe 1994]. In Tabelle 3.02 sind die erzielbaren Aufreinigungen an Kohlenwasserstoffen und Metallgehalten nach den Behandlungsstufen gegenübergestellt.

Parameter	Einheit	Unbehandelte Emulsion	Spaltwasser nach Vorspaltung	Spaltwasser nach Ultrafiltration	Grenzwerte nach Anhang 40 AbwV
Kohlenwasserstoffe	ppm	6 630	23	4	< 10
CSB	mg O ₂ / l	38 600	21 400	14 100	< 400
Cu	ppm	1,9	0,2	-	< 0,5
Fe	ppm	77,1	5,2	1,5	< 3,0
Zn	ppm	27,6	5,9	1,4	< 2,0
Al	ppm	9,3	1,0	-	< 3,0

Tab. 3.02: Verfahrenskombination aus organischen Spaltmitteln zur Vorspaltung und anschließender Ultrafiltration [Möll 2004]

Mit der Kombination aus organischen Spaltmitteln und anschließender Ultrafiltration können bis auf den CSB-Wert alle Anforderungen des Anhangs 40 der Abwasserverordnung erfüllt werden. Abwasser nach dieser Behandlung kann in die Kanalisation abgelassen werden. In der Arbeit von [Sede 1989] wird die Verfahrens-Kombination aus chemischer Vorspaltung, Dreiphasenabscheider und Ultrafiltration beschrieben, die Aufbereitung von Entfettungsbädern durch vorgeschaltete Mikrofiltration, Ultrafiltration und nachgeschalteter Konzentrat-eindampfung war Untersuchungsgegenstand der Forschungsarbeit von [Raut 1984].

3.3 Vergleich von konventionellen Spaltverfahren

In diesem Unterkapitel sind die am häufigsten eingesetzten Verfahren einem Vergleich in der Reinigungsleistung unter Kostengesichtspunkten und Ökologie unterzogen und bewertet. Dazu wurde aus den mechanischen Reinigungsverfahren die Ultrafiltration ausgewählt, die aus dieser Kategorie das einzige Behandlungsverfahren für die Emulsionsspaltung darstellt. Die Verdampfung wird als physikalisches Verfahren den chemischen Trennmechanismen durch Chemikaliengabe gegenübergestellt.

Der Vergleich der unterschiedlichen Verfahren zur Emulsionsspaltung zeigt, dass ein neuartiger Spaltprozess mit den Vorteilen der Ultrafiltration und des Verdampfungsverfahrens konkurrieren muss. Die wichtigsten Entscheidungsfaktoren liegen wohl in der Vermeidung von Chemikalieneinsatz sowie der Reduzierung der kostenintensiven Sonderabfallmenge durch anfallende Nebenprodukte. Durch den durchschnittlichen Wasseranteil von 95% am Öl/Wasser-Gemisch ist dabei besondere Aufmerksamkeit auf die Aufreinigung der Wasserphase zu richten. Sind die umweltschutzrechtlichen Ableitbedingungen in öffentliche Gewässer erfüllbar, ist damit eine erhebliche Reduzierung des eingesetzten, gealterten KSS-Volumens erzielbar. Unbehandelte Emulsionen müssen je nach Region für mehrere hundert Euro/t an

private oder kommunale Entsorgungsunternehmen abgegeben werden [Seif 1995]. Nach [Myli 1989] werden für die Verbrennung von Ölkonzentraten und Ölschlämmen in Hochtemperaturverbrennungsanlagen Beträge bis über 500 Euro/t verlangt.

	Qualität Spaltphasen	Verbleib der Emulgatoren (CSB-Wert)	Verbleibende unbehandelte Restmenge	Chemikalieneinsatz	Chemikalienvorbleib in Spaltphasen	Bedienbarkeit / Störanfälligkeit	Universelle Einsetzbarkeit	Anfall weiterer Abfallstoffe	Kostenintensität der Betriebsbedingungen	Investitionskosten
<u>Mechanisch:</u>	Restöl im Permeat < 10 ppm	im H ₂ O, hoher CSB	Retentat 20-50% Öl			Verstopfungsgefahr der Membran	Stabile Emulsionen nicht spaltbar	Retentat	Destillative Nachbehandlung der Retentatphase	
Ultrafiltration	++	--	-	++	++	-	-	(-)	(-)	-
<u>Physikalisch:</u>	Öl + H ₂ O ++ geringer Salzgehalt	im Öl							Bei Nutzung der Kondensationsenthalpie	
Verdampfung		+	+	++	++	+	++	+	(-)	--
<u>Chemisch:</u>	Aufsalzung des H ₂ O	im H ₂ O					nur bei ionenaktiven Emulgatoren	Schlamm	Chemikalien, resistente Materialien	Säure -- Salz -
Salz-/ Säurezugabe	--	-	-	--	--	-	--	--	--	-
organische Spaltmittel	Restöl im H ₂ O: 10 - 150 ppm	im Öl					nur bei ionenaktiven Emulgatoren	kein Schlamm	Genaue Dosierung der Spaltmittel	
	+	+	+	-	-	-	-	+	-	+

++, + positive Verfahrenseigenschaft --, - negative Verfahrenseigenschaft

Abb. 3.05: Vergleich der bekanntesten Emulsionsspaltverfahren nach ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten

Neben den Anforderungen an wartungsarme Anlagen mit hoher Verfügbarkeit steht der Einsatz mobiler oder kleiner, dezentraler Entsorgungseinrichtungen im Mittelpunkt, die zumindest mittels einer Vorspaltung das Abfallvolumen erheblich eindämmen können. Das Emulsionsspaltverfahren sollte auch die Entsorgung von Spaltschlämmen gewährleisten können. Zur Deponielagerung muss der Schlammabfall stichfest sein und darf über maximal 4 % extrahierbarer Kohlenwasserstoffanteile verfügen. Für viele Spaltschlämme bleibt demnach bislang nur die Untertagedeponie oder die Verbrennung. Offenbar ist auch in der Verfahrenskombination aus der Verwendung organischer Spaltmittel mit anschließender Ultrafiltration ein hoher Reinigungsgrad bei hoher Trennschärfe gegeben. Um die oft spezifisch auf den jeweiligen Anwendungsfall zusammengesetzten Emulsionen erfolgreich und vollständig spalten zu können, empfiehlt es sich, durch Vorversuche das geeignete Phasenseparationsverfahren herauszufinden.

Nach Arbeiten von [Weid 2002] wurden die beiden mechanischen bzw. physikalischen Verfahren Ultrafiltration und Vakuumverdampfung unter Kostengesichtspunkten in einer Wirtschaftlichkeitsrechnung bei gleicher Anlagengröße gegenübergestellt. Danach sind offenbar beide Spaltanlagen erst ab einer Emulsionsmenge von 100-150 t/a wirtschaftlich in dezentralen Anlagen direkt am Anfallort zu betreiben.

Die Aufbereitung von Emulsionen mittels des Vakuumverdampfungsverfahrens scheint gegenüber dem Membranaufbereitungsverfahren leichte wirtschaftliche Vorteile aufzuweisen.

Anlagentyp	Ultrafiltration	Vakuumverdampfung
Altemulsionsanfall [t/a]	150	150
Investitionskosten gemäß Hersteller [€]	46 000	43 500
Betriebskosten		
Energiekosten [€/a]	1 536	1 536
Leistungsaufnahme [kWh/l]	0,08	0,08
Stromkosten [€/kWh]	0,128	0,128
Lohnkosten [€/a]	3 196	6 391
Materialkosten [€/a]	2 300	1 303
Restentsorgungskosten [€/a]	9 203	4 602
Gesamt-Betriebskosten [€/a]	16 235	13 832

Tab. 3.03: Wirtschaftliche Gegenüberstellung zweier traditioneller Emulsions-Spaltverfahren [Weid 2002]

Die mengenmäßige Aufarbeitung, gruppiert in oben genannten Verfahren, wird in der Literatur teilweise widersprüchlich dargestellt. Nach [Weid 2001] dominieren in Deutschland die physikalischen Verfahren Ultrafiltration und Vakuumverdampfung in der Praxis. Dagegen heißt es im Entsorgungsatlas NRW [LUA-NRW 2001], dass die thermische Emulsionsspaltung und die Membranfiltration in NRW eine untergeordnete Rolle spielen. In NRW werden nach [Ifeu 2006] in 21 Anlagen Emulsionen durch Chemikalienzugabe gespalten, 12 Anlagen davon werden mit Säuren betrieben, bei 4 Anlagen werden Salze verwendet. Nach [SAM 1997] ist die Säure- oder Salzsplattung nicht mehr Stand der Technik und nicht mehr genehmigungsfähig.

In Deutschland wurden 2003 rund 28 % der halogenfreien gebrauchten Bearbeitungsemulsionen durch Spaltemittel gebrochen, davon zu jeweils 43 % mit organischen Spaltemitteln und Säuren und zu 14 % mit Salzen. Daran schließt sich jeweils eine Aufbereitung der Wasserphase sowie eine Entsorgung des Spaltschlammes an. Für den, nach Abzug des Anteils der Sondermüllverbrennung, verbleibenden 70 %igen Anteil wird jeweils hälftig eine Emulsionsspaltung durch Vakuumverdampfung und durch Ultrafiltration durchgeführt. Der Anteil der Spaltung von Emulsionen durch Chemikalien scheint nach 1990 rückläufig.

	1990	2003
Emulsionsspaltung durch Spaltemittel	49%	28%
davon organische Spaltemittel	33%	43%
davon Säuren	33%	43%
davon Salze	33%	14%
Vakuumverdampfung	24%	35%
Ultrafiltration + Umkehrosiose	24%	35%
Verbrennung SAV	3%	2%

Tab. 3.04: Verbleib halogenfreier Bearbeitungsemulsionen Deutschlands im Zeitvergleich [Ifeu 2006]

Der Vergleich der traditionellen Spaltverfahren disperser Systeme zeigt, dass kein Verfahren allein geeignet ist sowohl Anforderungen an gesetzliche Grenzwerte zur Einleitung der Spaltwasserphase als auch Anwendervorstellungen hinsichtlich Ölphasenqualität, Aufkommen von Nebenprodukten und Einsatzmengen an Hilfsstoffen zu erfüllen.

Nach [Seif 1995] finden daher meist Verfahrenskombinationen Anwendung, die an die jeweiligen Erfordernisse angepasst werden:

Die Phasenseparierung von Gebrauchtemulsionen erfolgt meist in der Anwendung verschiedener Verfahren in nachfolgend aufgeführter Reihenfolge. Zu jeder Reinigungsphase sind Beispiele üblicherweise eingesetzter Verfahren angegeben.

- Vorkonzentrierung durch Schwerkraftverfahren (z.B. Ölabscheider, Zentrifugen)
- Restölminimierungsverfahren (Ultrafiltration, Flotation, chemische Behandlung)
- Feinreinigungsverfahren (Adsorption)
- Nachkonzentrierungsverfahren (Eindampfung, Schlammeindickung)

3.4 Neues Konzept der Emulsionsspaltung durch Beaufschlagung mit verdichteten Gasen

Die Aufbereitung der quantitativ großen Mengen an Altölen und Öl-/Wasser-Gemischen ist bislang aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten unbefriedigend gelöst.

Die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in verdichteten Gasen ist in der Literatur hinlänglich bekannt [Weid 2006], [Satt 1988]. Hinzu kommen die günstigen fluiddynamischen Eigenschaften hinsichtlich Viskosität, Dichte und Diffusionskoeffizienten in Stoffgemischen durch die Gegenwart von verdichteten Gasen. [Alex 2009] konnte zeigen, dass sich diese Eigenschaften in einem Aufbereitungskonzept zur Überführung des teils giftigen und umweltgefährdenden Abfallstroms Altöl in einen qualitativ hochwertigen Wertstoff nutzen lassen. Der extraktive Aufbereitungsprozess ist in Abbildung 3.06 skizziert. An Altölen unterschiedlicher Zusammensetzungen wurden mit verschiedenen verdichteten Gasen (CO_2 , Ethan, Propan) extraktiv die Kohlenwasserstoffe von den Kontaminationen getrennt und als recycelfähige Wertstoffphase gewonnen. Durch die Bestimmung qualitativer und quantitativer Phasengleichgewichte des Pseudo-Binärstoffsystems Altöl/Extraktionsmittel erwies sich Propan als ein geeignetes Lösemittel zur Altölaufbereitung.

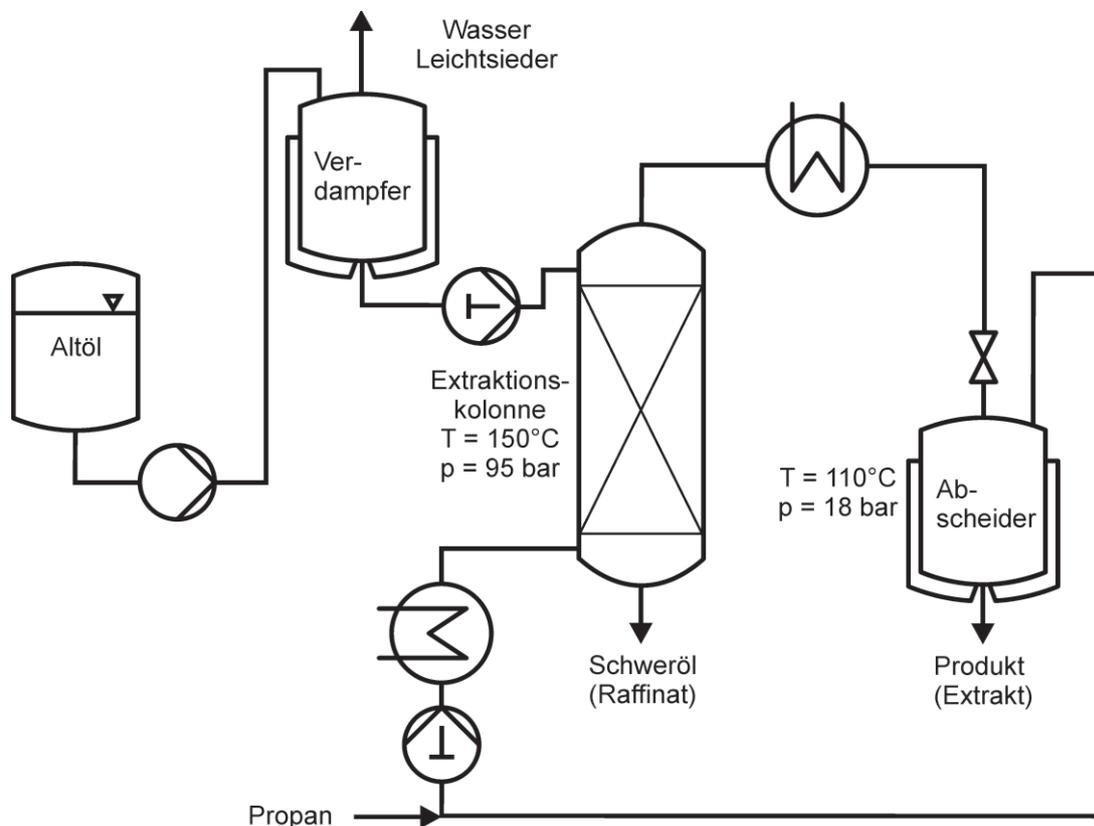


Abb. 3.06: Vereinfachtes Verfahrensschema des extraktiven Altölaufbereitungsverfahrens mit dem überkritischen Extraktionsmittel Propan

Wasserarmes Altöl wird in einer Extraktionskolonne im Gegenstrom mit Propan beaufschlagt. Das Stoffgemisch trennt sich in eine wertstoffreiche Extraktphase und eine an Kontaminationen konzentrierte Raffinatphase. Das Propan kann nahezu vollständig recycelt im Kreislauf geführt werden.

Der Aufbereitungsprozess zeichnet sich bei Verwendung von Propan durch vergleichsweise niedrige Druck- und Temperaturanforderungen aus, zusätzlich prädestinieren die niedrigen Beschaffungskosten Propan als geeigneten Hilfsstoff zur Aufbereitung wasserarmer- bzw. wasserfreier Altöle.

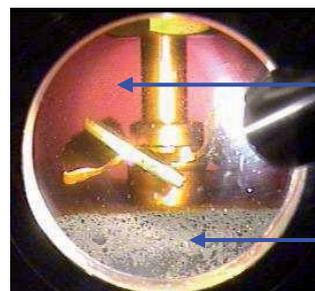
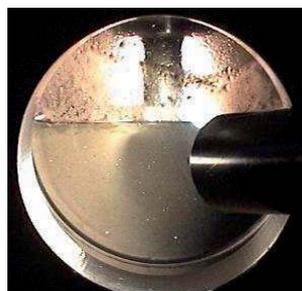
In Abbildung 3.07 sind Aufnahmen des Ausgangsproduktes Altöl der Raffinat- und Extraktphase gegenübergestellt. Die goldgelbe Färbung des Extraktes veranschaulicht den extraktiven Reinigungserfolg des Altöls mit verdichtetem Propan. Analytische Untersuchungen haben ergeben, dass sich das Extrakt ohne weitere Vorbehandlung als Brennstoff in BHKW-Anlagen durch den geringen Gehalt an unerwünschten Komponenten und Heteroatomen energetisch verwerten lässt.



Abb. 3.07: Aufnahmen des Eduktes Altöl sowie der Extraktionsprodukte Extrakt und Raffinat

Das Verfahren ist an vielen unterschiedlichen Altölen erfolgreich erprobt worden. Durch die positiven Erfahrungen der Aufarbeitung von Altölen mit verdichteten Gasen ist die Idee entstanden, das Aufbereitungskonzept auf wasserreiche Altöle zu erweitern. Die Motivation ist mit der Rückgewinnung recyclefähiger Kohlenwasserstoffe sowie der Reduzierung der umweltgefährlichen Abfallmenge identisch zu der der Altölaufbereitung. Durch die Anwesenheit der weiteren Komponenten Wasser und Tenside geht das Stoffsystem in ein pseudoquartärnäres Gemisch über. Erste Vorversuche zur Spaltung von Emulsionen in eine ölarme Wasserphase und eine an Wasser abgereicherte Ölphase in Gegenwart verdichteten Propan erscheinen erfolgversprechend.

**industrielle
Ausgangsemulsion:**



**propanreiche
Ölphase**

**feststoff-
beladene
Wasserphase**

Abb. 3.08: Beispiel der Spaltung einer industriellen Emulsion mit Propan

Der Verfahrensvorschlag dieses Unterkapitels wird im Rahmen vorliegender Arbeit untersucht.

4. Phasenverhalten und Grenzflächen

4.1 Phasenverhalten von Hochdrucksystemen

Im ersten Teil des Kapitels werden die Grundlagen der Hochdruckphasengleichgewichte beschrieben, die für die Untersuchungen zur Emulsionsspaltung in vorliegender Arbeit von entscheidender Bedeutung sind.

Beschreibung von Phasenverhalten und Gleichgewichtszuständen

Unter einer Phase wird ein homogener Teilbereich eines Systems mit physikalischen und eventuell auch chemischen Eigenschaften verstanden, die sich vom restlichen System unterscheiden, sich aber im Gleichgewicht mit dem Rest des Systems befindet. Der Zustand einer Phase wird von einer bestimmten funktionellen Abhängigkeit zwischen den Zustandsparametern charakterisiert, der sog. Phasengleichung, die eine beliebige der Gibbs'schen Fundamentalgleichung darstellen kann. Diese Definition lässt sich auch dann anwenden, wenn sich die Phase innerhalb eines beliebig komplizierten Systems in einem fein verteilten Zustand befindet, wie beispielsweise in Emulsionen.

Kriterium für einen Gleichgewichtszustand ist ein Maximum der Entropie. Während der Einstellung eines Phasengleichgewichtes wird Entropie erzeugt, so dass gelten muß:

$$dS_{U,V,n_i} \geq 0 \quad (\text{Gl. 4.01})$$

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik ist in einem abgeschlossenen System im Gleichgewicht die Entropie konstant und maximal:

$$(S_{\text{GGW}})_{U,V,n_i} = (S_{\text{max}})_{U,V,n_i} = \text{const.} \quad (\text{Gl. 4.02})$$

Des Weiteren gilt für ein System im Gleichgewicht keine stoffliche Veränderung:

$$\delta S = 0; \quad \delta V = 0; \quad \delta n_i = 0 \quad (\text{Gl. 4.03})$$

Aus den Fundamentalgleichungen der Energie kann für die Energiefunktionen eines abgeschlossenen Systems im Gleichgewicht ein Extremwert abgeleitet werden.

$$(\delta U)_{S,V,n_i} = 0; (\delta H)_{S,p,n_i} = 0; (\delta F)_{T,V,n_i} = 0; (\delta G)_{p,T,n_i} = 0 \quad (\text{Gl. 4.04})$$

Zwischen der Entropie und allen vier Energiefunktionen besteht nach [Svej 2001] eine Vorzeichenumkehr, z.B. bei Zugabe von Substanz zum System:

$$\mu_i = -T \left(\frac{\delta S}{\delta n_i} \right)_{U,V,n_j \neq i} = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{p,T,n_j \neq i} \quad (\text{Gl. 4.05})$$

Da die Entropie auf dem Weg zum Gleichgewicht bei konstanten Randbedingungen einem Maximum zustrebt, sinken alle Energiefunktionen einem stationären Minimum zu. Diese Bedingungen bilden die Grundlage zur Erklärung der Systemtendenz zu einem Gleichgewicht und zur Entmischung von Emulsionen.

Gibbs konnte als Erster Gleichgewichtsbedingungen für ein System aus N Komponenten und π Phasen herleiten.

Diese gelten für ein beliebiges inhomogenes System, somit auch für die Vielphasensysteme dieser Arbeit. Beispielsweise ist in Emulsionen eine disperse Phase verteilt in einer kontinuierlichen Matrixphase. Zusätzlich lässt sich gemäß dem nächsten Unterkapitel auch die tensidbeladene Grenzfläche als Grenzphase verstehen. Zum Verständnis des Spaltmechanismus von

Emulsionen ist eine nähere Betrachtung der Phasen- und Gleichgewichtsbedingungen erforderlich.

$$\begin{array}{lll}
 T^I = T^{II} = \dots = T^\pi & \text{thermisches} & \text{Gleichgewicht} \\
 p^I = p^{II} = \dots = p^\pi & \text{mechanisches} & \text{Gleichgewicht} \quad (\text{Gl. 4.06}) \\
 \mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \quad i = 1, \dots, N & \text{stoffliches} & \text{Gleichgewicht}
 \end{array}$$

Im Gleichgewicht findet kein Nettotransport von Wärme, Impuls oder Energie statt. Werden wie in dieser Arbeit Mischungen betrachtet, so muss gemäß der Gleichungen 4.06 zusätzlich das chemische Potential jeder Komponente i in jeder Phase I, II, \dots, π gleich groß sein. Die Gibbs - Duhem - Gleichung (Gl. 4.07) beschränkt die simultane Variation von T , p und des chemischen Potentials μ_i für eine einzelne Phase [Dohr1994].

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{Gl. 4.07})$$

Zur Beschreibung einer Phase werden $(N+2)$ intensive Variablen, z.B. $T, p, \mu_1, \dots, \mu_N$ benötigt. Die Zahl der Freiheitsgrade F ergibt sich in einem mehrphasigen Stoffsystem aus der Anzahl der intensiven Variablen, die zur Beschreibung der Zustände notwendig sind, vermindert um die Anzahl der Restriktionen, die simultane Veränderungen der Variablen einschränken. Daraus ergeben sich für ein Gesamtsystem im Phasengleichgewichtszustand $(\pi-1)(N+2)$ Bedingungen. Nach dem Gibbs'schen Phasengesetz verringert sich dadurch die Zahl der Freiheitsgrade, also die Anzahl frei wählbarer Variablen ohne Störung des Gleichgewichtes, auf:

$$F = N - \pi + 2 \quad (\text{Gl. 4.08})$$

Die unabhängigen Variablen sind demnach in einer homogenen Phase eines binären Systems durch einen Raum und in einem zweiphasigen Systemzustand durch eine Fläche charakterisiert. Der Koexistenzbereich dreier Phasen stellt eine Linie mit nur noch einem Freiheitsgrad dar.

4.1.1 Binäre Stoffsysteme

Binäre Mischungen mit geschlossener Mischungslücke

In einem binären Stoffsystem ist eine homogene Phase durch einen Raum (drei unabhängige intensive Variablen) definiert. Meist werden die Temperatur T , der Druck p und der Molenbruch x verwendet. Eine exemplarische dreidimensionale Darstellung des Phasenverhaltens eines binären Gemisches ist Abbildung 4.01 zu entnehmen. In dem p - T - x -Diagramm eines binären Systems sind Gas (v) - Flüssig (l) - Gleichgewichte abzulesen.

Über dem durch die Phasengleichgewichte aufgespannten Raum liegt das Gemisch einphasig flüssig vor, darunter vollständig gasförmig.

Auf den beiden Seitenstirnflächen des Diagramms Abbildung 4.01 sind die Dampfdruckkurven der Reinstoffe aufgetragen. Der kritische Punkt $KP 1$ beendet diese für die schwerer-siedende Komponente, die häufig in Trennprozessen als Lösemittel fungierende leichtersiedende Komponente 2 stellt mit $KP 2$ einen zweiten Endpunkt für die in diesem Fall geschlossene kritische Linie des Gemisches dar. Zustände, die oberhalb der kritischen Kurve liegen, werden als überkritisch bezeichnet.

Das Zweiphasengebiet wird von zwei gewölbten Flächen umschlossen, die in den Dampfdruckkurven der beiden Reinstoffe und der kritischen Gemischlinie zusammenlaufen. Die oberliegende Fläche bildet die Phasengrenze zum flüssigen Gebiet, die untere Fläche stellt die Grenze zur homogenen Gasphase dar. Oberhalb der kritischen Kurve besteht für jede binäre Zusammensetzung eine homogene Mischphase.

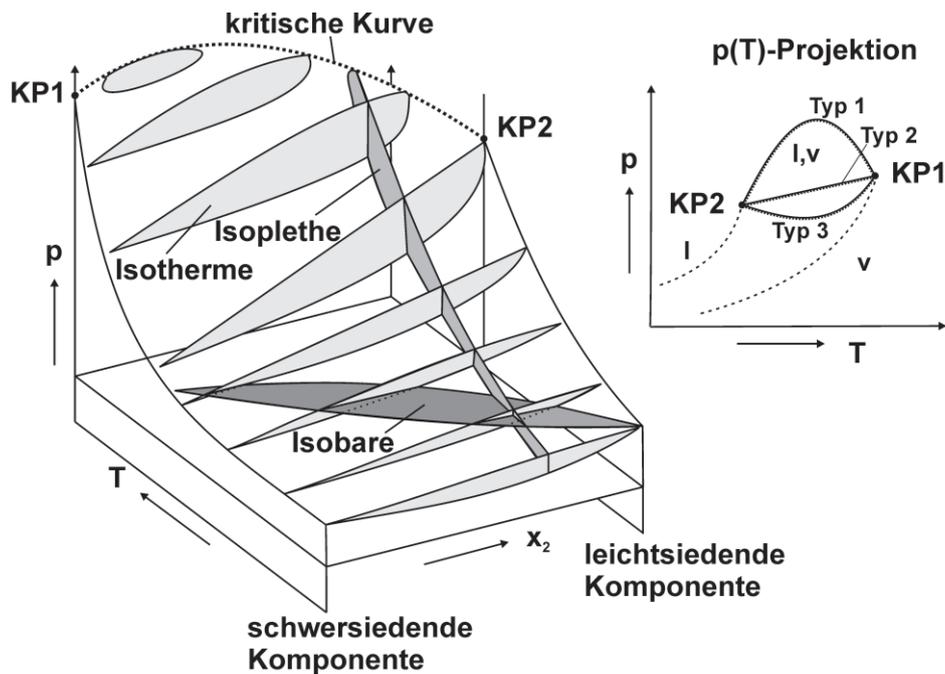


Abb. 4.01: p-T-x-Diagramm eines binären Systems mit vollständiger Mischbarkeit und geschlossener kritischer Kurve

Das Zweiphasengebiet ist für Temperaturen unterhalb KP 2 linsenförmig ausgeprägt und der kritische Punkt der Mischung entspricht dem Dampfdruck der leichtersiedenden Komponente. Ein einseitiges schleifenförmiges Ablösen der Phasengleichgewichtslinien wird oberhalb der niedrigeren kritischen Temperatur (KP 2) beobachtet. Beidseitiges Ablösen stellt sich ein bei Temperaturen oberhalb beider kritischer Temperaturen der Reinstoffe. Der höchste Punkt der Kurve wird als kritischer Punkt der Mischung bezeichnet und beschreibt physikalisch die Vereinigung der Siede- und Taulinie. Die Verbindung der kritischen Systempunkte stellt die kritische Kurve des Binärsystems dar. Abbildung 4.01 enthält auf der rechten Seite einen zweidimensionalen Schnitt der dem Gas-Flüssig-Gleichgewicht entsprechenden kritischen Kurve der Mischung in der p(T)-Projektion. Nach [Stah 1987] kann dabei zwischen 3 Typen unterschieden werden.

Abbildung 4.02 zeigt zweidimensionale Projektionen von Phasenverhalten binärer Stoffsysteme nach [Scot 1980]. Dabei wird jeweils eine Variable konstant gehalten. Mit konstanter Temperatur gehen als Phasenverhalten p-x-Diagramme als Isothermen hervor, Isobaren aus T-x-Diagrammen und die Gleichgewichtsdarstellungen mit konstanter Zusammensetzung werden als Isolethen bezeichnet. Die Phasenverhalten der Systeme vorliegender Arbeit werden in p-x-Diagrammen dargestellt.

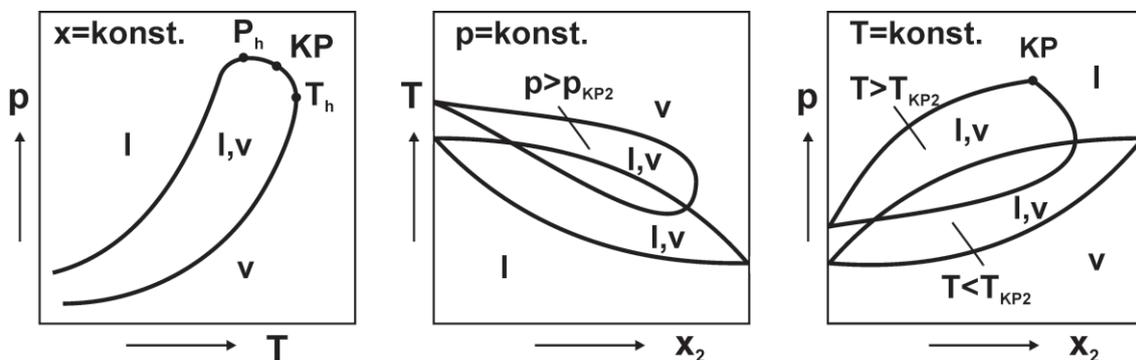


Abb. 4.02: Zweidimensionale Phasenverhalten eines binären Stoffsystems
links : p-T- Diagramm unter konstanter Zusammensetzung
mittig : T- x- Diagramm
rechts : p- x- Diagramm

Die linke schematische Darstellung ist eine p-T-Projektion bei konstanter Zusammensetzung. Tau- und Siedelinie fallen im kritischen Punkt (KP) zusammen und trennen das Nassdampfgebiet vom flüssigen und gasförmigen Bereich ab. Bedingt durch den Isoplethenverlauf stimmt der kritische Punkt im Allgemeinen weder mit dem Punkt des höchsten Druckes p_h noch mit dem der höchsten Temperatur T_h überein.

Die dargestellten Isothermen in der rechten Teilabbildung unterscheiden zwei Fälle. Befindet sich die Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur der leichtersiedenden Komponente spannt sich ein linsenförmiges Siedediagramm auf. Wird hingegen die kritische Temperatur überschritten ergeben sich schleifenförmige Phasengrenzverläufe. Am Maximum verschwinden die horizontal verlaufenden Konnoden, welche die Konzentrationen im Gleichgewicht befindender Phasen bei konstanten Parametern Temperatur und Druck angeben. Das Stoffsystem wird oberhalb der Binodalen einphasig. Bei den Isobaren (mittlere Teilabbildung) lässt sich ähnlicher Effekt erkennen. Unterhalb beider kritischer Parameter ergibt sich eine linsenförmige Gestalt, bei Überschreitung ergibt sich eine schleifenförmige Ablösung, da diese Komponente dort nicht mehr als Flüssigkeit existiert.

Eine Einteilung und Gruppierung der Vielzahl unterschiedlicher Phasenverhalten binärer Gemische sind von einigen Autoren vorgeschlagen worden. Eine Tabellierung der Kriterien nach Scott und van Koynenburg [Scot 1980] ist in [Rich 2000] zu finden. Als Unterscheidungskriterien werden die p(T)-Projektionen verwendet. Durch diese Beschreibung erhielten sie eine Aufteilung in fünf Hauptklassen und vier weiteren Unterklassen. Der in den Abbildungen 4.01 und 4.02 dargestellte Phasenverlauf entspricht nach ihrer Einteilung der Klasse 1.

Für die Auftrennung disperser Stoffsysteme in eine Öl- und Wasserphase mit verdichteten Gasen sind insbesondere Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte (LLE) von Interesse. Zur Erforschung des Spaltmechanismus von Emulsionen wird das pseudoquarternäre Stoffsystem (Öl, Wasser, Tensid, Propan) zunächst in binären Systemen untersucht, anschließend wird das Phasenverhalten in ternären Phasendiagrammen abgeleitet. Die Gleichgewichtsbetrachtungen sowie die Auftrennung von Stoffgemischen aufgrund von p,T-Änderungen in Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung sind zum Verständnis der Arbeit entscheidend und werden auf den nächsten Seiten näher betrachtet. Beispiele binärer Systeme mit Mischungslücken sind in dieser Arbeit Wasser / Propan (Kap. 7.1.2); Wasser / Mineralöl (Kap. 8); Propan/Mineralöl (Kap. 7.1.1) sowie das Phasenverhalten der Emulgatoren in Gegenwart von Wasser (Kap. 7.2.1), Mineralöl (Kap. 7.2.2) und Propan (Kap. 7.1.3).

Folgende fünf Typen binärer Stoffsysteme sind bekannt [Svej 2001]:

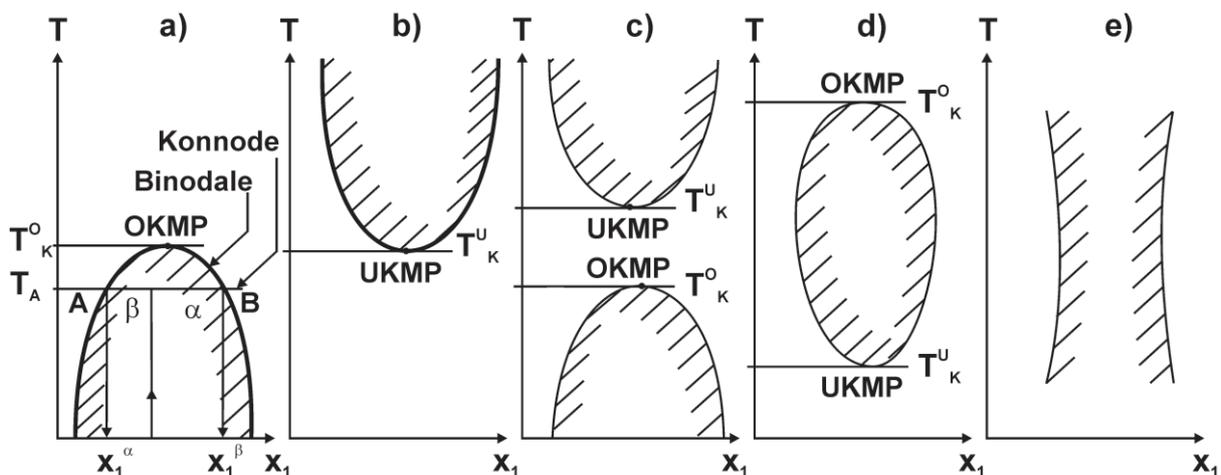


Abb. 4.03: Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte (LLE) binärer Mischungen

Die dargestellten Mischungslücken in Abbildung 4.03 sind in der Reihenfolge ihrer Bedeutung geordnet. Die schraffierten Flächen sind die heterogenen Gebiete. Zusammensetzungen innerhalb dieses Gebietes zerfallen vergleichbar zu den Flüssig-Gas-Gleichgewichten gemäß der Schnittpunkte A und B der Konnode mit der Binodalen in zwei flüssige Phasen, in a) ist das anhand eines Beispiels gezeigt. Beide Phasen enthalten bei der Temperatur T_A aus beiden Komponenten Anteile entsprechend den Schnittpunkten der beiden Lote mit der Abzisse. Das Massen- bzw. Molnverhältnis der beiden Phasen A/B entspricht dem Verhältnis der Streckenlängen α/β . In diesem Fall kann eine Phasenseparation in reinere Komponenten durch niedrigere Temperaturen erreicht werden. Die Entmischungstemperatur bzw. der Entmischungsdruck wird je nach Position der Mischungslücke oberer (OKMP) oder unterer (UKMP) kritischer Entmischungspunkt genannt. Oberhalb OKMP bzw. unterhalb UKMP ist das binäre System in allen Verhältnissen komplett mischbar und homogen. Bis auf e) handelt es sich um geschlossene Mischungslücken. Die Gleichgewichtsuntersuchungen an Stoffsystemen dieser Arbeit lassen sich gemäß nachfolgender Tabelle den Gleichgewichtstypen der Abbildung 4.03 zuordnen.

GGW-Typ der Abb. 4.03	Literaturbekannte Stoffsysteme	Vorliegende Arbeit	
a)	Cyclohexan / Methanol	Öl / Emulgator (FAEO)	Kap. 7.2.2.1
b)	Wasser / Diethylamin	Wasser / Emulgator (FAEO)	Kap. 7.2.1.4
c)	Schwefel / Benzol	Wasser / Emulgator (FAEO)	Kap. 8.2
d)	Wasser / Nikotin	Wasser / C ₄ E ₁ -FAEO	Kap. 8.2
e)	Kältemittel / Öl	Öl / Wasser	Kap. 8.1
		Wasser / Emulgator (APG,NLES)	Kap. 7.2.1.4
		Öl / Emulgator (APG,NLES)	Kap. 7.2.2.3

FAEO: Fettalkoholethoxylate; APG: Alkylpolyglucoside; NLES: Natriumlaurylethersulfat

Tab. 4.01: Stoffsysteme der LLE-Typen

4.1.2 Ternäre und quasiternäre Stoffsysteme

Ein quasiternäres Phasendiagramm liegt der Untersuchung und Beschreibung des Spaltmechanismus zugrunde. Die binären Stoffsysteme des vorigen Unterkapitels fließen in die Beschreibung des Ternärsystemverhaltens aus Mineralöl, Wasser und Emulgator ein. Das Phasenverhalten des pseudoternären Systems wird mit Änderung der p,T-Variablen betrachtet und daraus das wahrscheinliche Tensidverhalten erarbeitet, das durch die Position an den Systemgrenzflächen mit den Stabilitätskriterien der Dispersion gekoppelt ist. Destabilisierungen des Systems durch Phasenneubildungen und den Löslichkeitsänderungen in den Phasen bilden die Voraussetzung der Emulsionsspaltung und werden in Kapitel 8 näher betrachtet.

Vier intensive und voneinander unabhängige Variablen sind zur Beschreibung eines ternären Stoffsystems nach der Gibbs'schen Phasenregel erforderlich. Um eine zweidimensionale Darstellung zu erhalten, werden zwei Variablen, z.B. Temperatur und Druck, fixiert. Dargestellt werden Dreistoffsysteme in gleichseitigen Dreieckssystemen nach Gibbs.

In jeder Dreiecksspitze liegt jeweils eine Komponente als Reinstoff vor. Auf den Dreiecksseiten findet die Beschreibung binärer Stoffsysteme statt, während jeder Punkt innerhalb des Dreiecks eine bestimmte Zusammensetzung des ternären Systems angibt.

Systeme, deren Komponenten in allen Zusammensetzungen homogen mischbar sind, sowie Systeme mit festen Phasen sind für diese Arbeit nicht relevant und werden hier nicht betrachtet.

Ternäre bzw. quasiternäre Stoffsysteme mit Mischungslücken können nach [Trey 1963] in vier Klassen eingeteilt werden. Die Unterscheidung erfolgt nach der Anzahl der auftretenden Mischungslücken eines komplexen Stoffgemisches. Die Anzahl der binären Stoffsystem-

varianten eines Vielkomponentengemisches ergibt sich aus dem mathematischen Ausdruck $(n!/n)$, wobei n die Anzahl der Komponenten ist.

Sind in einem ternären oder quasiternären System nur zwei Komponenten nicht in jeder Zusammensetzung vollständig miteinander mischbar, so handelt es sich um Typ I (Abbildung 4.04). Unter Typ II (Abbildung 4.06) und III hingegen werden Stoffsysteme verstanden, in denen zwei bzw. drei binäre Systeme Mischungslücken aufweisen. Die Ausbildung einer zusätzlichen festen Phase wird als Typ IV definiert.

Das Auftreten einer lediglich partiellen Mischbarkeit zweier Fluide in einem ternären Stoffsystem ist das häufigste Phasenverhalten. Analog zu den Zweistoffsystemen treten bei unvollständiger Mischbarkeit im Dreiecksdiagramm Zweiphasengebiete auf, die mit einer Grenz- oder Binodalkurve gegenüber homogenen Mischgebieten abgegrenzt sind. Die Binodale beschreibt die Zusammensetzung einer gesättigten Lösung. Ein exemplarisches Typ I - Phasenverhalten eines ternären Stoffsystems enthält Abbildung 4.04. In dem Gemisch sind sowohl die Komponenten A und C als auch B und C vollständig miteinander mischbar.

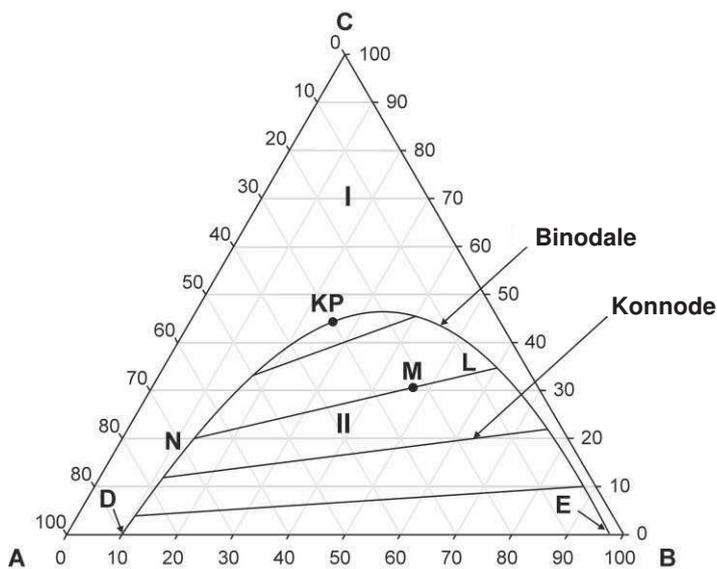


Abb. 4.04:
Phasenverhalten eines ternären Gemisches mit einer Mischungslücke im binären System A-B

Zwischen den Komponenten A und B liegt eine Mischungslücke vor. Unterhalb der Binodalen zerfällt das Gemisch in zwei koexistierende Phasen, darüber sind die drei Komponenten in jedem Verhältnis vollständig miteinander mischbar. Die Punkte D und E beschreiben die gesättigten Lösungen im binären System. Im heterogenen Gebiet wird die Zusammensetzung beider Phasen durch die Schnittpunkte der Konnoden mit der Binodalen beschrieben. Jede Zusammensetzung unterhalb der Binodalen zerfällt in zwei koexistierende Phasenzusammensetzungen, die durch die korrespondierenden Schnittpunkte mit der Konnode beidseits von KP definiert sind. Das Gemisch M teilt sich somit zweiphasig in L und N auf. Die Massenverhältnisse ergeben sich gemäß dem Hebelgesetz. Die Aufteilung des ternären Systems auf zwei Phasen würde durch unendlich viele Konnoden beschrieben werden müssen, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur vier Beispiele eingezeichnet. Im Unterschied zu den Konnoden von Zweistoffgemischen verlaufen diese weder waagrecht noch mit demselben Gefälle. Die Stelle, an der die Konnoden zu einem Punkt zusammenschrumpfen, entspricht dem kritischen, isothermen Lösungs- bzw. Entmischungspunkt KP.

Um das Phasenverhalten in Abhängigkeit von Temperatur und Druck zu beschreiben, wird die Darstellung zu einem dreidimensionalen Phasenprisma erweitert, in dem mehrere Dreiecksdiagramme übereinander angeordnet sind. Durch den zusätzlichen Freiheitsgrad kann neben den beiden Zusammensetzungsvariablen die Temperatur oder der Druck variiert werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Mischungslücke des Binärsystems A-B wird in nachfolgender Abbildung 4.05 im Kriterium des Vorliegens einer ternären kritischen Entmischungstemperatur betrachtet. Auf der linken Seite der Abbildung 4.05 liegt keine ternäre kritische Entmischungstemperatur vor, jedoch zeigt das binäre System A-B die Abhängigkeit der gegenseitigen Löslichkeit mit der Temperatur. Bei P_5 liegt eine obere Entmischungstemperatur vor. Unterhalb dieser Temperatur entmischt sich das Binärsystem A-B, die beiden anderen Binärsysteme bleiben dagegen homogen mischbar. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Entmischung im Beispiel der Abbildung 4.05 auf der linken Seite zu. Die isothermen Punkte, an denen die Konnodenlänge gegen 0 strebt, sind über die gestrichelte Linie verbunden. Der höchste Punkt der Verbindungslinie wird bei P_5 erreicht und nur in Abwesenheit von Komponente C. Jeweils unterhalb der beiden Phasenprismen sind für beide Phasenverhalten die Isothermen auf eine gemeinsame Ebene des Phasenprismas projiziert.

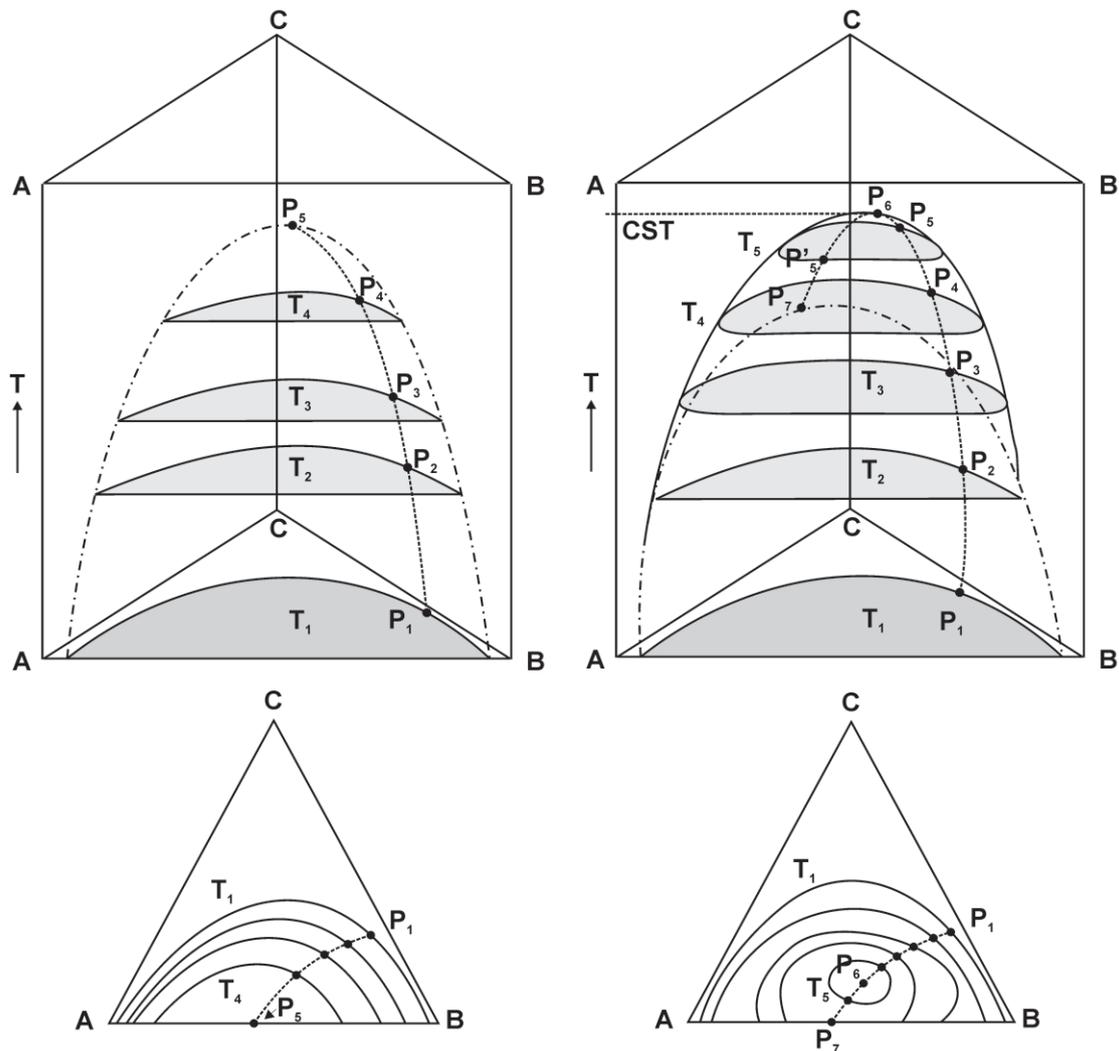
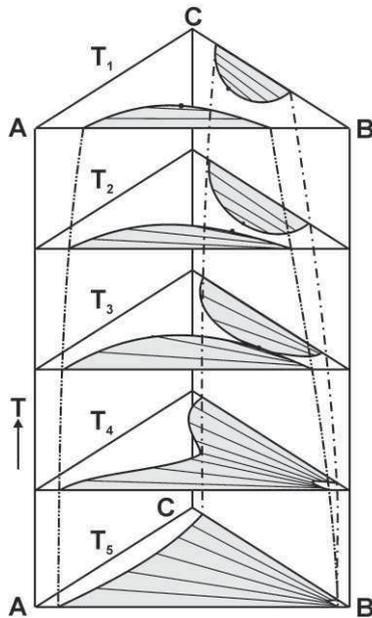


Abb. 4.05: Phasenverhalten ternärer Systeme [Trey 1963]
 links : ohne kritische ternäre Entmischungstemperatur
 rechts: mit kritischer ternärer Entmischungstemperatur

Auf der rechten Seite der Abbildung ist durch das Maximum der Verbindungslinie in P_6 die ternäre kritische Entmischungstemperatur (CST) angezeigt. Nach Durchlaufen des Maximums wird über P_5 die binäre Entmischungstemperatur der Komponenten A-B bei P_7 erreicht. Dabei liegt bei Temperaturen oberhalb des Punktes P_7 für alle drei binären Systeme komplette Mischbarkeit vor, die heterogenen Gebiete verfügen dort über zwei kritische Entmischungspunkte. Das Ternärsystem (Wasser-Phenol-Aceton) ist ein typisches Beispiel mit sowohl binärer (Wasser-Phenol) als auch ternärer CST.

Der Typ II nach Treybal geht von zwei lediglich partiell miteinander mischbaren Binärsystemen aus. Die Bildung einer durchgehenden Mischungslücke durch Temperaturvariation ausgehend von zwei Binärsystemen ist in Abbildung 4.06 dargestellt.



Die beiden kritischen Entmischungspunkte der Mischungslücken der Binärsysteme A-B und B-C nähern sich mit abnehmender Temperatur an und bilden ein zusammenhängendes heterogenes Mischgebiet aus. Die Entmischungspunkte entfallen daraufhin und vergleichbar zu Typ I bilden die Binodalen die Begrenzung zu Zusammensetzungen vollständiger Mischbarkeit. Gemische innerhalb der eingefärbten Fläche teilen sich in Phasen auf, deren Komposition durch die Endpunkte der Konnoden angezeigt werden.

Typische Systeme des Typs II sind:

- n-Heptan – Anilin – Methylcyclohexan
- Chlorbenzol – Wasser – Methylethylketon

Abb. 4.06: Ternäres Phasenverhalten eines Typs II nach Treybal
 A: Methanol; B: Isooktan; C: Nitrobenzol
 T₁-T₅: 25°C; 15°C; 14,1°C; 14°C; 10°C

Der Typ III nach Definition von Treybal ist eher selten und tritt dann auf, wenn alle drei Binärsysteme Mischungslücken aufweisen. Am Ternärsystem Ethylenglykol - Laurylalkohol - Nitromethan werden beispielhaft Phasenverhalten und das Auftreten eines Dreiphasengebietes gezeigt.

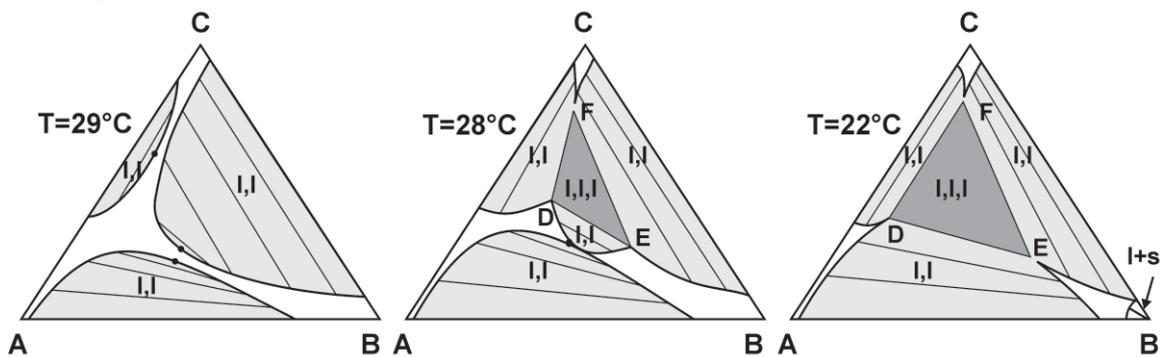


Abb. 4.07: Ternäres Phasendiagramm als Typ III [Fran 1956]

Bei 29°C koexistieren drei separate Gebiete mit l,l-Gleichgewichten. Bei Temperaturabsenkung ist eine Ausdehnung der nicht mischbaren Gebiete festzustellen, ein zentralliegendes Dreiphasengebiet bildet sich aus. Mischungen in diesen Gebieten (D-E-F) zerfallen in drei Phasen, deren Zusammensetzungen (D, E, F) sich aus der Lage der Dreiecksspitzen ergeben. Die Ausdehnung der nicht mischbaren Gebiete mit abnehmender Temperatur setzt sich fort. Das Phasengleichgewicht (l+s) ergibt sich durch die Unterschreitung der Schmelztemperatur von Laurylalkohol.

Die Bildung fester Phasen, Typ IV nach Treybal, ist für diese Arbeit nicht von Bedeutung.

Zur Beschreibung des Pseudo-Ternärsystemverhaltens von Emulsionen und deren Änderung unter Spaltbedingungen werden die Typen II und III benötigt.

4.2 Grenzflächen und Grenzflächengleichgewichte

Grenzflächen und Grenzflächenspannungen sind Kenngrößen in der Stabilitätsbeschreibung disperser Systeme. Die Grenzflächen von Öl-/Wasser-Dispersionen werden im Rahmen dieser Arbeit durch Adsorption verschiedener grenzflächenaktiver Substanzen belegt. Es wird sich zeigen, dass das Vorhandensein bereits kleinster Mengen Tenside die Charakteristik der Emulsion verändert. Die Zugabe von Propan überführt das Multikomponenten-Stoffsystem in ein pseudoquaternäres System aus Wasser, Mineralöl, Tensid und dem Spalthilfsstoff Propan. Das verwendete Modell-Mineralöl und die technischen Tenside setzen sich aus mehreren Komponenten zusammen und sind jeweils als eine Pseudosubstanz zu verstehen. Das Tensidverhalten an der Grenzfläche bestimmt nicht nur den Emulsionstyp und die aufzuwendende Dispergierarbeit, sondern maßgeblich auch die Möglichkeit der Emulsionsspaltung durch die Zugabe verdichteter Gase. In diesem Kapitel erfolgt aus der Beschreibung der tensidstabilisierten Grenzflächen die Ableitung der grenzflächenverkleinernden Triebkräfte. Die Kenntnis der Temperatur-, Druck- und Tensidkonzentrationsabhängigkeiten der Grenzflächenspannung sind hilfreich zur Beschreibung der tensidbedingten Grenzflächeneffekte und erforderlich zum Verständnis des Spaltmechanismus des in dieser Arbeit entwickelten Verfahrens. Die Betrachtungen dieses Kapitels schaffen die Basis zum Verständnis der experimentellen Arbeiten im Kapitel 7.4 und der Interpretation des parameterabhängigen Tensidcharakters auf den Phasengrenzen der Vielkomponentensysteme in den Kapiteln 8.5 und 8.6.

4.2.1 Grenzflächenspannung und Triebkräfte

Die gemeinsame Berührungsfläche zweier nichtmischbarer Phasen, wie beispielsweise Öl und Wasser in Emulsionen, wird als Grenzfläche bezeichnet. Basierend auf quantitativen Untersuchungen von Gibbs konnte ein Unterschied der Konzentrationen von Komponenten und Verbindungen in der Grenzfläche zu denen in den Volumenphasen nachgewiesen werden. Der Begriff der Grenzphase beschreibt im Gegensatz zur Bezeichnung als Grenzfläche exakter die dreidimensionale Ausdehnung der Moleküle an den Phasenberührungsflächen. Durch die Anzahl bestehender Volumenphasen in dispersen und gespaltenen Stoffsystemen wird in dieser Arbeit meist vereinfacht der Begriff Grenzfläche verwendet. Die Dicke der Grenzfläche ist vergleichbar mit der Reichweite von zwischenmolekularen Wechselwirkungen der adsorbierten, grenzflächenaktiven Moleküle. Durch Ellipsometriemessungen gelang [Wolf 1957] die Bestimmung der Grenzschichtdicke in Einheiten von Molekülschichten. Innerhalb der Grenzfläche zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen ändern sich die physikalischen Eigenschaften wie Dichte und Zusammensetzung nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich mit einem Gradienten.

Moleküle in der Ober- bzw. Grenzfläche erfahren andere Wechselwirkungskräfte als die im Volumen kondensierter Phasen. Aus der vektoriellen Betrachtung der herrschenden Wechselwirkungen kann geschlossen werden, dass sich oberflächennahe Moleküle in einem höheren Energiezustand befinden als die der Volumenphasen. Diese zusätzliche Energie lässt sich als Grenzflächenenergie, also als Energie pro Fläche (Nm/m^2), interpretieren.

Im Inneren der Flüssigkeit kompensieren sich die zwischenmolekularen Kräfte vektoriell, da die Moleküle innerhalb der Volumenphasen gleichmäßig von Nachbarmolekülen umgeben sind, so dass sich die Wechselwirkungen aufheben. Für Oberflächenmoleküle ergibt sich eine resultierende, senkrecht ins Phaseninnere gerichtete Kraftkomponente. Die Verkleinerung der Ober- bzw. Grenzfläche ist mit einem Energiegewinn verbunden, wobei die Oberflächenmoleküle in die Volumenphasen eintreten. Dargestellt ist in Abbildung 4.08 die ähnliche Situation an Grenzflächen zweier kondensierter nichtmischbarer Phasen, die Grenzphase besteht allerdings aus den wechselwirkenden Oberflächenschichten der beiden Phasen.

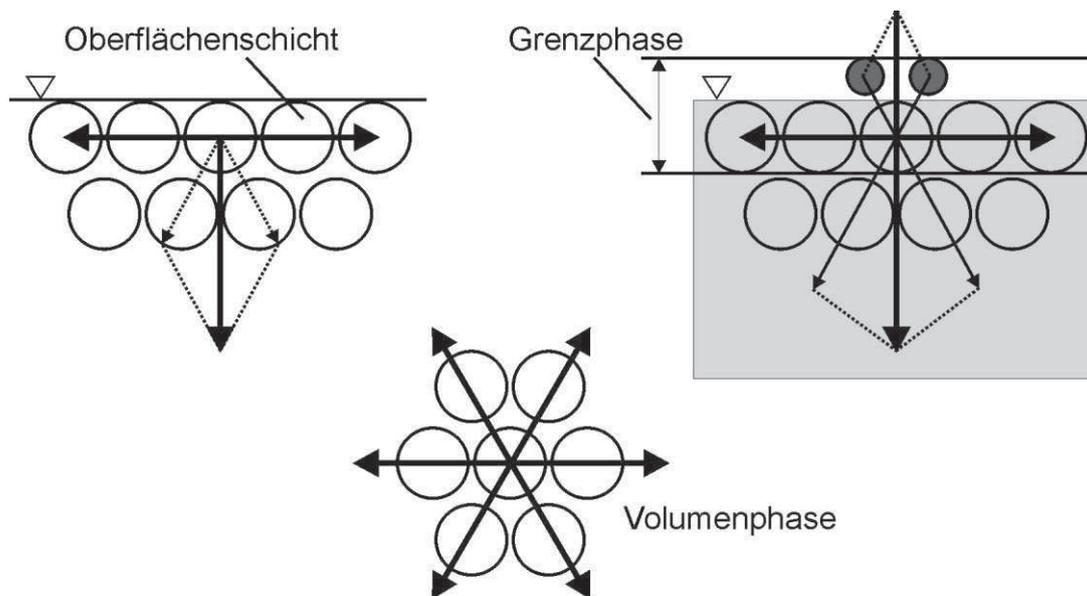


Abb. 4.08: Vektorielle Definition der Ober- bzw. Grenzflächenspannung von
 links : Flüssigkeiten zur Dampf- oder Gasphase
 rechts : kondensierten nichtmischbaren Phasen

Zur Beschreibung des energetischen Verhaltens einer Phase bei einer Flächenänderung, wie beispielsweise der Dispergierung oder der Emulsionsspaltung, sind die physikalischen Eigenschaften der Grenzfläche zu implementieren. Für Änderungen der freien Enthalpie G (Gibbs-Energie) einer kondensierten Phase gelten für jede Stoffart i folgende Abhängigkeiten:

$$G = f(T, p, A, n_i) \quad (\text{Gl. 4.09})$$

Bei der Entwicklung des totalen Differentials der freien Enthalpie tritt dann neben Temperatur, Druck und Zusammensetzung in einem i -Komponentensystem, beispielsweise einer Emulsion, auch die Grenzfläche A als Zustandsvariable auf und ergibt die Fundamentalgleichung für die Gibbs-Energie G :

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, A, n_i}}_{=-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, A, n_i}}_{=V} dp + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p, T, n_i}}_{=\sigma} dA + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, A}}_{=\mu_i} dn_i \quad (\text{Gl. 4.10})$$

Unter isothermen und isobaren Bedingungen ist die Ober- bzw. Grenzflächenspannung:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G_0}{\partial A}\right)_{p, T, n_i} \quad \text{bzw.} \quad dG_0 = \sigma \cdot dA \quad (\text{Gl. 4.11})$$

Die Grenzflächenspannung ist thermodynamisch die differentielle, flächenbezogene Veränderung der freien Gibbs'schen Energie mit der Grenzfläche A bei konstantem Druck und Temperatur. Die spezifische freie Energie G ist nach Gl. 4.11 der Phasengrenzfläche proportional, wenn die Volumenkonzentration sich nicht mit der Größe der Grenzfläche ändert. Die Grenzflächenspannung σ ist demnach die spezifische Arbeit, die unter isothermen und isobaren Bedingungen aufzuwenden ist, um die Kontaktfläche zwischen dispergierter Phase und Dispersionsmittel um eine Flächeneinheit zu vergrößern, beispielsweise bei der Dispergierung zur Emulsionsherstellung. Die Grenzflächenspannung lässt sich demnach als Gibbs'sche Freie

Exzess-Enthalpie je Flächeneinheit interpretieren. Die aufzuwendende reversible Arbeit begründet sich im Transport von Molekülen aus dem Phaseninneren zur sich vergrößernden Grenzphase. Sie ist unabhängig von der Ausdehnung der Grenzfläche und ist bei vorgegebenen Umgebungsbedingungen für reine Fluide ohne Detergentien eine Stoffkonstante [Wolf 1957], [Sonn 1977]. Die Grenzflächenarbeit dW ist zur Flächenänderung dA proportional:

$$dW_{A_G} = \sigma dA_G \quad (\text{Gl. 4.12})$$

Der Quotient aus der aufzuwendenden Arbeit W zur Oberflächenänderung um dA wird als spezifische freie Oberflächenenthalpie bezeichnet und entspricht der thermodynamischen Definition der Ober- bzw. Grenzflächenspannung:

$$\sigma = \frac{dW}{dA} = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,p} \quad [\text{Nm}^{-1}] \quad (\text{Gl. 4.13})$$

Die zu investierende Arbeit entspricht dabei auch der Änderung der freien Energie G des Systems. Thermodynamisch betrachtet steigt bei kleineren Tropfen die freie Energie an, was durch eine Zunahme des Druckes im Tropfeninneren begleitet wird. Da bei Verkleinerung der Grenzfläche die freie Energie abnimmt, haben Dispersionen die natürliche Tendenz, diese durch Tropfenkoaleszenz zu verkleinern und einem Energieminimum zuzustreben. Die Stabilität einer Emulsion hängt somit maßgeblich vom treibenden Gefälle an freier Energie ab. Umso niedriger dieses adsorptionsbedingt durch grenzflächenaktive Substanzen ist, desto stabiler ist ein disperses System. Das bedeutet für den Grenzfall $\sigma \rightarrow 0$ eine thermodynamisch stabile Emulsion.

Aus den partiellen Ableitungen der Gibbs'schen Fundamentalgleichungen für die innere Energie U , die Enthalpie H , die freie Helmholtz'sche Energie F sowie die freie Enthalpie G ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A,n_i} = -S \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,A,n_i} = V \quad ; \quad (\text{Gl. 4.14})$$

Gleichung 4.10 lässt sich gemeinsam mit Gleichung 4.11 und 4.14 umformen zu:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{Gl. 4.15})$$

Die Emulgierung einer kontinuierlichen Trägerphase zu einer dispersen Tropfenphase entspricht der Vergrößerung der Oberfläche, die thermodynamisch unfreiwillig abläuft und die Aufwendung von Arbeit erfordert ($G_0 > 0$). Eine Grenzflächenverkleinerung bedeutet thermodynamisch eine Abnahme der freien Energie ($G_0 < 0$) und wird spontan vom System angestrebt mit dem Ziel, einen Zustand minimaler Energie ($\Delta G < 0$) einzunehmen. So lässt sich sowohl die Kugelform der dispergierten Tropfen in einer Emulsion erklären als auch der Prozess der Koaleszenz. Hierbei vereinigen sich Tropfen zu größeren Tropfen, dabei ist die neue Oberfläche kleiner als die Summe der Oberflächen der kleineren Tropfen. Koaleszenz führt zur Entmischung von Öl- / Wasser - Gemischen, das heißt zu minimaler Grenzfläche mit einem Minimum an freier Grenzflächenenergie. Eine Dispersion befindet sich erst dann im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn das System seine minimale freie Energie erreicht hat. Dieser Zustand liegt bei einer vollständig gespaltenen Emulsion vor.

Für disperse Stoffsysteme dieser Arbeit, die sich vereinfacht als zweiphasige fluide Systeme mit einer ebenen Grenzfläche beschreiben lassen, lässt sich die Fundamentalgleichung der

inneren Energie U nach [Svej 2001] für homogene (einphasige) Systeme wie folgt um den Grenzflächenterm $[\sigma \cdot A]$ auf zweiphasige Systeme erweitern:

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{Gl. 4.16})$$

Nach der Gleichgewichtsforderung haben die Temperatur T , der Druck p , die chemischen Potentiale μ_i an jedem Punkt des Stoffsystems und die Grenzflächenspannung σ an jedem Punkt der Grenzfläche gleiche Werte. Eine Integration der Gl. 4.16 führt, unter obigen Voraussetzungen konstanter Werte, zu Gl. 4.17:

$$U = TS - pV + \sigma A + \sum_i \mu_i n_i \quad (\text{Gl. 4.17})$$

Gemäß Anhang II.II-b lassen sich somit für Emulsionen die Beziehungen der Enthalpie H , der Helmholtz-Energie F und der Gibbs-Energie G aus homogenen, einphasigen Systemen durch die Ergänzung der Grenzflächenarbeit $[\sigma \cdot dA]$ anpassen. Unter der Voraussetzung, dass sich die Phasenzusammensetzungen n_i durch die Tensidadsorption an neu gebildeten Grenzflächen nicht ändern, lässt sich aus den Gleichungen 4.15 und II.II.07 ableiten:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_i} \quad (\text{Gl. 4.18})$$

Je kleinere Grenzflächenspannungen vorliegen, desto kleinere Tropfengrößen (größere Grenzflächen) lassen sich bei konstantem Arbeitseintrag erzielen. Zudem zeigt sich, dass Koaleszenz (Emulsionsentmischung) mit einer Energieminimierung einhergeht und deshalb thermodynamisch angestrebt wird.

4.2.2 Temperaturabhängigkeit

Die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Temperatur beruht auf dem Phasenverhalten eines mindestens zweikomponentigen und -phasigen Stoffsystems. Systeme mit vollständiger Mischbarkeit weisen keine Grenzflächenspannung auf. Somit streben Grenzflächenspannungen in Systemen mit zunehmender gegenseitiger Löslichkeit einem Minimum zu und betragen am kritischen Punkt schließlich null. Da im kritischen Punkt gerade bzw. gerade eben noch vollständige Mischbarkeit der Komponenten gegeben ist, beträgt die Grenzflächen-Exzess-Entropie ebenfalls null.

Aus den Gleichungen 4.14 (links) und 4.15 kann der thermische Einfluss auf die Grenzflächenspannung mit Hilfe thermodynamischer Beziehungen mathematisch abgeleitet werden.

Unter Anwendung des Schwarz'schen Satzes (Anhang II.II-a) ergibt sich Gleichung 4.19:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{V,A,n_i} = - \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{V,T,n_i} = -S^\sigma \quad (\text{Gl. 4.19})$$

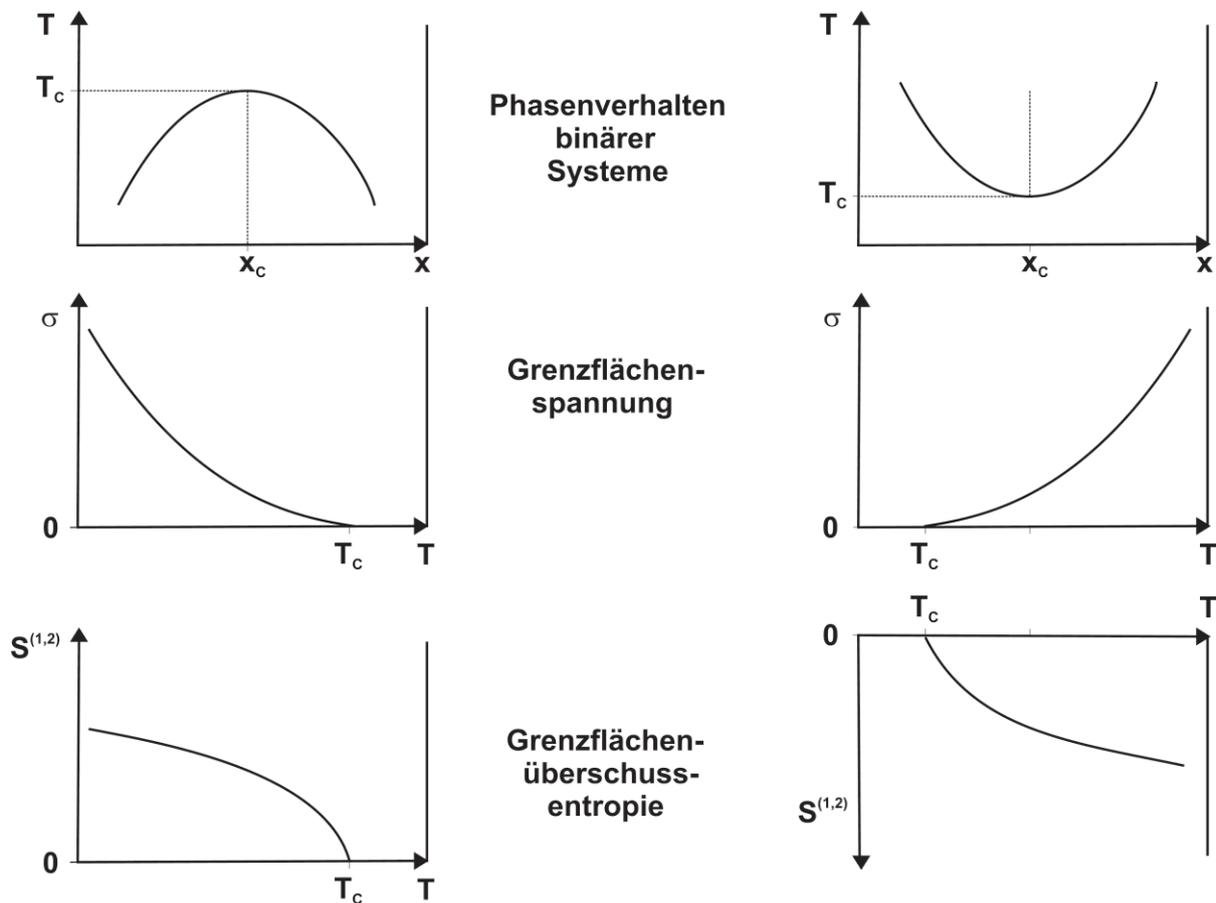
S^σ steht für die Entropie der Grenzflächenbildung. Aus dem temperaturabhängigen Verlauf der Grenzflächen-Exzess-Entropie lässt sich das Vorzeichen des Grenzflächenspannungsgradienten abschätzen. Eine mit zunehmender Temperatur abnehmende Grenzflächenspannung ($d\sigma/dT < 0$) resultiert in einem positiven Überschuss an Entropie der Grenzflächenbildung.

Die temperaturabhängigen Grenzflächenspannungen und die Grenzflächenüberschussentropien S^σ sind in Abbildung 4.09 in Abhängigkeit des System-Phasenverhaltens qualitativ skizziert [Schw 1996]. T_c markiert schematisch die kritischen Entmischungstemperaturen.

Gemäß der linken Seite der Abbildung 4.09 ergibt sich für Stoffsysteme mit unterer Mischungslücke ein negativer Gradient, die Grenzflächenspannung nimmt mit steigender Temperatur ab. Dabei erhöht sich ebenfalls die kinetische Energie der Moleküle, währenddessen deren Aufenthaltsdauer und -wahrscheinlichkeit pro Volumeneinheit sinkt. Die resultierende Kraft der attraktiven Wechselwirkungen schrumpft.

Die rechte Seite der Abbildung 4.09 stellt schematisch Stoffsysteme mit einer oberen Mischungslücke dar, die gegenseitige Löslichkeit der koexistierenden Phasen nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Als Konsequenz daraus steigt die Grenzflächenspannung. Für beide Phasenverhalten existieren Stoffgemische der vorliegenden Arbeit.

Die Grenzflächenspannung verschwindet in beiden Fällen im kritischen Punkt des Gemisches.



Beispiele dieser Arbeit:

- Kohlenwasserstoffe / Propan
- FAEO-Tenside / Mineralöl
- Wasser / Propan bzw. Kohlenwasserstoffe
- FAEO-Tenside / Wasser

Abb. 4.09: Isobare Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannungen teilweise mischbarer, binärer Systeme unterschiedlicher Phasenverhalten links: untere Mischungslücke ; rechts: obere Mischungslücke

4.2.3 Druckabhängigkeit

Der Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung und dem Druck lässt sich aus den Gleichungen 4.10 und 4.14 ableiten. Die Konstanz der Temperatur T , der Grenzfläche A sowie der Stoffmengen n_i vorausgesetzt folgt aus Gleichung 4.14:

$$dG^\sigma = V^\sigma dp \tag{Gl. 4.20}$$

Durch Gleichsetzen mit Gleichung 4.11 ergibt sich nachfolgender Zusammenhang:

$$dG^\sigma = \sigma dA = V^\sigma dp \tag{Gl. 4.21}$$

Der Einfluss der Druckänderung auf die Grenzflächenspannung des mehrphasigen Emulsions-systems lässt sich somit unabhängig von der Grenzflächenkrümmung formulieren:

$$\left(\frac{d\sigma}{dp}\right)_{T,A,n_i} = \left(\frac{dV^\sigma}{dA}\right)_{p,T,n_i} \tag{Gl. 4.22}$$

Der Quotient aus Volumen und Oberfläche entspricht der Dicke der Grenzphase und ist stets positiv, da eine Volumenvergrößerung eine Zunahme der Oberfläche erfordert. Gleichung 4.22 stellt demnach einen Zusammenhang zwischen der Druckabhängigkeit der Grenzflächenspannung und dem Volumen der Grenzflächenbildung her. Ein positiver Wert von $(dV^\sigma / dA = dv^\sigma)$ entspricht einer weniger dichten Molekülpackung in der Grenzfläche im Vergleich zu den Volumenphasen. Somit müsste die Grenzflächenspannung mit zunehmendem Druck proportional steigen. Gemäß den Abbildungen 4.10 und 4.11 scheint dieses Verhalten für Binärstoffsysteme der Art Kohlenwasserstoffe / Wasser typisch.

Gleichung 4.22 zeigt zudem, dass selbst große Druckdifferenzen kaum Auswirkungen auf die Grenzflächenspannung ausüben, da die Dicke der Grenzphase lediglich etwa einem Moleküldurchmesser entspricht ($d \sim 10^{-7}$ cm).

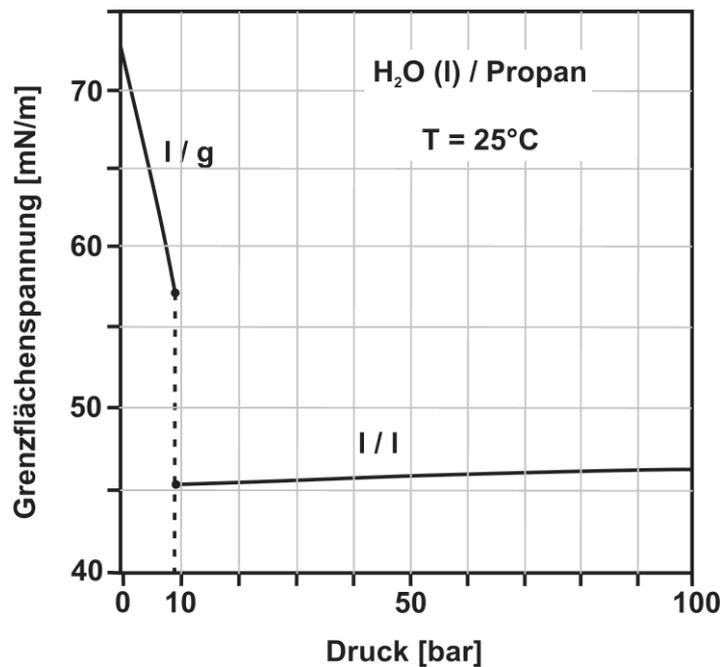


Abb. 4.10: Oberflächenspannung (l/g) von Wasser gegen Propangas als Funktion des Gasdrucks bis zum Sättigungsdruck und Druckabhängigkeit der Grenzflächenspannung Wasser / Propan (l/l) bei $T = 25^\circ\text{C}$ [Wieg 1994]

In Abbildung 4.10 ist für das Binärsystem Wasser / Propan dieser Arbeit die Grenzflächenspannung bei $T = 25^\circ\text{C}$ dargestellt. Der Übergang der druckabhängigen Oberflächenspannung zur nahezu druckunabhängigen Grenzflächenspannung in Abbildung 4.10 ist mit dem Druckbereich abnehmender Löslichkeit von Propan in Wasser gemäß Abbildung 7.02 identisch.

Abbildung 4.11 stellt stellvertretend für die Emulsionen dieser Arbeit die Grenzflächenspannungen zwischen längerkettigen, paraffinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen gegen Wasser dar. Diese nehmen zwar mit zunehmender Temperatur ab, jedoch scheinen selbst die Löslichkeiten der aromatischen Komponente Toluol in Wasser die druckbedingte Zunahme der Grenzflächenspannung nicht ausgleichen zu können.

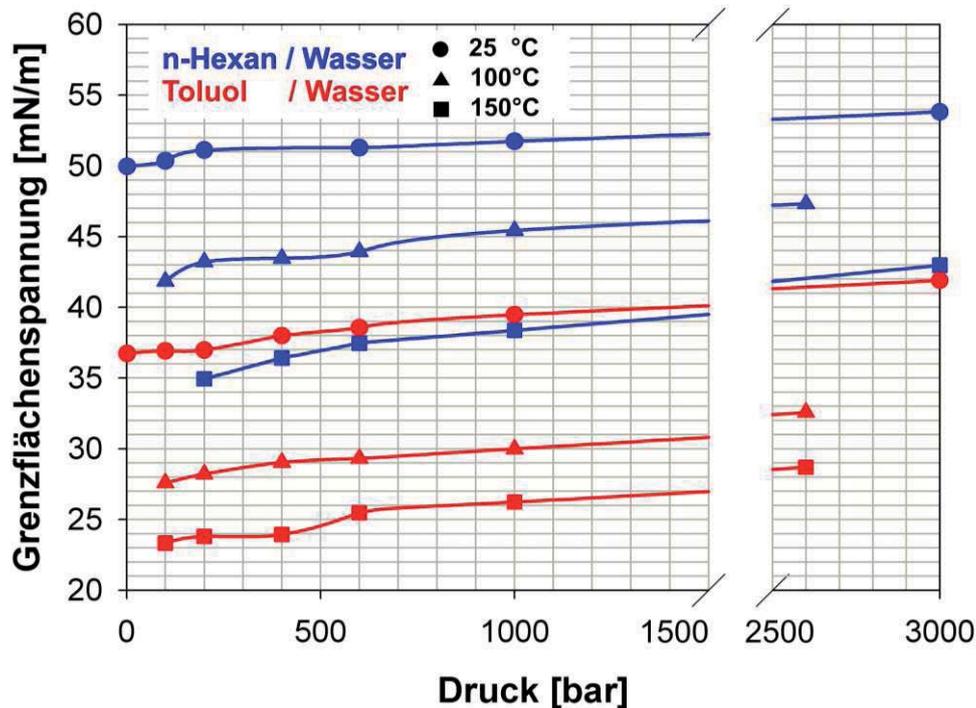


Abb. 4.11: Druck- und Temperaturabhängigkeit eines paraffinischen und eines aromatischen Kohlenwasserstoffes gegen Wasser [Moto 1983], [Wieg 1994]

Messungen nach [Schi 1993-b] und [Gans 1995] zeigen, dass nur für Stoffsysteme mit Helium in der Gasphase die theoretische Herleitung zutrifft. Durch die geringe gegenseitige Löslichkeit koexistierender Phasen in Gegenwart von Helium überträgt die gasreiche Phase mechanisch den Systemdruck spannungssteigernd auf die Grenzfläche. Ähnlich gering sind auch gemäß Kapitel 8.1 die gegenseitigen Löslichkeiten zwischen Öl und Wasser. Die Drucksteigerung resultiert in einer Verringerung der Molekülabstände im zeitlichen Mittel. Solange der mittlere Abstand der Moleküle noch größer ist als der Abstand am Potentialminimum, nehmen die attraktiven Wechselwirkungen und demnach auch die Grenzflächenspannung zu.

Die Adsorption und der Einlöseeffekt der meisten Gase überwiegen jedoch dem mechanischen Einfluss durch die Schwächung der molekularen Wechselwirkungen, was mit einer Abnahme der Grenzflächenspannung einhergeht [King 1983].

4.2.4 Konzentrationsabhängigkeit

Durch die Zugabe einer dritten grenzflächenaktiven Komponente zu den pseudo-binären unmischbaren Volumenphasen wird aus dem Binärstoff-Zweiphasensystem ein Ternärstoff-Dreiphasensystem. Eine Volumenphase befindet sich als disperse Phase emulgiert in einer kontinuierlichen Volumenphase. Die Tensidphase verteilt sich auf die beiden Volumenphasen und reichert sich zudem in der Grenzphase an.

In dispersen Mehrstoffsystemen unterscheidet sich die Konzentration einer Komponente i an der Phasengrenze von der im Phasenvolumen, dabei sei die Grenzphase idealisiert als Grenzfläche definiert. Tenside reichern sich in der Grenzfläche an. Die Zugabe von Tensid in eine Mischung zweier miteinander unmischbarer Komponenten, in dieser Arbeit zwei flüssige Phasen aus Wasser und Mineralöl, führt zu einem Gleichgewicht zwischen den gelösten amphiphilen Molekülen innerhalb der Emulsionsmutterphasen mit den an der Grenzfläche angelagerten Tensiden. Bei löslichen Tensiden entspricht jeder Tensidkonzentration somit eine Grenzflächenbelegung, solange die Oberfläche nicht gesättigt ist. Ein Maß für die Belegung ist die Grenzflächenspannung, die gemäß Gleichung 4.18 als Änderung der freien Enthalpie bei der Bildung neuer Oberfläche verstanden werden kann.

Die Menge oberflächenaktiver Komponente an der Grenzfläche ergibt sich aus der Subtraktion der Konzentrationen in den beiden Systemphasen Wasser (α) und Öl (β) von der zugegebenen Globalstoffmenge an Tensid n_i .

Für die Stoffmenge n_i^σ des Tensids an der Grenzfläche folgt:

$$n_i^\sigma = n_i - [n_i(\alpha) + n_i(\beta)] \quad (\text{Gl. 4.23})$$

Die Konzentration adsorbierten Tensids i in der Grenzflächenschicht sowie die Tensidart beeinflussen die Grenzflächenspannung. Die Grenzflächenbelegung definiert sich gemäß Gleichung 4.24 als Stoffmenge n_i^σ pro Flächeneinheit der Systemgrenzfläche A und wird als Grenzflächenkonzentration Γ_i bezeichnet. Diese definiert die Stoffmengenüberschüsse der an die Grenzfläche adsorbierten Tenside i gegenüber deren Konzentration im Phaseninneren:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2} \right] \quad (\text{Gl. 4.24})$$

Der hochgestellte Index σ kennzeichnet die Beschreibung der Grenzflächenphase. Anhand des Vorzeichens dieser Flächenkonzentration kann die Anreicherung bzw. Verarmung einer Komponente an der Grenzfläche beurteilt werden.

An die Oberfläche adsorbierte Tensidmoleküle senken die Grenzflächenspannung ab [Gibb 1876], [Wolf 1959]. Der Zusammenhang zwischen der Tensidkonzentration c_T , der Grenzflächenbelegung Γ_T und der Grenzflächenspannung σ ist in Anhang II.II-c erarbeitet. Mit dieser Gibbs'schen Adsorptionsisotherme kann aus der Grenzflächenspannung σ [N/m] auf die Systemflächenkonzentration Γ [mol/m²] des Tensids T geschlossen und der Platzbedarf pro Molekül auf der Tropfenoberfläche berechnet werden. Die Grenzflächenspannung der Test-Emulsionen wird unter Variation der Temperatur, des Drucks und der Zusammensetzung in Kapitel 7.4.2 untersucht.

$$\Gamma_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta \ln c_T} \right)_{p,T} = -\frac{c_T}{RT} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta c_T} \right)_{p,T} \quad (\text{Gl. 4.25})$$

Die Grenzflächenbeladung wird somit über die Tangentensteigung ausgedrückt, die die Änderung der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit des Logarithmus der Tensidkonzentration beschreibt. Eine Steigung von 0 deutet eine maximale Besetzung der Tropfenoberfläche an. Weitere Zugabe von Tensid führt nicht mehr zu einer Beeinflussung der meist monomolekularen Schutzschicht, lediglich eine Selbstaggregation der Tenside in Form von oberflächeninaktiven Mizellen wird beobachtet.

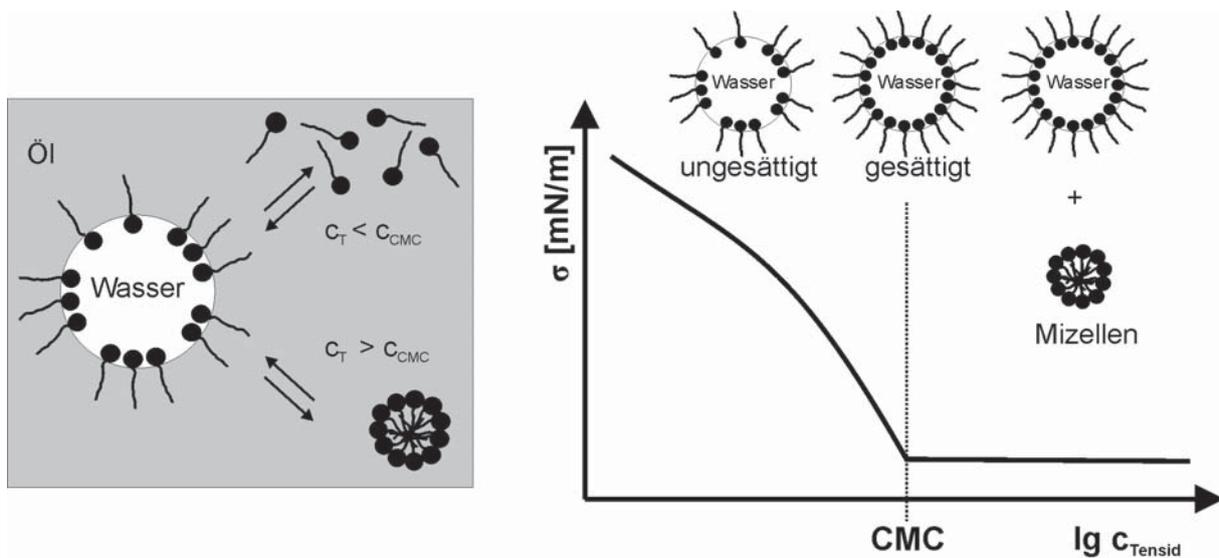


Abb. 4.12: links : Adsorption und Mizellenbildung als Funktion der Tensidkonzentration
rechts: Grenzflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration

Die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Tensidkonzentration sowie der Grenzflächenkonzentration geht aus Gleichung 4.25 hervor. Die Tensidzugabe führt aufgrund ihrer Amphiphilität zu einer Zunahme der Grenzflächenkonzentration, resultierend in einem negativen Differentialquotienten $d\sigma/dc_{Tensid}$. Die Gibbs'sche Adsorptionsisotherme nach Gleichung 4.25 gibt somit eine allgemeine Beziehung zwischen der infinitesimalen Änderung der Grenzflächenspannung $d\sigma$ und der Konzentrationsänderung dc des Tensids wieder.

Findet eine Adsorption der gelösten Tenside an der Grenzfläche statt, so ist $\Gamma_T > 0$. Mit Zunahme der Tensidkonzentration nimmt die Grenzflächenspannung gemäß der schematischen Abbildung 4.12 ab.

Beispiele dieser Arbeit:

Tenside	Grenzflächenspannung σ als Funktion der Tensidkonzentration	Grenzflächenkonzentration Γ_T
FAEO Dehydol 04 [®]	Abb. 7.36; Kap. 7.4.2.3	positiv
FAEO Dehydol LS3 DEO-N [®]		positiv
NLES Texapon N70 [®]	Abb. 7.37; Kap. 7.4.2.4	positiv
APG Plantacare 1200 UP [®]	Abb. 7.38; Kap. 7.4.2.5	positiv

Tab. 4.02: Beispiele der Adsorption grenzflächenaktiver Moleküle an die Grenzfläche und deren grenzflächenspannungssenkender Einfluss

Hingegen reichern sich zum Beispiel ionisierende anorganische Substanzen wie Salze, Säuren oder Basen sowie einige organische Stoffe wie Glycerin, Zucker und Aminosäuren gegenüber der Grenzfläche bevorzugt im Inneren der Lösung an und führen zu einer Zunahme der Grenzflächenspannung.

Die kritische Mizellkonzentration CMC definiert die Tensidkonzentration bei gesättigter Grenzfläche, eine Absenkung der Grenzflächenspannung bleibt bei weiterer Tensidzugabe aus und Mizellbildung setzt ein. Nach [Eick 1980] ist eine Mizelle keine starre Struktur, sondern steht im thermodynamischen Gleichgewicht mit monomeren Tensidmolekülen in der Wasserphase. Einige Methoden zur CMC-Bestimmung sind in [Stach 1981] zusammengestellt.

Über die Avogadrozahl N_A und die maximale Grenzflächenbelegung $\Gamma_{T,\max}$ lässt sich der Platzbedarf A_T eines Tensidmoleküls experimentell bestimmen.

$$A_T = \frac{1}{\Gamma_{T,\max} \cdot N_A} \quad (\text{Gl. 4.26})$$

Zusammenfassend sind in Anhang II.II-d die Einflüsse der Temperatur, des Drucks sowie der Tensidkonzentration auf die Grenzflächenspannung hergeleitet. Dazu wird die Gibbs'sche Fundamentalgleichung der spezifischen, freien Energie g (Gl. 4.15) auf die Grenzphase zwischen disperser Tropfen- und kontinuierlicher Phase angewendet.

Gleichung 4.27 fasst die Abhängigkeiten der Grenzflächenspannung zweiphasiger (Pseudo)-Ternärkomponentenstoffsysteme von Parametern und Emulsionseigenschaften zusammen:

$$-d\sigma = s^\sigma dT - \frac{v^\sigma}{A} dp + \Gamma_{\text{Tensid}}^\sigma d\mu_{\text{Tensid}} \quad (\text{Gl. 4.27})$$

Der erste Term enthält nach Gl. 4.19 die Entropie der Grenzflächenbildung s^σ , im zweiten Term ist die aus Gl. 4.22 hergeleitete Dicke (v^σ / A) der Grenzschichtphase enthalten sowie die Grenzflächenkonzentration Γ_T im letzten Term aus Gl. 4.24.

In diesem Kapitel werden Grenzflächen und Grenzflächengleichgewichte von dispersen Stoffsystemen und deren Einflüsse auf die Stabilität und Destabilisierung von Emulsionen beschrieben. Anhand thermodynamischer Betrachtungen konnte das Bestreben disperser Systeme hinsichtlich der Ausbildung einer minimalen Systemphasengrenze abgeleitet werden.

Ein Hauptkriterium für die Stabilität eines dispersen Systems ist die grenzflächennahe Anwesenheit von Tensiden, die die Grenzflächenspannung absenken und damit das System vor irreversibler Koaleszenz und Entmischung schützen. Damit gewinnt die Untersuchung der Tensidanreicherung auf der Berührungsfläche zweier nichtmischbarer Phasen als Funktion der Tensidkonzentration für die vorliegende Arbeit an Bedeutung. Insbesondere die Abhängigkeit der grenzflächenverkleinernden Triebkraft von der Temperatur, des Druckes und der Tensidkonzentration wurden erarbeitet und führen in Kapitel 8 zur Interpretation der amphiphilen Tensidcharakter der eingesetzten Modelltenside und Erklärung beobachteter Grenzflächeneffekte. Anhand der Grundlagen der Grenzflächengleichgewichte werden die gemessenen Grenzflächenspannungen der tensidbelasteten Modell-Emulsionssysteme dieser Arbeit interpretiert. Die Destabilisierung der Systeme durch Temperaturerhöhung und Propanzugabe wird mit den Änderungen der Grenzflächenspannungen, der grenzflächennahen Tensidkonzentration und der tensidbedingten Grenzflächeneffekte in Verbindung gebracht. Zudem dienen die Erkenntnisse in Kapitel 8 zum Verständnis der Grenzflächenvorgänge und zur Aufklärung des Spaltmechanismus. Dabei werden insbesondere die Änderungen im Tensidverhalten auf der Grenzfläche und auch in den Volumenphasen unter Spaltbedingungen im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen.

Der erarbeitete Zusammenhang zwischen der Tensidkonzentration, der Grenzflächenbelegung an Tensiden sowie der Grenzflächenspannung macht die Berechnung des Platzbedarfs der in dieser Arbeit verwendeten Tensidmoleküle auf der Tropfengrenzfläche in Kapitel 7.5 möglich und erweitert die geringe literaturverfügbare Datenbasis.

5. Experimentelles

5.1 Eingesetzte Substanzen

5.1.1 Emulsions - Modellkomponente Mineralöl

Zur Anfertigung von Modell-Emulsionen bekannter Zusammensetzung wurde ein Mineralöl der Deutschen BP AG verwendet, ein für Grund- und Metallbearbeitungsöle typisches Gemisch aus Paraffinen, Naphthenen und Aromaten.

Bezeichnung: BP 400 N[®]

Es handelt sich bei dem Produkt um ein unlegiertes Grundöl zur Schmierölherstellung.

Eigenschaft	Messgröße	Einheit	Prüfmethode
Dichte (15°C)	878,5	kg/m ³	ISO 3675 / ASTM D4052
Viskosität bei (40°C)	80	mm ² /s	EN ISO 3104
Viskosität bei (100°C)	9,9	mm ² /s	DIN 51 562
Flammpunkt	225	°C	DIN ISO 2592
Flammpunkt	240	°C	DIN EN 22719
Cloudpoint	- 7,5	°C	
Pourpoint	- 12	°C	
Schwefelgehalt	0,13	Mol-%	
Farbe	bernstein		
Zusammensetzung			
Aromate	1,4	%	[BP 2006]
Naphtene	33,1	%	
Paraffine	65,5	%	

Tab. 5.01: Physikalische und chemische Eigenschaften der Mineralöl-Modellkomponente

5.1.2 Propan

Mit einer Kettenlänge von drei Kohlenstoffatomen ist Propan das drittkürzeste gesättigte Alkan und gehört zur Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe. Es ist farb- und geruchlos, wird jedoch aufgrund seines Gefahrenpotentials häufig odoriert. Propangas ist hochentzündlich, schwerer als Luft und Gemische aus 2,12-9,35 % Propan in Luft sind explosiv. Für die Anwendung in verfahrenstechnischen Anlagen sind Auflagen zum Brand- und Explosionsschutz zu erfüllen. In hohen Konzentrationen wirkt Propangas narkotisierend bis erstickend.

Das Flüssiggas wird aus Erdöl, Erdgas oder Kohle gewonnen. Zum Teil fällt es als natürliches Produkt schon bei der Förderung an, zum Teil entsteht es auch als Synthesegas in Raffinerien, z.B. bei der Destillation von Erdölen, bei Crack- und Hydrierprozessen oder der Kohleverflüssigung. Auch bei der Gewinnung von Erdgas fällt Propan in größeren Mengen an und wird zusammen mit Butan als Flüssiggas (LPG, liquefied petroleum gas) abgetrennt.

Die Verwendung des leicht verflüssigbaren Propans bietet in vielen Prozessen Vorteile. In Druckgasflaschen wird es für Laboratorien und Haushalten zu Brenn- und Heizzwecken [mittl. Heizwert $H_u = 93 \text{ MJ/m}^3$] oder als Autogas für Kraftfahrzeuge verfügbar gemacht. Es dient als Kältemittel (R290) in der Industrie, als selektives Lösungsmittel für höhersiedende Rohölfraktionen und wird als Fällungsmittel zur Entasphaltierung eingesetzt [Ullm 1977]. Das Hauptanwendungsgebiet von Propan besteht als Ausgangsstoff zur Herstellung von Ethylen und Propylen nach dem Röhrencrackverfahren. In extraktiven Verfahren wird es häufig als Schlepp- und Lösemittel verwendet.

Aufgrund der vergleichsweise geringen Lebensdauer des Gases in der Atmosphäre wird Propan anstelle von Fluorchlorkohlenwasserstoffen als Treibmittel in Sprays eingesetzt. Seine

Fähigkeit, bei tiefen Temperaturen feste Hydrate zu bilden, versucht man zur Wasserentsalzung auszunutzen [Römp 1975].

Wichtige chemische und physikalische Eigenschaften von Propan sind in der Tabelle 5.02 zusammengefasst. Verwendet wurde Propangas der Firma Linde in technischer Qualität mit einer Reinheit von 95 Gew.-%. Hauptverunreinigungen sind Butan und i-Butane, Ethan und Ethen [Lind 2006].

Summenformel		C ₃ H ₈	kritischer Punkt		
Molekulargewicht	[g/mol]	44,1	Druck	[bar]	42,48
Schmelzpunkt bei 1013 mbar	[K]	85,47	Temperatur	[K]	369,85
Siedepunkt bei 1013 mbar	[K]	231,07	Dichte	[kg/m ³]	220,49
Verdampfungswärme	[kJ/kg]	425,4	Tripelpunkt		
Reinheit	[Gew.-%]	95	Druck	[bar]	1,96 · 10 ⁻⁹
Lieferant		Linde	Temperatur	[K]	85,48
Verunreinigungen	[Gew.-%]	~ 5	Dichte (flüssig)	[kg/m ³]	732,98

Tab. 5.02: Überblick ausgewählter Stoffdaten und Zusammensetzung des eingesetzten Propan [Varg 1996]; [VDI 2002]; [Wahn 2003]; [Wagn 2006]

Emulgatoren

Alle in vorliegender Arbeit verwendeten Tenside wurden von der Firma Cognis Care Chemicals zur Verfügung gestellt. Diese sind ohne weitere Vorbehandlung und Aufreinigung eingesetzt worden. Die roten Markierungen in den Strukturformeln der Tenside entsprechen nach [Huib 1996] jeweils den Unterteilungen in ein hydrophiles und ein hydrophobes Fragment.

5.1.3 Fettalkoholethoxylate (FAEO)

Diese Tensidart stellt den mengenmäßig bedeutendsten Anteil an großtechnisch eingesetzten grenzflächenaktiven Substanzen dar. Von insgesamt 78 000 t verwendeter Nio-Tenside in Deutschland stellten ca. 57 000 t Fettalkoholethoxylate einen Großteil der nichtionischen Emulgierhilfsstoffe dar.

Gewonnen werden diese nichtionischen Tenside durch Alkoxylierung, das heißt Umsetzung mit Ethylenoxid (Fettalkoholethoxylate, FAEO), Propylenoxid oder Butylenoxid, vorzugsweise jedoch durch Ethoxylierung von primären langkettigen Fett- bzw. Oxo-Alkoholen in Gegenwart basischer oder saurer Katalysatoren bei Temperaturen von 120°C - 200°C und Drücken von 1 - 10 bar.

Diese Tensidklasse bietet ein hohes Wasch- und Dispergiervermögen und stellt wenig schäumende, biologisch leicht abbaubare Produkte dar, deren Bedeutung gegenüber typischen anionischen Tensiden steigt. Bevorzugte Einsatzgebiete sind in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln; sie sind in vielen technischen Anwendungsfeldern zu finden. Die Angaben der HLB-Werte nach Griffin beruhen auf Herstellerangaben [Cogn 2006].

Unter Variation des Verhältnisses von hydrophilem zu lipophilem Anteil sind drei Vertreter dieser Tensidklasse gewählt worden. Diese vermögen unterschiedliche Emulsionstypen zu stabilisieren.

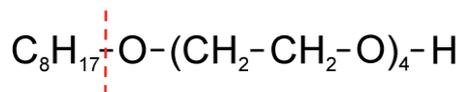
5.1.3.1 Fettalkoholethoxylat (FAEO): Dehydol 04[®]


Abb. 5.01: Strukturformel des nichtionischen Tensids Dehydol 04[®]
C8 - Fettalkohol - 4 EO : FAEO4

Durch den überwiegend hydrophilen Anteil des Tensids ergibt sich ein HLB-Wert nach Griffin von 12. Damit eignet sich diese grenzflächenaktive, gut wasserlösliche Substanz zur Stabilisierung von Ö/W - Emulsionen. Insbesondere die Stabilität und Wirksamkeit erzeugter Waschmittel - Dispersionen, Reinigungsmitteln und Kaltreinigern wird durch dieses Tensid gewährleistet.

Cloud point	< 5	°C	
Wassergehalt	< 0,3	%	Karl-Fischer
Dichte (70°C)	929	kg/m ³	DIN 51757 94

Tab. 5.03: Ausgewählte Eigenschaften des ethoxylierten Fettalkohols Dehydol 04[®]

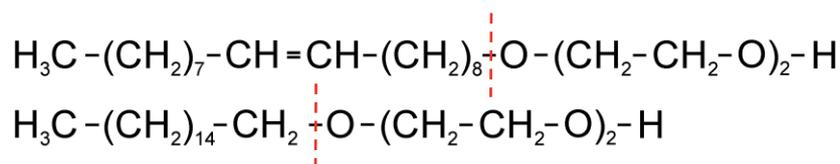
5.1.3.2 Fettalkoholethoxylat (FAEO): Synative AC 3370 V[®]


Abb. 5.02: Strukturformeln der Hauptkomponenten des nichtionischen Tensids Synative AC 3370 V[®]; Oleyl- / Cetylalkohol - 2 EO

Grundbausteine stellen der Oleylalkohol (C₁₈H₃₆O) und der Cetylalkohol (C₁₆H₃₄O) dar, gebildet aus den Fettsäuren Ölsäure und Palmitinsäure. Der überwiegend lipophile Charakter der grenzflächenaktiven Substanz führt zu einem HLB-Wert nach Griffin von 6. Verwendung dieses kaum schäumenden Tensids führt zur Bildung von W/Ö-Emulsionen; bevorzugt eingesetzt wird es als Mineralölemulgator und stellt eine beliebte Komponente von wassermischbaren Kühlschmierflüssigkeiten dar.

Pour point	max. 16	°C	ISO 3015
Wassergehalt	max. 0,5 %	%	Karl-Fischer
Dichte (20°C)	894	kg/m ³	DIN 51757 94
Dichte (70°C)	858-865	kg/m ³	DIN 51757 94

Tab. 5.04: Ausgewählte Eigenschaften des Nio-Tensids Synative AC 3370 V[®]

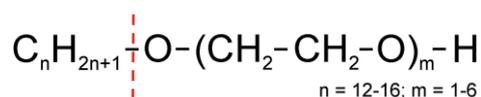
5.1.3.3 Fettalkoholethoxylat (FAEO): Dehydol LS 3 DEO-N[®]


Abb. 5.03: Allgemeine Strukturformel des nichtionischen Tensids Dehydol LS3 DEO-N[®]; (C12 ÷ C16) - Fettalkohol - poly (1 ÷ 6) EO

Der HLB-Wert nach Griffin wird mit 9 angegeben. Durch seine viskositätserhöhende Eigenschaft findet dieses Tensid als Verdicker in kosmetischen Produkten, beispielsweise in Shampoos, Dusch- und Schaumbädern Anwendung.

Cloud point	12	°C	ISO 3015
Wassergehalt	0,2	%	Karl-Fischer
Dichte (70°C)	888-893	kg/m ³	DIN 51757 V4

Tab. 5.05: Ausgewählte Eigenschaften des Fettalkoholethoxylats Dehydol LS 3 DEO-N[®]

5.1.4 Natriumlaurylethersulfat (NLES) Texapon N 70[®]

Das Tensid Natriumlaurylethersulfat (Natriumpolyoxyethylenlaurylsulfat, Sodiumlaurylethersulfate (NLES)) ist ein Vertreter der Fettalkoholethersulfate (FAES) aus der Gruppe der anionischen Tenside. FAES machen mit 38000 t im Jahr 1997 neben den Alkylbenzolsulfaten den prozentual größten Anteil der gesamten eingesetzten 128000 t anionischen Tensiden aus. Es enthält überwiegend 2 Ethoxyliereinheiten (EO).

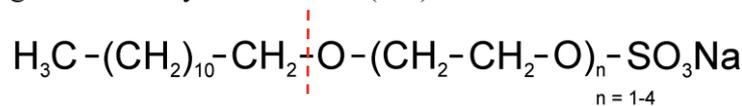


Abb. 5.04: Strukturformel des Natriumlaurylethersulfats Texapon N 70[®]

Die stark schäumenden niedrig-ethoxylierten Fettalkoholpolyglycolethersulfate finden in der Baustoffindustrie als Luftporenbildner für Langzeitmauermörtel sowie als Aufschäumer für Gips zur Fabrikation von Gipsbauelementen und Gipskartonplatten Verwendung. Aufgrund der guten dermatologischen Verträglichkeit und der hohen biologischen Abbaubarkeit wird das Tensid auch zur Formulierung von Haarshampoos, Dusch- und Schaumbädern als auch Geschirrspülern eingesetzt. Häufig bildet das Tensid den Basisemulgator für Tensidkompositionen der Kosmetikbranche.

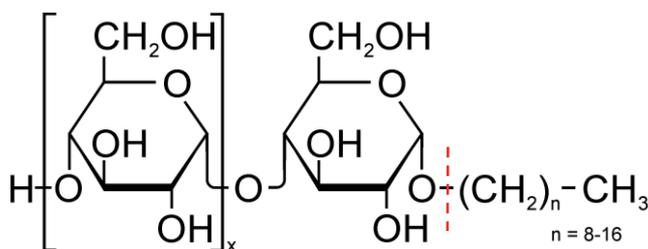
Anteil aktiver Substanz	68 - 73	%	DIN ISO 2271
Nicht sulfurierte Substanzen	0 - 3,5	%	
Trocknungsrückstand	71 - 76	%	
Löslichkeit in Wasser	unter Gelbildung		

Tab. 5.06: Eigenschaften des Natriumlaurylethersulfats Texapon N 70[®]

5.1.5 Alkylpolyglucoside (APG) Plantacare 1200 UP[®]

Die Alkylpolyglucoside gehören ebenfalls in die Gruppe der nichtionischen Tenside. Diese sind durch sauer katalysierte Reaktion (Fischer-Reaktion) von Glucose bzw. Stärke oder von n-Butylglucosiden mit Fettalkoholen zugänglich. Die Synthese von Alkylpolyglucosiden ist in [Henk 1999] beschrieben. In Deutschland finden jährlich etwa 6000 t dieser Tensidgruppe Anwendung [Römp 2006].

In Abbildung 5.05 ist die Strukturformel des Grundgerüsts dargestellt, die Tabelle 5.07 zeigt die Verteilung der Alkylkettenlänge.



Tab. 5.07: Molare Mengenanteile der Kohlenstoffkettenlängen n

C 8	0 - 3	%
C 10	0 - 4	%
C 12	67 - 75	%
C 14	23 - 30	%
C 16	0 - 2	%

Abb. 5.05: Allgemeine Grundstruktur von Alkylpolyglucosiden

Alkylpolyglucoside haben ein großes Synergiepotential, sind besonders hautverträglich, biologisch leicht abbaubar und werden vorrangig in Kosmetika, Geschirrspülmitteln, flüssigen Reinigern und Waschmitteln eingesetzt. Bislang wurden sie als einzige Tensidgruppe in die niedrige WGK 1 (schwach wassergefährdend) eingestuft.

Anteil aktiver Substanz	50 - 53	%	
Wassergehalt	47 - 50	%	Karl-Fischer
Anteil freier Fettalkohole	max. 0,8	%	
Dynamische Viskosität (40°C)	2000 - 4000	mPas	DIN 53015
Dichte (40°C)	1070 - 1080	kg/m ³	DIN 51757 V4
Löslichkeit in Wasser (20°C)	unbegrenzt		

Tab. 5.08: Eigenschaften des Alkylpolyglucosids Plantacare 1200 UP[®]

5.1.6 Dimethylsulfoxid (DMSO)

Zur Herstellung einer Stocklösung, einer konzentrierten Ausgangslösung mit dem im nachfolgenden Unterpunkt beschriebenen Fluoreszenzfarbstoff, kam Dimethylsulfoxid zum Einsatz. Ausgewählte Substanzeigenschaften sind in Tabelle 5.09 zusammengefasst.

	DMSO		DMSO
Summenformel	C ₂ H ₆ OS	Schmelzpunkt [°C]	18,5
Molekulargewicht [g/mol]	78,13	Hersteller	Merck KGaA
Reinheit (GC) [%]	≥ 99	CAS - Nr.:	67-68-5
Wassergehalt [%]	max. 0,1 %	Löslichkeit (bei 20°C)	löslich in H ₂ O

Tab. 5.09: Eigenschaften von Dimethylsulfoxid (DMSO)

5.1.7 3,3'-Diocetadecyloxycarbocyanine perchlorat (DiO[®])

DiO[®] ist ein öllöslicher fluoreszierender Farbstoff und wird in dieser Arbeit zur Markierung von mineralölbeladenen Mizellassoziaten eingesetzt.

Summenformel:	C ₅₃ H ₈₅ ClN ₂ O ₆
Molekulargewicht:	881,72 [g/mol]
Erscheinungsform:	orangefarbener Feststoff
Reinheit:	> 95 % durch TLC > 95 % durch HPLC
Fluoreszenz-Eigenschaften:	λ_{\max} (ϵ) in MeOH: 484 ± 5 nm
Bezug:	AnaSpec, Inc.; San Jose, Kalifornien; vertreten durch: MoBiTec - Molecular Biologische Technologie Göttingen, Deutschland

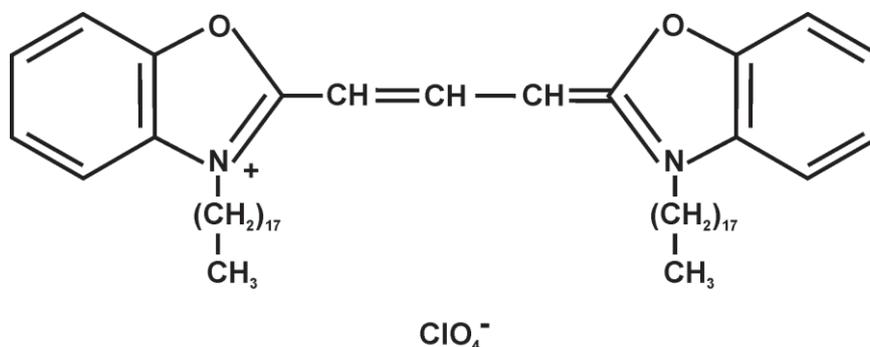


Abb. 5.06: Strukturformel des Fluoreszenz-Farbstoffs DiO[®]

Anregungs - Wellenlänge:	484 nm
Emissions - Wellenlänge:	501 nm
Fluoreszenzfarbe:	grün

5.1.8 Kühlschmierstoff Sarol 350[®]

Gemäß Sicherheitsdatenblatt [Aral 2002] lässt sich der wassermischbare Kühlschmierstoff wie folgt chemisch charakterisieren: Mineralölraffinat, Emulgatoren, polare Wirkstoffe, Buntmetallinhibitoren, Konservierungsmittel, Wasser.

Polare Wirkstoffe sind beispielsweise synthetische Ester und Fettsäuren, die durch Adsorptions- und Chemisorptionsvorgänge unter der Bildung von Metallseifen an metallische Oberflächen gebunden werden. Dadurch erhöht sich die Druckfestigkeit des Schmierfilms und die Schmierwirkung wird verbessert.

Die quantitative Zusammensetzung geht aus den Unterlagen nicht hervor. Die Rezeptur ist borsäure- und aminfrei. Dem Hersteller [Aral 2006] zufolge verfügt der teilsynthetische Kühlschmierstoff über einen 42%-igen Mineralölanteil, ist zudem nitrit-, chlor- und silikonfrei.

Form: flüssig
Farbe: bräunlich

Das Konzentrat ist in jedem Verhältnis in Wasser emulgierbar [Aral 2006]. Die Herstellerunterlagen geben eine gute bakterielle Stabilität an, schließen die Bildung von stabilen Nitrosaminen aus. Das Produkt zeichnet sich durch gute Schmier-, Kühl- und Korrosionsschutzeigenschaften aus.

5.2 Hochdruck-Sichtzelle

5.2.1 Messmethode

Die empirischen Bestimmungen qualitativer und quantitativer Phasengleichgewichte von binären bzw. vereinfacht als pseudo-binär angenommenen Stoffgemischen wurden in der in Abbildung 5.07 dargestellten Hochdrucksichtzelle durchgeführt. Die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen wurden nach der statisch-analytischen Methode bestimmt.

In die im nachfolgenden Unterkapitel dargestellte Hochdrucksichtzelle wird eine flüssige Substanz vorgelegt, temperiert und durch die Zudosierung von Propan der gewünschte Druck eingestellt. Zur Intensivierung des Phasenkontaktes und zur beschleunigten Einstellung des Phasengleichgewichtes wird für ca. 3-4 Minuten der Rührer eingeschaltet. Ein eventueller Druckverlust durch eingelöstes Propan wird durch eine erneute Propanzudosierung ausgeglichen. Nach Abschalten des Rührers wird die vollständige Phasentrennung abgewartet. Die Zeit zur Einstellung des Phasengleichgewichtes ist abhängig von der Viskosität des Stoffsystems und beträgt für die Binärstoffsysteme dieser Arbeit ca. 1 Stunde.

Die Ermittlung der Phasenzusammensetzungen erfolgt durch die Probenahme der gegenseitig gesättigten koexistierenden Phasen aus der Sichtzelle und deren gravimetrischen Analyse. Die Ermittlung der Löslichkeiten erfolgt dabei ohne Beeinflussung des Phasengleichgewichtes durch die Vermeidung eines Druckabfalls bei der Entnahme der Proben substanz. Die in Kapitel 5.2.2 vorgestellte Sichtzelle verfügt dazu über ein bewegliches hinteres Saphirglas, das bei der Probenahme das Innenvolumen der Sichtzelle um die entnommene Probenmenge verkleinert. Die entnommenen Proben werden entgast und der entweichende Gasanteil erfasst. In dieser Arbeit ist insbesondere die Beladung der propanreichen Gasphase von Interesse.

Zusätzlich ermöglichen die Sichtfenster Beobachtungen des Phasenverhaltens und liefern Informationen über die Anzahl der vorhandenen Phasen bei den p,T -Bedingungen in der Zelle. Damit lassen sich Parameter, die zur vollständigen Mischbarkeit des Stoffsystems führen gegenüber eventuellen Mischungslücken abgrenzen. Zudem lassen sich der Entmischungsgrad und die Entmischungskinetik disperser Systeme in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes untersuchen. Eine an der Versuchsanlage installierte Videokamera dokumentiert die qualitativen Phasengleichgewichte.

5.2.2 Versuchsanlage

Die Hochdrucksichtzelle ist aus Edelstahl 1.4571 gefertigt und auf der Vorder- und Rückseite mit einem transparenten Saphirglas verschlossen. Eine Aufnahme und Detailvergrößerung der Sichtzelle ist in Abbildung 5.07 dargestellt.

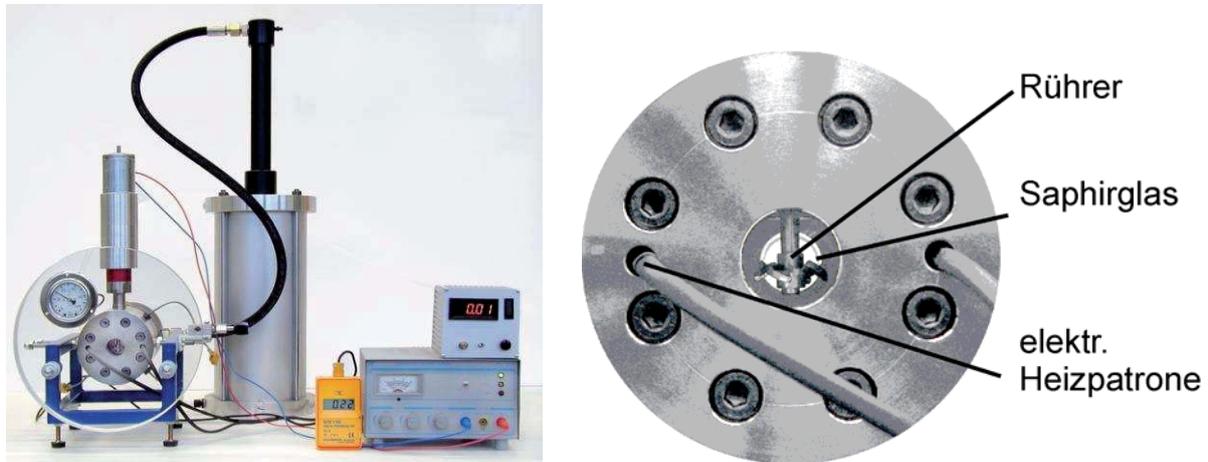


Abb. 5.07: links : Hochdrucksichtzelle mit Rührer und Regeleinrichtungen
rechts : Ausschnittsvergrößerung der Sichtzelle

Die Auslegung der Hochdruckeinrichtung erfolgte für Drücke bis 500 bar und maximale Temperaturen bis 300°C. Zum intensiven Phasenkontakt und zur beschleunigten Gleichgewichtseinstellung ist ein Rührer über eine Magnetkupplung installiert. Die Beheizung wird über zwei elektrisch betriebene Heizpatronen vorgenommen. Die Temperatur im Messinnenraum wird mittels eines PID-Reglers der Fa. Eurotherm mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ K geregelt.

5.2.3 Durchführung

Die Zelle wird vor dem Befüllen gründlich mit Lösungsmitteln gereinigt und ausgeheizt. Niederviskose, fließfähige Substanzen, beispielsweise Öl oder Emulgatoren, können über das Ventil V2 in die Hochdruckeinrichtung eingebracht werden. In Abbildung 5.08 sind die Hochdrucksichtzelle und die Probennahmeneinrichtungen skizziert.

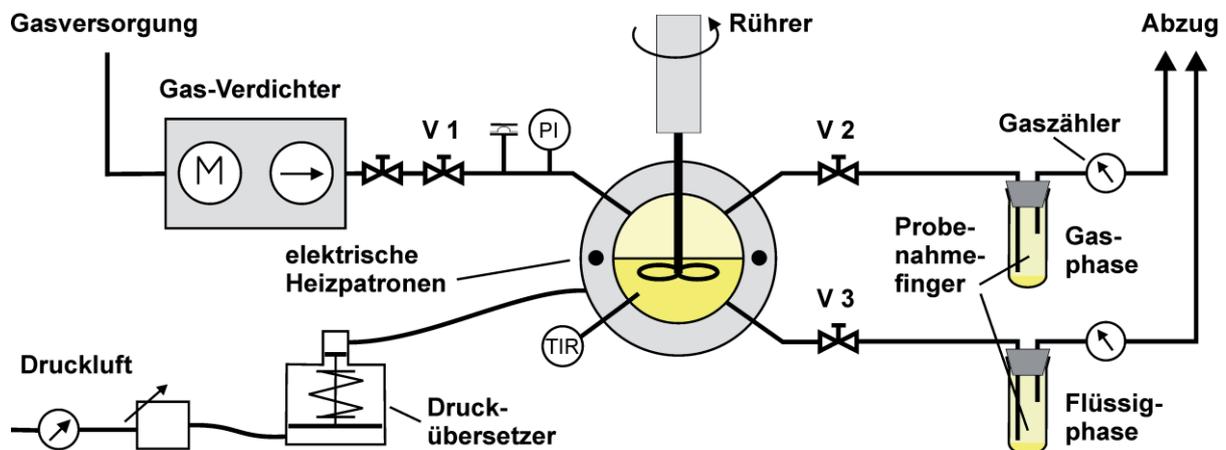


Abb. 5.08: Prinzipskizze einer Sichtzelle mit variablem Innenvolumen zur empirischen Bestimmung des quantitativen Phasengleichgewichtes nach der statisch-analytischen Methode

Die Sichtzelle wird verschlossen und auf die gewünschte Temperatur beheizt. Das verdichtete Gas wird unter Nassdampfbedingungen einem gekühlten Gaskompressor zugeführt und kann im verflüssigten Zustand auf den gewünschten Druck komprimiert werden. Über das Ventil V1 strömt das Fluid zu der vorgelegten Substanz. Ist der beabsichtigte Druck erreicht, wird das Ventil V1 geschlossen und das Innenvolumen mit dem Rührer durchmischt. Das Innenvolumen der Zelle beträgt maximal 57 ml.

Ein eventuell durch Einlöseeffekte bedingter Druckabfall wird durch eine weitere Zudosierung von Gas über V1 kompensiert. Die Rührdauer des erneuten Mischens wurde zwischen 2 und 4 Minuten gewählt und orientiert sich maßgeblich an der Viskosität der vorgelegten Substanz. Höher viskose Ausgangsfluide verschieben die erforderliche Rührdauer zur oberen Zeitgrenze. Danach wird der Rührer ausgeschaltet und die Einstellung des Phasengleichgewichtes abgewartet. Die Dauer der Phasentrennung wurde mit 1 Stunde gewählt. Replikationsversuche der Löslichkeitsbestimmungen nach 1 h Wartezeit zeigten bei allen untersuchten Ölen gute Reproduzierbarkeit und keine Unterschiede gegenüber Probenahmen zu späteren Zeitpunkten. Insbesondere bei Parametern nahe des kritischen Gemischpunktes wurde die Dauer zur Phasentrennung auf 2 Stunden verlängert.

Zur Bestimmung der Gasphasenzusammensetzung kann eine Probe über Ventil V2 entnommen werden, für die Flüssigphase entsprechend über Ventil V3. Um die gegenseitige Löslichkeit der koexistierenden Phasen bestimmen zu können, muss die Probeentnahme unter isothermen und isobaren Bedingungen stattfinden. Dazu ist die Hochdrucksichtzelle der Fa. NWA (New Ways of Analytics, Lörrach) mit einem beweglichen Saphirglas im hinteren Bereich ausgestattet. Auf der linken Seite der Abbildung ist die Vorrichtung zur Einstellung des variablen Sichtzelleninnenvolumens skizziert. Ein druckluftseitig geregelter Druckübersetzer überträgt die Kompression gemäß seines Übersetzungsverhältnisses auf ein mit Hydrauliköl gefülltes Volumen im hinteren Teil der Sichtzelle. Mithilfe des Hydrauliköls kann das hintere Saphirglas mit einem maximalen Hub von 32 mm verschoben werden. Eine Prinzipskizze ist im Anhang II.III angefügt.

Wird über eines der beiden Ventile V2 oder V3 Substanz der Zelle entnommen, so kann das Innenvolumen der Zelle über eine Regeleinrichtung hydraulisch soweit verkleinert werden, dass sich während der Probenahme kein Druckabfall verfälschend auf das Phasengleichgewicht auswirkt. Das Innenvolumen ist bis auf 32 ml verkleinerbar.

Die Bestimmung der Phasenzusammensetzung wird im Folgenden am Beispiel der oberen, propanreichen Phase näher betrachtet. Zur Entnahme einer Probe wird ein gläserner Probenahmefinger am Ventil V2 befestigt und mit einem Gaszähler verbunden. Die entnommene Probe wird in einem Reagenzglas gesammelt, in dem die flüssigen Anteile verbleiben. Nur die gasförmigen, flüchtigen Komponenten können das Glasgefäß in Richtung Gaszähler verlassen.

Durch Öffnen des Ventils V2 entweicht der Zelle unter konstantem Druck Substanz der propanreichen Phase. Zur Minimierung des Messfehlers werden ca. 0,5 ml Fluid als Blindprobe verworfen. Das Ventil V2 wird nach Entnahme der Probe geschlossen.

Die Differenz des Gaszählerstandes ergibt den, sich durch die Entspannung freigesetzten, Gasvolumenanteil gemäß Gleichung II.IV.01 im Anhang II.IV.

Durch die Entspannung des Gemisches auf Atmosphärenbedingung ist noch ein Teil des gelösten Gases in der Probe enthalten. Durch Erwärmen des Fluids im Reagenzglas kann die Löslichkeit des Gases weiter vermindert werden. Mittels gravimetrischer Differenzmessung wird das entgaste Fluid bestimmt und der Gasanteil dem durch die Volumenbestimmung erhaltenen Anteil zugerechnet. Der gesamte Gasanteil im Verhältnis zum Gewicht der entnommenen Probe ergibt die massenbezogene Zusammensetzung der Phase.

Eine Fehlerbetrachtung findet sich im Anhang II.XIV-a.

5.3 Hochdruck-Dichtemessanlage

5.3.1 Messmethode

Zur Ermittlung von Reinstoff- und Gemischdichten wurde eine Dichtemessanlage nach dem Biegeschwing-Messprinzip aufgebaut. Das Messverfahren wurde erstmals in den Sechziger Jahren am Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz von Kratky, Leopold und Stabinger [Krat 1969] an einem Glas-Biegeschwinger entwickelt und getestet.

Als Dichtesensor dient ein U-förmig gebogenes Metallrohr, dessen offene Enden fest in einer Gegenmasse eingespannt sind. Der schematische Aufbau des Biegeschwingers ist in Abb 5.09 dargestellt.

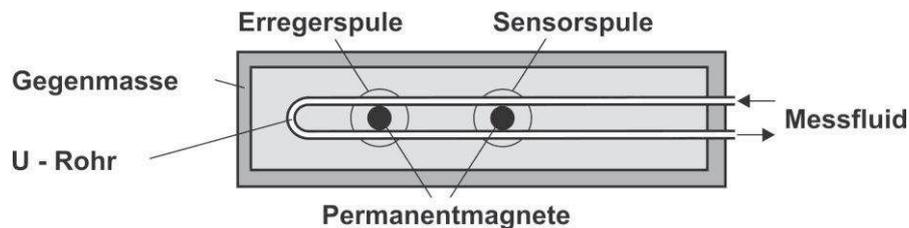


Abb. 5.09: Schematische Darstellung des Biegeschwingprinzips

Das mit dem zu untersuchenden Fluid gefüllte U-Rohr wird zur ungedämpften Schwingung angeregt. Dazu werden zwei Permanentmagneten verwendet, die in eine Erreger- und eine Sensorspule ragen. Durch die Erregerspule wird eine Schwingung mit gleichbleibender Eigenfrequenz erreicht, die in der Abnahmespule einen Wechselstrom induziert, dessen Periodendauer der mechanischen Schwingungsperiode gleicht.

Bei dem Messprinzip wird die proportionale Änderung der Periodendauer τ der Resonanzschwingung in Abhängigkeit der resultierenden Masse des gefüllten, schwingenden U-Rohres als Maß für die relative Dichte verwendet. Durch Referenzmessungen mit Fluiden literaturbekannter Dichten können die relativen Werte in absolute Dichten überführt werden. Die Periodendauer τ ist somit ein Maß für die Dichte ρ_{MF} des sich im U-Rohr befindenden Meßfluids.

Die Kalibrierung mit beiden Referenzfluiden wurde im Temperaturbereich zwischen 20°C und 120°C und in einem Druckbereich zwischen 1 und 150 bar an insgesamt 122 Messpunkten vorgenommen. An jedem p,T-Messpunkt wurden jeweils 5 Schwingungsdauern aufgezeichnet und gemittelt. Als Kalibrierfluide wurden destilliertes Wasser [Wagn 2002] und Heptan [Wagn 2003] gewählt, deren Referenzdichten aus Zustandsgleichungen berechnet wurden. Die gewählten Meßfluide sind den Substanzen dieser Arbeit chemisch ähnlich und erhöhen wegen ihrer ähnlichen Dichte die Präzision der Messung. Die Berechnung der Dichte des Messfluids ρ_{MF} sowie der Gerätekonstanten, die die temperatur- und druckabhängigen Volumenänderungen des Biegeschwingers erfassen, sind im Anhang II.V gezeigt. Chemische und physikalische Eigenschaften der Kalibriersubstanzen finden sich im Anhang II.VI.

Die Gesamtunsicherheit der drei Zustandsgleichungen wird mit $\leq 0,01\%$ (95%-iges Vertrauensniveau) angegeben. Zur Überprüfung der Messgenauigkeit wurden an 3 Isothermen (40°C, 80°C, 120°C) und jeweils 6 Druckstufen (1-150 bar) die Abweichungen der gemessenen Dichten von Nonan im Vergleich zur Zustandsgleichung [Lemm 2003] ermittelt. Die Standardabweichung betrug 0,078 %. Eine Fehlerbetrachtung findet sich im Anhang II.XIV-b.

5.3.2 Versuchsanlage

Für die Messungen kam das Dichtemessgerät DMA 512 und die externe Auswertelektronik DMA 60 der Fa. Paar Physica zum Einsatz. Die Messzelle ist für einen Temperaturbereich von -10 bis +150°C und einen Druckbereich von 1 bis 400 bar konzipiert [Paar 1995].

Die Auflösung und die Reproduzierbarkeit dieses Gerätes werden mit $0,01 \text{ kg/m}^3$ angegeben. Zur experimentellen Dichtebestimmung der Messfluide unter erhöhten Drücken wurde die Dichtemessapparatur mit einer Hochdrucksichtzelle verbunden. Nachfolgende Abbildung stellt den schematischen Aufbau der Dichtemessanlage dar.

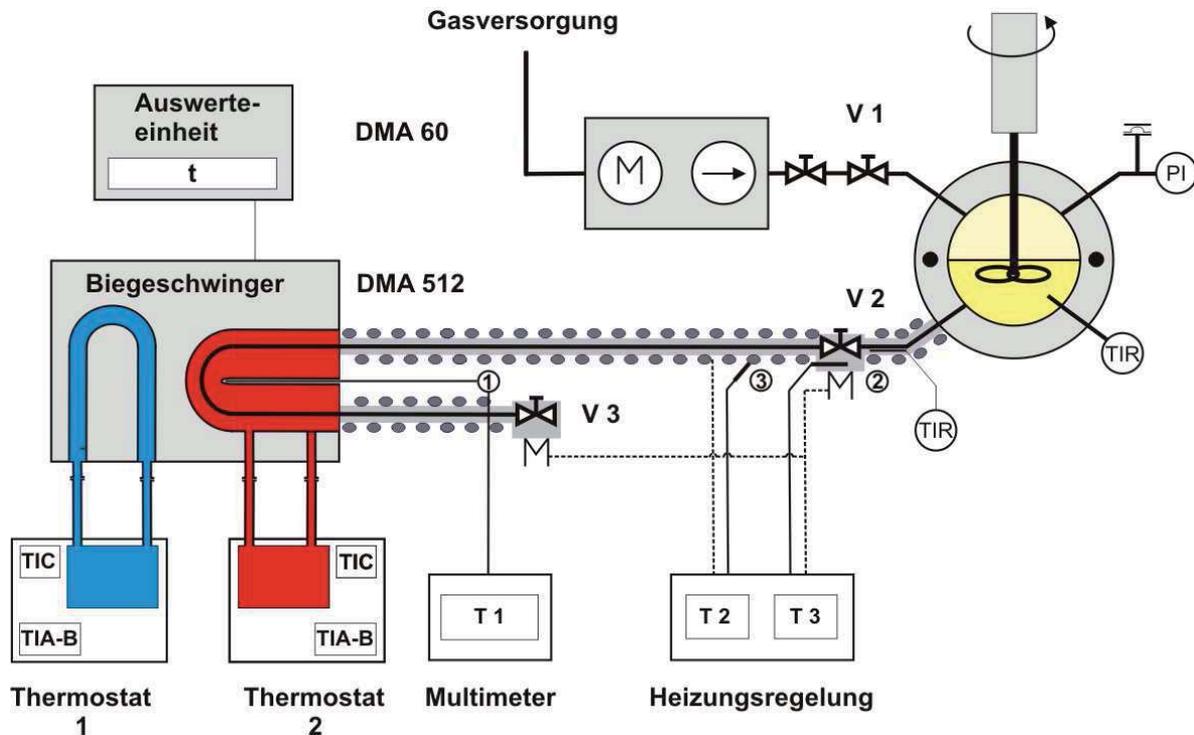


Abb. 5.10: Schematischer Aufbau der Hochdruckdichtemessanlage

Die thermische Trennung des Biegeschwingers und der Elektronik gelingt durch den Einsatz zweier Thermostaten. Thermostat 2 vom Typ RC 20 der Fa. Lauda bewerkstelligt die Thermostatisierung des Biegeschwingers, während die in der Skizze als Thermostat 1 bezeichnete Einheit vom Typ F12 der Fa. Julabo die Temperatur der empfindlichen Messelektronik konstant auf 293 K hält. Die Temperatur im Biegeschwinger wird mit einem Pt 100-Messelement der Klasse A nach IEC 751 erfasst (max. Abweichung bei $T < 200^\circ\text{C}$: $\pm 0,55 \text{ K}$) und wurde bei allen Messungen bis auf eine max. Abweichung von $\pm 0,02 \text{ K}$ an den Sollwert geregelt. Das Thermoelement ist in 4-Leiter-Technik mit einem Multimeter der Fa. Prema verbunden. Die Druckeinstellung wurde auf $\pm 1 \text{ bar}$ und die Beheizung der Verbindungsleitungen auf $\pm 0,1 \text{ K}$ geregelt.

Um eine homogene Temperierung der Messstation zu gewährleisten, wurden die Verbindungsleitungen mit einem umlaufenden Aluminiummantel versehen und mit einem geregelten, elektrischen Heizband gleichmäßig zur Vermeidung von Temperaturgradienten umwickelt. Jeweils ein Aluminiumblock umgaben die beiden Ventile V2 und V3, in denen Heizpatronen eingelagert sind. Mit einem nahe des Ventilkörpers platzierten Thermoelement konnte eine Feinregulierung der Ventilkörpertemperatur erzielt werden.

5.3.3 Durchführung

Nach einer gründlichen Reinigung der Anlage wird in einem ersten Schritt die gesamte Station beheizt. Nach Einstellung eines homogenen Temperaturprofils werden zunächst der Biegeschwinger und die Verbindungsleitungen mittels komprimierten Propan bis zum Drucksollwert beaufschlagt. Das Ventil V2 wird daraufhin geschlossen. In die Sichtzelle wird die Messsubstanz gegeben und in Gegenwart verdichteten Propan die Einstellung des

Phasengleichgewichtes abgewartet. Durch den beweglichen Saphirstempel der Sichtzelle kann nun das ca. 1,0 ml Füllvolumen des Biegeschwingers aus dem variablen Zellvolumen isobar und unter isothermen Bedingungen verschoben werden. Durch die Vorfüllung und Vortemperierung des Biegeschwingers sind die Störungen des Phasengleichgewichtes beim Öffnen des Ventils V2 vernachlässigbar. Um zu gewährleisten, dass das U-Rohr vollständig mit der Zusammensetzung der flüssigen koexistierenden Phase gefüllt ist, wird stichprobenartig am Ventil V3 das quantitative Phasengleichgewicht nach der in Kap. 5.2.3 beschriebenen stichanalytischen Methode bestimmt.

5.4 Grenzflächenspannungs-Messanlage

5.4.1 Messmethode

Zur Messung von Grenzflächenspannungen, der in dieser Arbeit verwendeten Stoffsysteme, wurde eine Versuchsanlage geplant und aufgebaut. Aus Videobildern von an einer Kapillare hängenden Tropfen wird mittels Tropfenkonturanalyse die Bestimmung der Grenzflächenspannung vorgenommen. Bei der Pendant-drop-Methode dienen senkrecht und zentriert angeordnete Kapillaren mit definierter Tropfenhaftfläche zur exakten Fixierung eines hängenden Tropfens in einer kontinuierlichen Phase. Bei dem Messprinzip handelt es sich um eine statische Methode zur Messung von Grenz- bzw. Oberflächenspannungen flüssig-flüssiger bzw. flüssig-gasförmiger Systeme. In dieser Arbeit sind ausschließlich Öltropfen in einer (tensidangereicherten) Wasserphase vermessen worden; angewendet wurde die invertierte Methode des hängenden Tropfens.

Zur Aufnahme der Tropfen und zur Berechnung der Grenzflächeneigenschaften wurde die Software DSA1 Version 1.80 „Drop Shape Analysis“ der Firma Krüss verwendet.

5.4.2 Versuchsanlage

Die Versuchsanordnung von Kamera, Beleuchtung und tropfentragender Kapillare ist in Abb. 5.11 dargestellt.

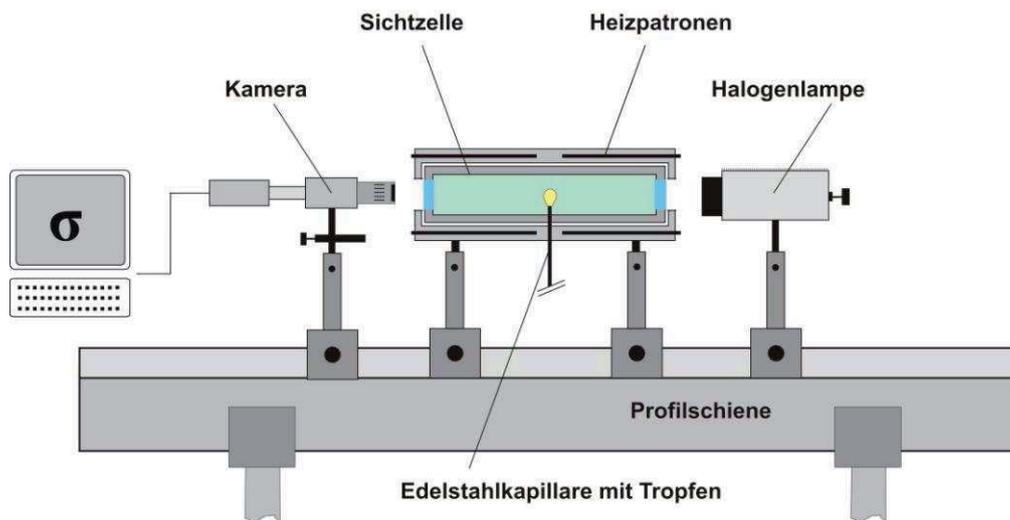


Abb. 5.11: Anordnung der Versuchsanlage zur Messung der Grenzflächenspannung

In die elektrisch beheizte Hochdrucksichtzelle wird von der Unterseite die Edelstahlkapillare eingebaut und mit der Zelle dicht verschraubt. Zur Stabilisierung der Messanordnung wurde der Versuchsstand auf einer Profilschiene montiert. Stative erlauben eine stufenlose Höhen-

verstellung und Ausrichtung der Kamera auf die Tropfenkontur. Zusätzlich wurden in den zwei horizontalen Richtungsachsen stufenlos verstellbare Feinjustierungen montiert. Zur Aufnahme wurde ein CCD Video Modul des Fabrikats „XC-77 CE“ der Fa. Sony eingesetzt. Die Kontur wird von der Software erkannt, eingelesen und bildet die Basis der Berechnung. Eine Halogenglühlampe der Fa. Linos mit einer Leistung von 100 W dient zur Ausleuchtung der Tropfenphase und Erzeugung eines möglichst starken Kontrastes zwischen Tropfen und umgebender Phase. Mit Hilfe eines Strahlaufweiters und einer Linse wird das Licht parallelisiert. Die Aufnahmen erfolgten im Gegenlicht. Zusätzlich wurde eine Dimmereinheit installiert, die die Lichtintensität hinsichtlich einer scharfen Tropfenkontur variiert. Die Tropfenpositionierung erfolgt auf einer optischen Bank zwischen Lichtquelle und Kamera in einer Hochdrucksichtzelle, die die tensidbeladene, wässrige Matrixphase enthält.

In einer zweiten Sichtzelle kann die Vorbereitung der Tropfenphase vorgenommen werden. Beide Hochdruckeinrichtungen werden unabhängig voneinander mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ K elektrisch beheizt. In Abbildung 5.12 ist die Anordnung beider Sichtzellen schematisch skizziert. Über die Ventile V1 und V2 können beide Zellen mit verdichteten Gasen beaufschlagt werden. Über V3 ist das System mit der zentralen Laborgasversorgung verbunden. Mit einem geringen Differenzdruck kann über die elektrisch beheizte Verbindungsleitung ein Tropfen in die kontinuierliche Phase befördert werden. Zur genauen Dosierung wurde das Ventil V4 als Mikrometerschraube der Fa. Butech gewählt.

Für die Versuche wurden 3 Edelstahlkapillaren unterschiedlicher Tropfenauflagefläche gefertigt. Zur Verbindung mit dem Hochdruckequipment wurde der Aussendurchmesser beibehalten und in dem in die Zelle ragenden Bereich der Kapillare die Durchmesser auf die in Abbildung 5.13 angegebenen Maße gebracht. Die Aussendurchmesser wurden auf den nachpolierten Oberflächen mit einer Mikrometerschraube auf eine Genauigkeit von 0,01 mm ($0,31 \div 1,14$ %) bestimmt. Um Unrundheiten der Kapillaren auszuschliessen, wurde der Durchmesser an verschiedenen Stellen der Kapillare gemessen. Die Länge wurde so bemessen, dass sich das Kapillarende im unteren Drittel des Sichtfensters befindet.

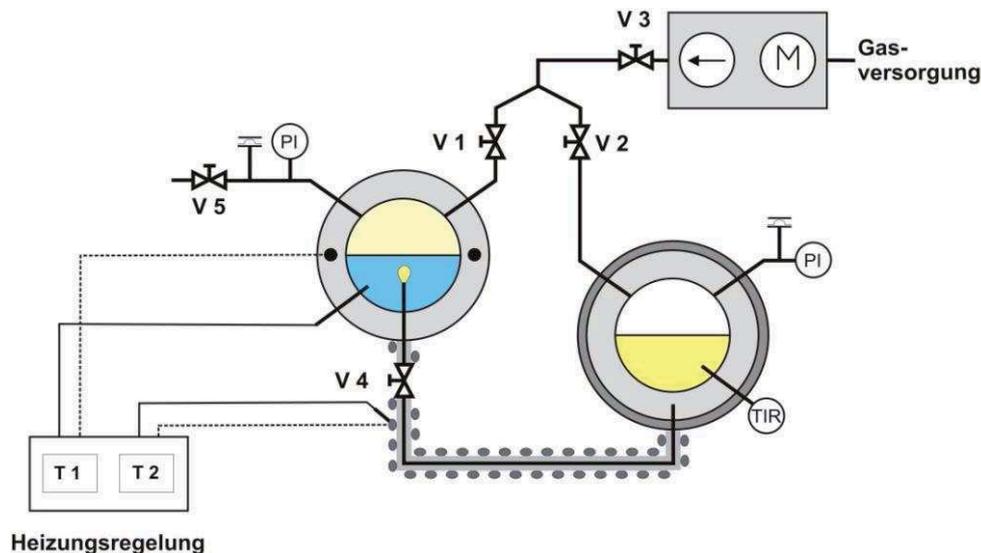


Abb. 5.12: Detailausschnitt des mit dem Messfluid in Berührung stehenden Versuchsaufbaus
 linke Hochdrucksichtzelle: kontinuierliche Phase
 rechte Hochdrucksichtzelle: Tropfenphase

Wie später gezeigt wird, ist für eine gute Genauigkeit einer Messung ein möglichst großer Tropfen zu erzeugen, da für diesen die Tropfenkontur am stärksten von der einer Kugel ab-

weicht. Durch die begrenzte Höhe des Zellinnenvolumens mussten die Kapillaren weiter gekürzt werden, um die Tropfen vollständig von der kontinuierlichen Phase zu umschließen.

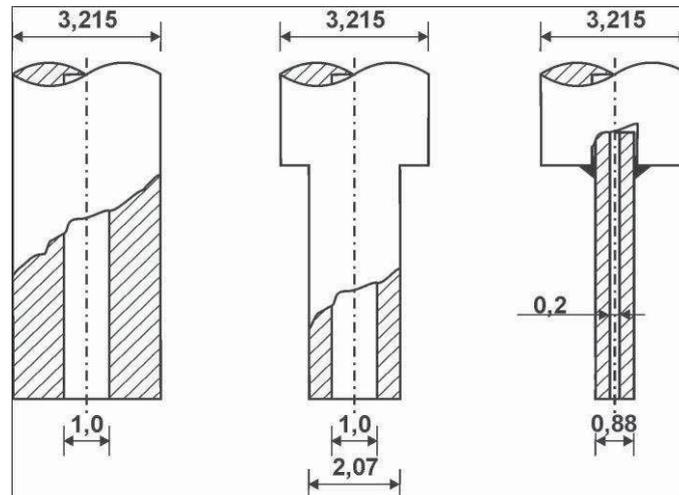


Abb. 5.13: Kapillarenden definierter Abtropffläche

Bei dem Messprinzip des hängenden Tropfens handelt es sich um eine Relativmethode. Der Kapillaraussendurchmesser wird von der Software gemessen und bildet mit dem vorgegebenen Maß einen Vergleichsmaßstab für die Abmessungen der Tropfenkontur. Die sorgfältige Bearbeitung der Kapillaroberfläche ist von entscheidender Bedeutung, da die Software den Tropfenmaßstab in Pixeln am vorgegebenen Aussendurchmesser der Kapillare kalibriert. Die Software berechnet für jedes Tropfenbild einen aktuellen Eichfaktor.

5.4.3 Auswertung der Tropfenaufnahmen

Die Berechnung der Grenzflächenspannung erfolgt mittels Tropfenkonturanalyse. Ein von der Videokamera aufgezeichnetes Bild wird von der Software in Bilddatenpunkte des Tropfenumrisses konfiguriert und gespeichert. Die Ermittlung der die Oberfläche verkleinernden Spannung beruht auf einem Vergleich der Konturlinie des aufgenommenen Tropfens mit einer berechneten theoretischen Konturlinie, die durch Anpassung der Parameter der Young-Laplace-Gleichung erhalten wird. Die Dichtedifferenz der koexistierenden Phasen geht linear in die Berechnung ein. Aus der Krümmung der Tropfenkontur lässt sich die Grenzflächenspannung errechnen, wenn sich der Tropfen im hydromechanischen Gleichgewicht befindet.

Die Tropfenform der in die wässrige tensidbeladene Matrixphase eingebrachten Ölphase weicht durch die angreifenden Kräfte von einer Kugelform ab. Über einer gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche herrscht im statischen Gleichgewicht eine Druckdifferenz Δp [Lein 1990]. Befindet sich ein Tropfen im Gravitationsfeld im mechanischen, hydrostatischen Gleichgewicht, so heben sich Gravitationskraft und Grenzflächenspannung gerade auf. Dieses Kräftegleichgewicht bestimmt das Profil des Tropfens, in diesem Zustand ist die Druckdifferenz an allen Stellen der Grenzfläche identisch.

In der vorliegenden Arbeit wurde mittels einer Software der Fa. Krüss ein theoretisches Tropfenprofil ermittelt und solange modifiziert, bis die Unterschiede zwischen berechnetem und dem experimentell über die Tropfenkontur erfassten Profil die kleinste Fehlerquadratsumme aufwiesen. Die mit dem gemessenen Tropfenprofil am besten übereinstimmende Kontur gilt dann als Grundlage zur Berechnung der Grenzflächenspannung. Physikalische Gesetzmäßigkeiten und mathematische Ableitungen zur Berechnung der Grenzflächenspannung aus Tropfenkonturen sind im Anhang II.VII detailliert aufgeführt. Die physikalischen Grundlagen der Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten gegen Flüssigkeiten

starken Messwertschwankungen bei Grenzflächenspannungsmessungen führen können. Für reproduzierbare Messungen ist sorgfältiges und sauberes Arbeiten unbedingt erforderlich. Alle Messdaten dieser Arbeit unterliegen mindestens dreifachen Messwiederholungen.

Die Vorteile der Methode des hängenden Tropfens liegen darin, dass sie über die Wahl des Kapillardurchmessers für einen großen Bereich von Grenzflächenspannungen anwendbar ist [Offe 1992]. Hinzu kommt das optische, berührungsfreie Messprinzip, so dass auch unter erhöhten Temperatur- und insbesondere Druckverhältnissen eine Messwertbestimmung erfolgen kann. Als schwierig erweist sich jedoch die Erzeugung von über Stunden stabilen und im hydromechanischen Gleichgewicht befindlichen Tropfen. Die Auswertungen der dynamischen Grenzflächenspannungsmessungen zeigen in Kapitel 8.6, dass für die Einstellung einer Tropfenkontur unter stofflichem Gleichgewicht durchaus mehrere Stunden erforderlich sein können.

5.5 Brechungsindizes der Emulsionskomponenten

Zur Ermittlung der Tropfengrößenverteilung disperser Emulsions-Modellsysteme mittels Laserdiffraktometrie und der Auswertung nach der Mie-Theorie ist die Kenntnis der Brechungsindizes der Matrixphase und der dispersen Substanz erforderlich.

5.5.1 Messmethode

Die Refraktometrie nutzt die unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts in verschiedenen Stoffen. Gemäß dem Snellius'schen Brechungsgesetz wird eine Lichtwelle, die auf eine durch zwei sich berührende Medien gebildete Grenzfläche trifft, teils reflektiert, teils gebrochen, ändert somit ihre Ausbreitungsrichtung. Beim Übergang des Lichts existiert somit ein Grenzeinfallswinkel, bei dem die gebrochenen Lichtstrahlen entlang der Grenzfläche beider Stoffe verlaufen würden. Bei diesem und größeren Einfallswinkeln werden die Lichtstrahlen in das optisch dichtere Medium totalreflektiert.

Das Messprinzip des Refraktometers beruht auf der experimentellen Bestimmung eines kritischen Winkels, bei dem durch ein synthetisches Saphir-Prisma gesendetes Licht ($\lambda = 589\text{nm}$) von der (optisch dünneren) Flüssigkeit so umgelenkt wird, dass die Transmission durch das Liquid entfällt. Mittels der Messung des Grenzwinkels der Totalreflexion kann der Brechungsindex RI einer Substanz bestimmt werden.

5.5.2 Versuchsanlage

Die temperaturabhängigen Brechungen wurden mit einem automatischen Refraktometer Typ GPR 11-37 der Fa. Index Instruments bestimmt. Messbar sind Brechungsindizes RI zwischen 1,32 – 1,70 in einem Temperaturbereich zwischen 20°C und 70°C.

Die Genauigkeit für $RI < 1,45$ beträgt $\pm 0,00005$, für $RI \geq 1,45$ etwa $\pm 0,0001$. Die Temperierung wurde mit einem Thermostaten der Fa. Lauda gewährleistet. Das gereinigte und homogen vorgewärmte Refraktometer wurde mit destilliertem Wasser gespült, blasenfrei gefüllt und bei 20°C auf einen Wert von 1,333 kalibriert.

5.5.3 Durchführung

Anhand einiger Messpunkte des RIs für destilliertes Wasser wurde die Präzision der Messung durch einen Vergleich mit Literaturwerten geprüft. Mit dreifacher Wiederholung pro Messpunkt sind die temperaturabhängigen Brechungsindizes des Modellöls BP 400N[®] gemessen worden.

Dabei entspricht die Größenordnung der empirisch bestimmten Brechungsindizes des Mineralöls den öl- bzw. ölähnlichen Substanzen im Anhang D der [DIN ISO 13320-1].

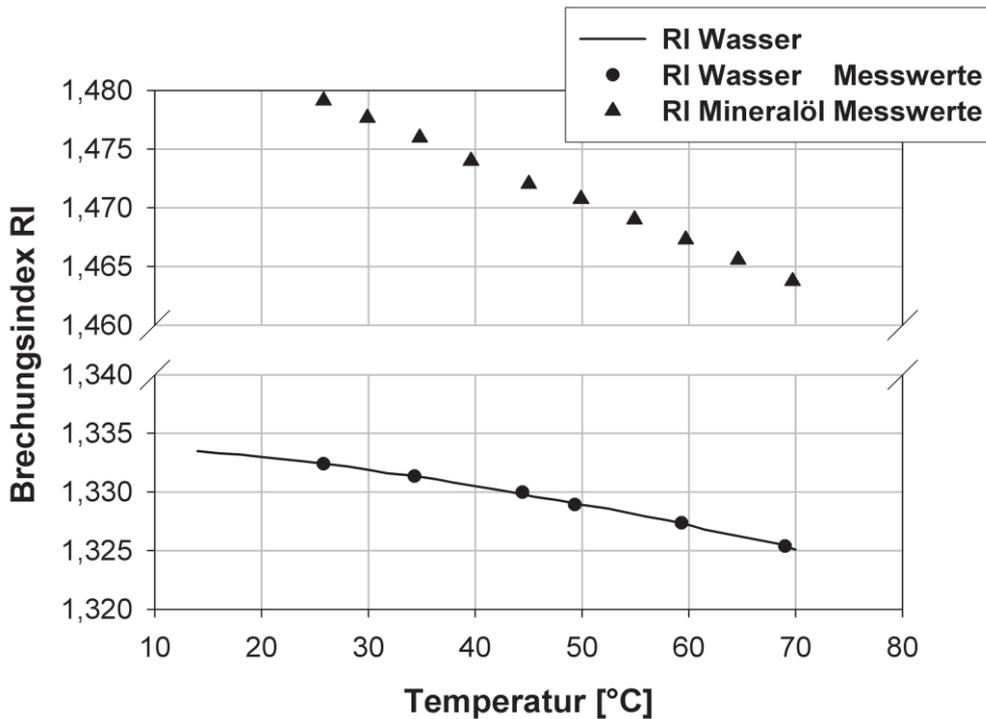


Abb. 5.14: Brechungsindizes RI der Emulsionskomponenten Wasser und Mineralöl

5.6 Tropfengrößenbestimmung durch Laserdiffraktometrie

5.6.1 Messmethode

Die Laserdiffraktometrie ist ein Lichtbeugungsverfahren. Tropfen im Strahlengang eines Lasers erzeugen ein radialsymmetrisches Beugungsmuster. Physikalischer Hintergrund des Messprinzips liegt in der partikelgrößenabhängigen Lichtbeugung, wobei kleinere Tropfen der dispersen Phase kohärentes Licht stärker beugen. Somit ist das Beugungsbild einschließlich der konzentrischen Beugungsringe umso weiter aufgefächert, je kleiner die Partikel sind. Es besteht demnach eine umgekehrte Proportionalität zwischen dem Radius eines Teilchens und dessen Beugungswinkel. Eine nachgeschaltete Fourier-Linse sorgt dafür, dass die Beugungsbilder auf dieselbe Position des Detektors gebracht werden, unabhängig der Position des Tropfens in der Messprobe. Das ungebeugte Licht wird ausgeblendet und zur Bestimmung und Überwachung der vorliegenden Partikelkonzentration verwendet. Durch die Überlagerung der Beugungsbilder vieler Partikel ist in die Software eine mathematisch anspruchsvolle Programmierung implementiert, die das Inversionsproblem löst. Die Auswertung der Beugungsmuster erfolgt auf Grundlage der Mie-Theorie.

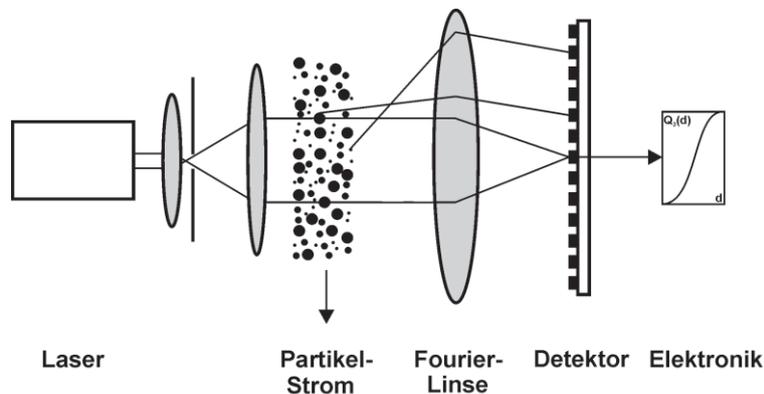


Abb. 5.15: Prinzipieller Messaufbau der Laserlichtbeugung für die Partikelgrößenanalyse [Bohn 2004], [Müll 1996]

5.6.2 Messapparatur

Zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung der dispersen Ölphase in der wässrigen Matrixphase wurde ein Messgerät des Typs Mastersizer 2000[®] der Firma Malvern Instruments eingesetzt. Je nach Substanzeigenschaft kann ein Tropfengrößenbereich von 20 nm bis 2000 µm messtechnisch erfasst werden. Durch eine optische Zelle wird das Tropfenkollektiv in einem vorgegebenen Konzentrationsbereich durch den Laserstrahl geführt, der durch die Tropfen der dispersen Phase gebeugt wird. Die Lichtintensitäten des Beugungsmusters wird über Detektoren erfasst, wie in Abbildung 5.15 schematisch dargestellt. Durch die stärkere Beugung sind die Detektoren der kleinen Partikel weiter aussen montiert. Die Ö/W-Dispersionen werden in ein Wasservorratsgefäß von ca. 500 ml destilliertem Wasser pipettiert und über eine Pumpe in die Messzelle befördert. Dabei wird die Dosierung der Emulsion auf eine zur Messung ausreichende Abschattung bei geringer Tropfenüberlagerung und Mehrfachstreuung abgestimmt. Eine Kalibrierungsmessung mit destillierter wässriger Matrixphase ohne disperse Tropfen erfasst Störsignale, mit denen in den folgenden Messungen entsprechend die Tropfengrößenverteilungen $d(0,1)$, $d(0,5)$ und $d(0,9)$ korrigiert werden. Mit mindestens dreifacher Wiederholung der Messung wird die Reproduzierbarkeit des Tropfengrößenspektrums geprüft und das Auftreten zufälliger Fehler reduziert.

Die Umdrehungszahl des die Pumpe antreibenden Rührers wurde auf 2000 U/min eingestellt. In Vorversuchen konnte durch Variation der Rührerdrehzahl keine Beeinflussung der Tropfengrößen festgestellt werden.

5.6.3 Auswertung nach der Mie-Theorie

Die Auswertung der Beugungsmuster erfolgt in den Messungen dieser Arbeit nach der Mie-Theorie. Nach [DIN ISO 13320] sind Messungen nach Fraunhofer nur bei Partikeln $> 50 \mu\text{m}$ mit geringen Fehlern behaftet. Gerade bei kleinen Partikeln, also bei großen Beugungswinkeln, kann es zur Überlagerung mit weiteren Streulichtphänomenen kommen, die eine fehlerhafte Berechnung der wahren Tropfengrößen bedingen. Grundlagen des Auswerteverfahrens sind im Anhang II.IX detaillierter betrachtet. Vorteile der Mie-Theorie liegen in der korrekten Tropfengrößenbestimmung aller, vorwiegend dispergierter Substanzen mit kleinen Durchmessern. Die Gültigkeit besteht somit für sphärische Streuer beliebiger Größe. Die Kenntnis der optischen Dichte der Substanzen ist allerdings erforderlich.

Die Mie-Theorie berücksichtigt die optischen Eigenschaften durch den realen (RI des Dispersionsmediums und des Tropfens) und den imaginären (Absorption der dispergierten Partikel) Brechungsindex sowie aufgrund des Absorptionsverhaltens durch die Tropfen. Die Brechungsindizes wurden mit einem Refraktometer, die Werte der Absorption experimentell am Laserdiffraktometer in einem iterativen Annäherungsverfahren bestimmt. Ein gewählter Absorptionswert wurde vorgegeben und eine bestimmte Emulsionsmenge in Volumenprozent in das Vorlagegefäß pipettiert. Der von der Software ermittelte Absorptionswert wurde in weiteren Messungen im Vergleich mit vorgegebenen Werten verglichen und angepasst. Nachteilig in der Partikelmesstechnik mittels Lichtstreuung ist die notwendige Verdünnung der Probe zur Erzielung einer ausreichenden Transparenz und zur Vermeidung von Mehrfachstreuung. Die durch die Verdünnung induzierte Absenkung der Emulgatorkonzentration und die Gefahr der Tropfenkoaleszenz könnten eine Verfälschung der Emulsionseigenschaften bedingen.

5.7 Verfahren zur Emulsionsherstellung mit reproduzierbarer Tropfengrößenverteilung

In diesem Kapitel wird eine Anlage zur Dispergierung von Öl- / Wasser-Gemischen und eine Anrührvorschrift vorgestellt, die die Herstellung von Emulsionen definierter und reproduzierbarer Tropfengrößen ermöglicht.

5.7.1 Apparatur

Mit einem mechanischen Dispergierwerkzeug wird die Energie zur Tropfenzerkleinerung in die vorgelegten Öl- / Wasserphasen eingebracht. Verwendet wurde ein Ultra - Turrax T 50 basic[®] der Fa. IKA. Der Antrieb im Drehzahlbereich zwischen 4 000-10 000 U/min ist stufenlos regelbar. Als Rotor-Stator-Geometrie wurde das Dispergierwerkzeug S 50 N – G 45 F gewählt, das für einen Tropfengrößenbereich von 1-10 μm ausgelegt ist.



Abb. 5.16:
Dispergierwerkzeug S 50 N - G 45 F

Die Dispergierung wurde in einem Kupferanrührbehälter vorgenommen, der doppelwandig ausgeführt ist. In Vorversuchen wurde eine Erwärmung der Emulsion durch den Anrührvorgang festgestellt. Um einen möglichen Temperatureinfluß auf das Tensidverhalten und die Dispergierung auszuschliessen, konnte die Temperatur im Anrührbehälter durch Kühlung des äußeren Mantelraumes konstant gehalten werden. In nachfolgender Abbildung ist der Anrührbehälter dargestellt.

Ansicht von oben:



Abb. 5.17: Kupferanrührbehälter mit Kühlmöglichkeit und Entnahmestutzen

Zur erforderlichen Eintauchtiefe des Dispergierwerkzeugs wurde das Gesamtvolumen der Emulsionskomponenten Öl und Wasser unter Beibehaltung des beabsichtigten Mengenverhältnisses auf 500 ml festgelegt. Um die aufzuwendende Energie in die zu mischenden Komponenten an definierten Positionen des Gefäßes einzubringen, wurde ein Podest konstruiert, das in drei bestimmten Höhenlagen arretiert und festgestellt werden kann. Die Änderung der Position kann während des Dispergiervorganges erfolgen. Auf der Oberseite des Podestes befindet sich eine Befestigung für den Kupferanrührbehälter. Konzentrisch auf der Unterseite ist eine rohrförmige Vorrichtung angebracht, die auf das entsprechende Gegenstück am Unterteil der Podestkonstruktion gesteckt werden kann und somit eine

vollständige Drehbarkeit des den Rührbehälter tragenden Teils der Konstruktion gewährleistet. In den Abbildungen 5.18 und 5.19 sind beide Teile der Anrührvorrichtung gezeigt.

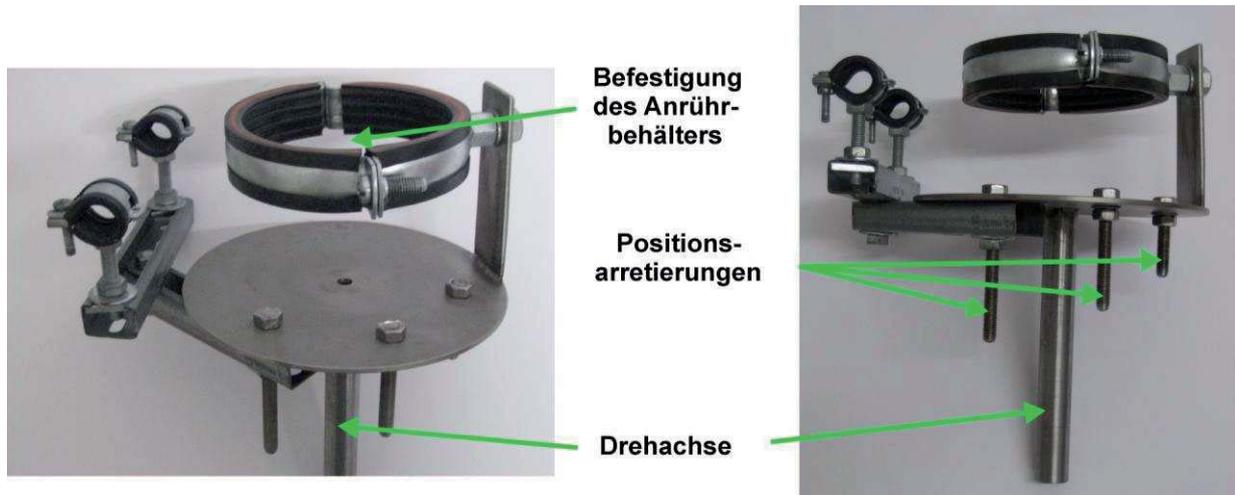


Abb. 5.18: Drehbares Anrührpodest mit drei Höhenpositionsarretierungen

Auf dem in Abbildung 5.19 dargestellten Unterteil wird das Anrührpodest drehbar gelagert. Das Aufsetzen der drei Positionsarretierungen des Oberteils auf den Abstandshalter des Unterteils ermöglicht die drei der im linken Bild der Abbildung 5.19 gezeigten Rührerpositionierungen. Mit einem Pt 100 - Temperaturmessfühler kann die Temperatur der Dispersion während des Mischens beobachtet und mittels Umlaufthermostat bzw. Eiswasser im Mantelraum auf Raumtemperaturniveau konstant gehalten werden.

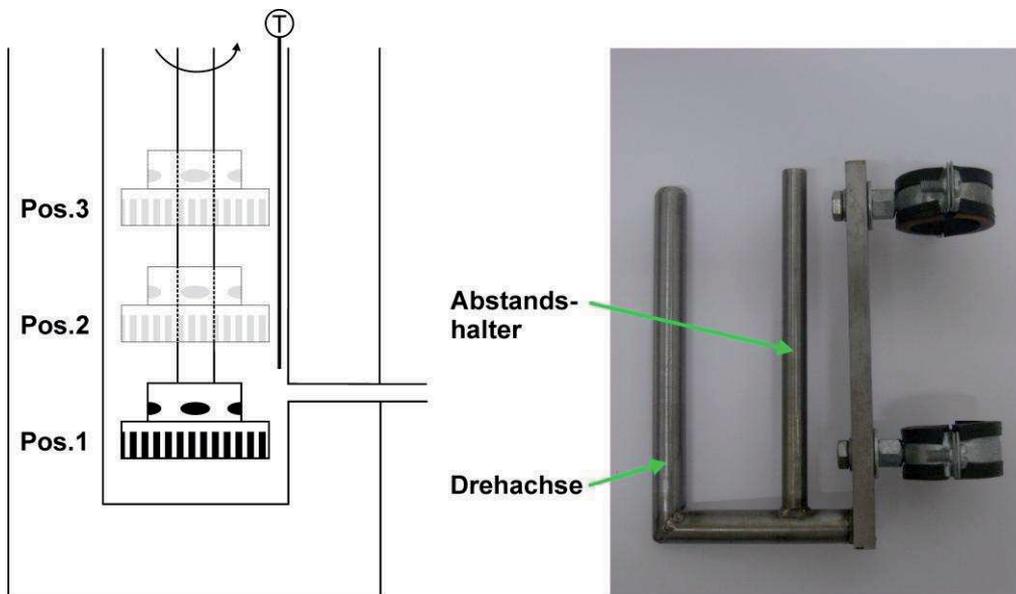


Abb. 5.19: links : Definierte Rührerpositionen zur reproduzierbaren Tropfengrößenverteilung
rechts : Unterteil des Anrührpodestes

Zur Probenahme der angefertigten Emulsion wurden zwei Spritzen über ein T-Stück mit dem Anrührbehälter verbunden. Dabei wird über das erste Spritzenvolumen das Totraumvolumen des Verbindungsrohres abgezogen und verworfen. Das zweite Volumen stellt ein repräsentatives Teilvolumen des emulgierten Öl- / Wasser - Gemisches dar.

Der Ultra-Turrax ist fest an dem Gestell montiert. Abbildung 5.20 zeigt die Gesamtanordnung der Rührvorrichtung. In einer Detailaufnahme ist die Emulsionsentnahmevorrichtung gezeigt.

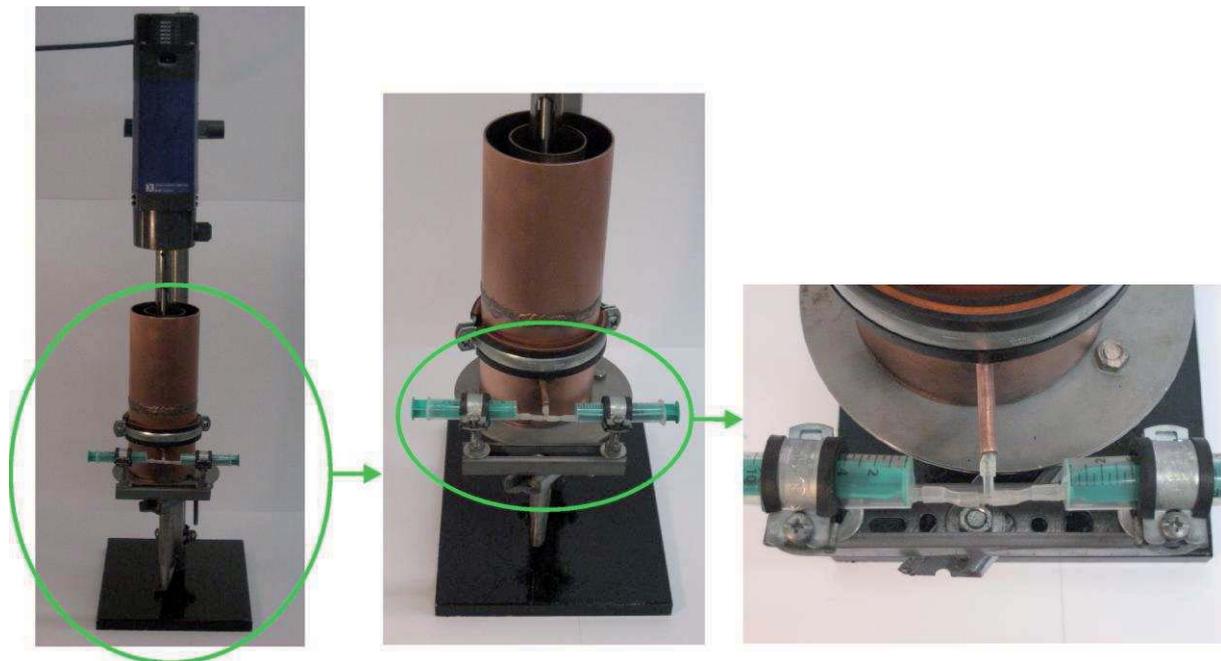


Abb. 5.20: Vorrichtung zur Probenahme der angefertigten Emulsionen

5.7.2 Anrührvorschrift

Um Emulsionen mit reproduzierbarer Tropfengrößenverteilung herzustellen wurde eine Anrührvorschrift aufgestellt. In die gereinigte Anrührvorrichtung wird zunächst die Emulsionskomponente vorgelegt, in der das Tensid eine höhere Löslichkeit aufweist. Die wässrige Komponente wird vorweg in einer Saugglasflasche entgast. Mit einer Rührdauer von 1 min bei 6.000 U/min wird der Emulgator auf Position 2 eingerührt. Die Zugabe der zweiten Komponente erfolgt unter kontinuierlicher Rührbewegung. Dabei werden je Dispersion 9 Minuten auf drei Zyklen verteilt. Gestartet wird mit Position 2, danach wird das Rührpodest auf Position 1 abgesenkt und anschließend in der dritten Minute auf Position 3 angehoben. Dieser Zyklus wird dreimal wiederholt.

Die Einstellung der Rührerleistung wird zunächst grob anhand einer stufenlosen Skalierschraube vorgenommen. Die Rührerachse wird zusätzlich mit einer Markierung versehen. Mittels eines Stroboskops kann die Drehzahl exakt bestimmt und feinjustiert werden.

Zur Erforschung der Druck- und Temperatureinwirkung auf das Emulsionsverhalten müssen die vorzulegenden Emulsionen vergleichbarer Tropfengrößenverteilungen sein. Anhand einiger Stichproben wurde die Abweichung der erzielten Tropfengrößen an Emulsionen gleicher Zusammensetzung und unter gleicher Anrührprozedur untersucht. Dazu wurden jeweils fünf Wiederholungen durchgeführt. Die Tropfengrößenverteilungen zeigten eine hohe Reproduzierbarkeit, die Abweichungen lagen durchschnittlich unter 2,0 %.

5.7.3 Tropfengrößenverteilungen

Nach dieser Anrührvorschrift sind nachfolgende Tropfengrößenverteilungen in je drei Wiederholungsmessungen empirisch bestimmt worden. Die Zeitabstände zwischen der Emulgierung und der Bestimmung der Tropfengrößenverteilung wurden einheitlich beibehalten. Wiederholungsmessungen mit 30 Minuten Zeitabstand zeigten lediglich geringfügige Ver-

schiebungen der Tropfengrößenspektren, so dass keine Wartezeitabhängigkeit festgestellt werden konnte. Die Daten nachfolgender Tabelle entsprechen den Mittelwerten der Messreihen. Durch die vereinheitlichte Anrührvorschrift sind die Messabweichungen der Tropfengrößen kleiner als $\Delta d = \pm 2\%$.

Tensid	T [Gew.-%]	W [Gew.-%]	Ö [Gew.-%]	d(0,1) [µm]	d(0,5) [µm]	d(0,9) [µm]
Plantacare 1200 UP [®]	2	79	19	0,09	0,36	0,79
	2	49	49	0,21	0,43	0,75
Texapon N 70 [®]	2	49	49	0,14	0,33	0,68
	2	79	19	0,09	0,25	0,70
	3	48,5	48,5	0,12	0,34	0,89
	3	78,5	18,5	0,11	0,28	0,65
Synative AC 3370 V [®]	1	79,5	19,5	1,39	2,49	4,27
	1	19,5	79,5	1,79	2,85	5,87
	0,5	79,75	19,75	1,96	3,61	7,1
	2,5	78,75	18,75	0,97	2,01	4,11
	2,5	18,75	78,75	1,14	2,60	5,82
	2	49	49	1,54	3,01	4,81
Dehydol LS3 DEO-N [®]	2	49	49	1,31	2,43	4,27
	1,5	79,25	19,25	1,27	2,74	3,32
	1	79,5	19,5	1,45	3,42	5,78
Dehydol 04 [®]	3	58,5	38,5	0,89	1,92	3,53
	2	59	39	0,98	1,76	3,86
	1,5	79,25	19,25	0,79	1,47	2,66
	0,5	79,75	19,75	1,17	4,64	8,26

Tab. 5.12: Durchschnittliche Tropfengrößenverteilungen angefertigter Modell-Emulsionssysteme nach einheitlicher Anrührvorschrift

Die gemessenen Tropfengrößenverteilungen liegen den Versuchen zugrunde, wonach sich die Modelldispersionen in ihren Entmischungsverhalten und ihrer Temperatur- bzw. Druckempfindlichkeit relativ miteinander vergleichen lassen.

5.8 Fluoreszenz - Spektroskopie

Die Nachweise mizellarer Transportsysteme und deren Beladbarkeit mit Solubilisat wurden mittels eines fluoreszenzspektroskopischen Messverfahrens erbracht, unterstützt durch optische Lichtmikroskop-Untersuchungen.

5.8.1 Messmethode

Fluoreszenz bezeichnet die spontane Emission von Licht beim Übergang eines elektronisch angeregten Systems in einen Zustand niedrigerer Energie und stellt neben der Phosphoreszenz eine Form der Lumineszenz, des kalten Leuchtens, dar. Der Begriff der Fluoreszenz leitet sich von dem Mineral Fluorit CaF_2 ab. Die Grundlage des Messprinzips basiert auf den Eigenschaften verwendeter Fluorophoren, die durch Anregung bedingt, Photonen spezifischer Energiebeiträge aussenden.

Die Wechsel molekularer Energieniveaus während des Fluoreszenzvorgangs sind in Abbildung 5.21 schematisch skizziert. Die Absorption energiereicher Strahlung befördert das

Molekül auf ein elektronisch angeregtes Energieniveau. Zusammenstöße mit Nachbarmolekülen bedingen einen Energieverlust (Schwingsrelaxation), resultierend in einem Herabsteigen auf die in bestimmten Abständen vorliegenden Energieniveaus. Dabei wird das niedrigste Schwingungsenergieniveau des angeregten Zustandes eingenommen. Um den elektronischen Grundzustand wiederzuerlangen, muss gemäß dem Energieerhaltungssatz die absorbierte Energie gesamt abgeführt werden. Sind die das angeregte Molekül umgebenden Nachbarstrukturen jedoch nicht oder nicht zeitnah zur Aufnahme dieser Energie in der Lage, so wird der angeregte Zustand dadurch abgebaut, dass die überschüssige Energie in Form eines Photons als Strahlung ausgesendet wird. Da die Fluoreszenzstrahlung erst nach Abgabe der Schwingungsenergie an ortsnahe Nachbarmoleküle emittiert wird, ist die Frequenz der Fluoreszenz gegenüber der der Absorption geringer. Mit der Aufnahme eines Emissionsspektrums können die auftretenden unterschiedlichen Photonenergiegehalte in Abhängigkeit der Wellenlänge erfasst werden.

Vermutlich basiert die Intensität der Fluoreszenz auf der Fähigkeit der Lösungsmittelmoleküle, Schwingungsquanten und Photonen aus elektronischen Übergängen aufzunehmen. In der Literatur finden sich Hinweise, dass Lösungsmittel mit weit auseinander liegenden Schwingungsniveaus in der Lage sind, den ausgesendeten Energiebetrag angeregter Substanzen vollständig aufzunehmen und somit die Fluoreszenz unterbinden. Diese Fluoreszenzlöschung wird in Veröffentlichungen als Quenchen beschrieben. Insbesondere Wasser als Lösungsmittel weist diese Eigenschaft auf.

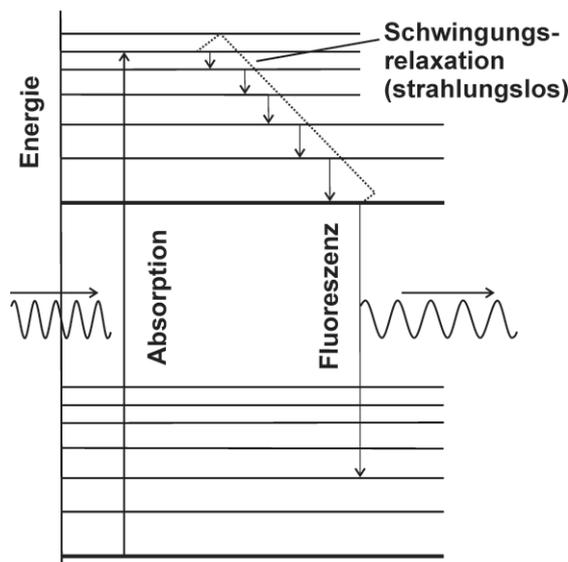


Abb. 5.21: Schematische Darstellung der Abfolge molekularer Energieniveaus im Fluoreszenzverlauf [Atki 2001]

5.8.2 Messapparatur

Ein Spectrofluorometer ist ein analytisches Instrument zur Messung der Fluoreszenzeigenschaften eines Moleküls oder einer Substanz. Die Anordnung beinhaltet mindestens zwei Monochromatoren, eine Lichtquelle, eine Probeneinheit und zur Auswertung die Detektionselektronik.

Abbildung 5.22 gibt ein vereinfachtes Funktionsschema eines Fluorometers wieder:

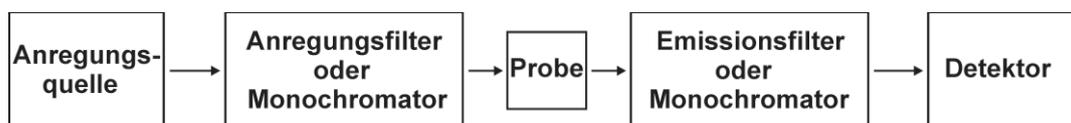


Abb. 5.22: Schematische Prinzipskizze eines Fluorometers

Licht einer Anregungsquelle passiert einen Filter zur Auswahl einer Wellenlängenbandbreite. Damit ist die Aufnahme eines Emissionsspektrums bei konstanter Anregungswellenlänge

möglich. Durch die Positionierung der Messprobe im Strahlengang wird ein Teil der Energie absorbiert, die auf fluoreszierendem Energieniveau gemeinsam mit der transmittierten Energie auf Detektoren projiziert wird. Als Strahlungsquelle finden meist Laser, Photodioden und Xenon-Lampen Anwendung. Die emittierte Probenlumineszenz diskreter Wellenlänge wird von einem zweiten Monochromator erfasst, einem Wellenlängenbereich zugeordnet und von Detektoren aufgezeichnet.

Aufgabe der Monochromatoren besteht in der Filterung von Strahlung einstellbarer Wellenlänge. Durch die Verwendung zweier Monochromatoren kann sowohl das Fluoreszenz- als auch das Anregungsspektrum messtechnisch erfasst werden [Shar 1999].

Ein Spectrofluorometer der Firma HoribaJobinYvon des Typs FluoroMax-4 wurde verwendet. Tabelle 5.13 fasst wichtige Eigenschaften des Messsystems zusammen.

Anregungsquelle	150 W Xenon, ozonfreie Lampe	
Monochromatoren	Auflösung	0,3 nm
	Genauigkeit	$\pm 0,5\text{nm}$
	λ - Bereich	0 - 950 nm
Software	FluorEssence TM - Software	

Tab. 5.13: Eigenschaften des Fluorospectrometers FluoroMax-4 [Hori 2006]

Die Detektorsignale werden sowohl an einen System-Controller als auch auf einen PC ausgegeben, wo die Daten mittels spezieller Software dargestellt und ausgewertet werden. Die aufgezeichneten Emissions-Scans der Messprobe zeigen die spektrale Verteilung des von der Markersubstanz emittierten Lichts.

Ausgehend von einer konstanten Wellenlänge des anregenden Lichtes wird das Emissionsspektrum durch den Emissions - Monochromator gescannt. Beispielhaft ist in Abbildung 5.23 ein Emissionsspektrum dargestellt. Die konstante Anregungswellenlänge beträgt 484 nm, die Emissionswellenlänge der fluoreszierenden Substanz liegt nach Herstellerangaben bei 501 nm. Im Diagramm ist deutlich der Peak bei entsprechender Emissionsfrequenz erkennbar, der das Vorhandensein der Markersubstanz in der Probe beweist.

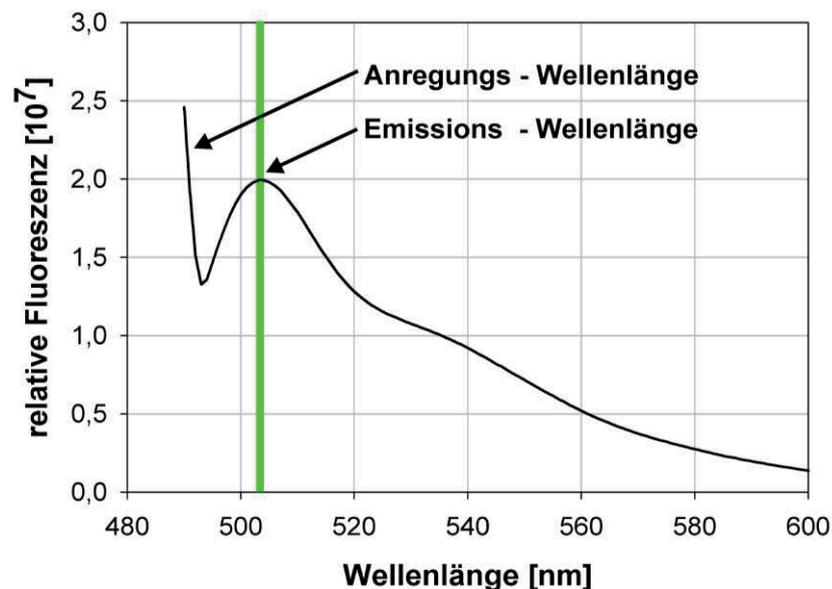


Abb. 5.23: Beispiel eines Emissionsspektrums einer Messprobe

Bei niedrigen Konzentrationen beigefügter fluoreszierender Markersubstanzen ist von einer Proportionalität zwischen Fluoreszenzintensität und Fluorophor-Konzentration auszugehen.

5.9 Bestimmung der Viskosität mittels Rheometer

Die Viskosität beschreibt das physikalische Verhalten von Flüssigkeiten, während sie geschert werden, das heißt wenn sie als Folge einer Schubspannung eine entsprechende Fließgeschwindigkeit annehmen.

Die Definition der Schubspannung τ [Pa], der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} = dv/dy$ [s⁻¹] und der dynamischen Viskosität η [Pas] wird an einem Modell zum Fließverhalten einer Flüssigkeit in Abb. 5.24 vorgenommen.

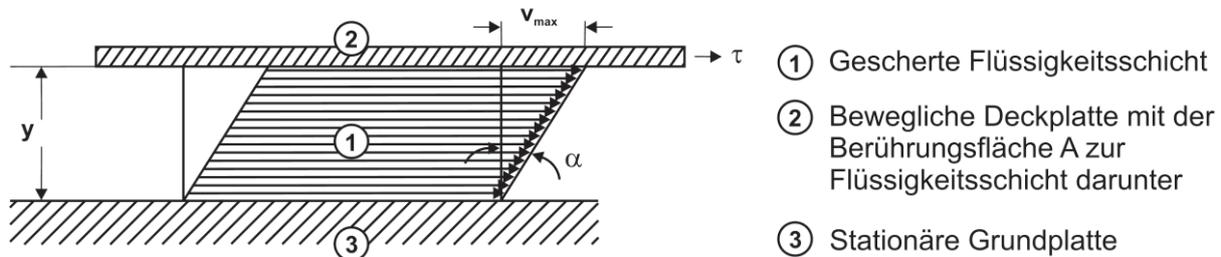


Abb. 5.24: Fließen im Spalt zwischen 2 parallelen, ebenen Platten [Schr 2002]

Eine an der oberen Platte im Modell der Abbildung 5.24 angreifende, tangentielle Kraft bringt die zwischen den Platten befindliche Flüssigkeit zum Fließen. Die Schubspannung τ ergibt sich als Quotient aus der angreifenden Kraft und der Grenzfläche A zur darunter befindenden Flüssigkeit. Die Viskosität ist als innerer Widerstand der Flüssigkeit gegen das Fließen zu verstehen, das sich durch die wirksame Schubspannung ergibt. Der Vorgang des Fließens in der laminaren Schichtenströmung bedeutet die parallele Verschiebung unendlich dünner Flüssigkeitsschichten gegeneinander. Das Geschwindigkeitsgefälle mit maximaler Geschwindigkeit an der oberen, beweglichen Platte bis zu den Haftbedingungen auf der stationären, unteren Grenzfläche beschreibt die Schergeschwindigkeit mathematisch mit einem Differentialquotienten gemäß Gleichung 5.01.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad [\text{s}^{-1}] \tag{Gl. 5.01}$$

Die Beschreibung des Verhaltens einer idealen Flüssigkeit ist im Newton'schen Gesetz der Viskosimetrie formuliert und definiert durch Umformung mit Gleichung 5.01 den Zusammenhang zwischen der dynamischen Viskosität η und der Schubspannung τ sowie der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy} = \eta \cdot \dot{\gamma} \tag{Gl. 5.02}$$

Mit Vorgabe der Schergeschwindigkeit und Messung der sich daraus ergebenden Scher-spannung zwischen der Messeinrichtung und des rheologisch zu untersuchenden Mineralöls kann die dynamische Viskosität [Pas] berechnet werden.

Fließ- und Viskositätskurven beschreiben graphisch den Zusammenhang zwischen Schubspannung τ und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ bzw. zwischen dynamischer Viskosität η und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$. Für eine „Newton'sche Flüssigkeit“ wie beispielsweise das in dieser Arbeit verwendete Mineralöl BP 400 N[®] ergibt sich der in Abbildung 5.25 skizzierte Verlauf beider Kurven am Beispiel von 60°C.

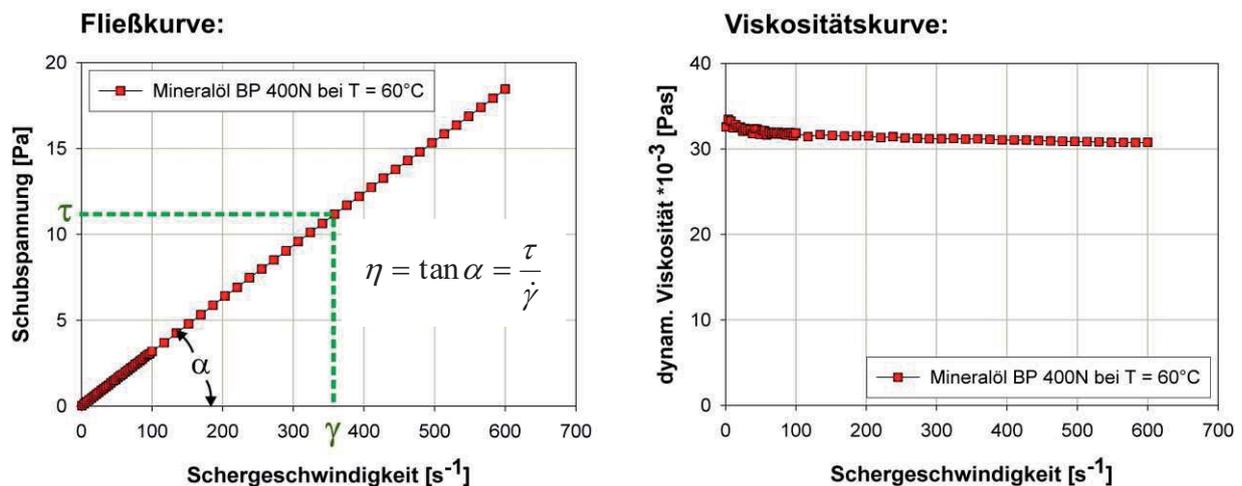


Abb. 5.25: Fließ- und Viskositätskurve des Newton'schen Mineralöls BP 400N[®]

Der Zusammenhang zwischen der Schubspannung τ und der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$, der das Fließverhalten einer Flüssigkeit beschreibt, wird graphisch gemäß Abb. 5.25 in einer Fließkurve dargestellt. Für Newton'sche Flüssigkeiten (z.B. Wasser, Bitumen und Zuckerlösungen) ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, gekennzeichnet durch den konstanten Winkel α . Die dynamische Viskosität η ist dabei unabhängig von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$. Die Viskositätskurve stellt die Viskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit dar. Für eine Newton'sche Flüssigkeit, wie das in dieser Arbeit verwendete Mineralöl, verläuft die Viskositätskurve parallel zur Abszisse. Die ersten Datenpunkte bleiben durch das Auftreten von Anfangseffekten für die Auswertung unberücksichtigt. Die Messungen dieser Arbeit wurden zur Bestimmung der Fließeigenschaften des Modell-Mineralöls BP 400N[®] unter wechselnden Scher- und Schubspannungsbedingungen durchgeführt. Voraussetzung für den Messprozess ist die Gewährleistung, dass die Scherung in den beiden Messspalten nur zu laminarer Schichtenströmung führt. Durch die dreimalige Wiederholung mit jeweils ausgetauschtem Mineralöl können chemische und physikalische Veränderungen der Messprobe ausgeschlossen werden.

5.9.1 Messmethode

Die Messeinrichtung des Rheometers RheoStress RS 75[®], bestehend aus Messbecher und Rotor, wird im sorgfältig gereinigten Zustand in das Messgerät eingebaut. Mit Hilfe des Liftes wird der Rotor in den Messbecher gefahren und die Endpositionen der Software zur Kalibrierung der Messpositionen eingegeben. Die Ringspalte werden mit einer Spritze an Versuchssubstanz gefüllt. Der Messbecher ist im Inneren mit einer becherförmigen Vertiefung ausgestattet. Eventuelle Überdosierungen der erforderlichen Probenmenge von ca. 7,8 cm³ kann in diesem Volumen aufgefangen werden, ohne die Länge der Scherfläche L zu beeinflussen. Zur Gewährleistung einer homogenen Probe wird das eventuelle Aufsteigen von eingebrachten Luftblasen unter Wartezeiten von ca. 30 Minuten abgewartet und eventuell dadurch bedingte Ölfehlmengen nachdosiert.

Um ein homogenes Temperaturniveau auch im untemperierten Innenteil des Messbechers zu gewährleisten, sind laut Hersteller vor Messbeginn Temperierzeiten von 5 bis 20 Minuten empfehlenswert. Eine gewählte Wartezeit von je 30 min pro Temperaturniveau minimiert Artefakte der Messwerte, die auf Aufheizcharakteristiken einzelner Gerätekomponenten basieren.

Für die Messungen der Viskositäten des Modell-Mineralöls BP 400 N[®] wurden mit dem in der Software Haake Rheo Win[®] Version 2.96 implementierten RheoWin Job-Manager[®] eine Mess- und Auswerteprozedur erstellt, so dass der Messablauf einheitlich und reproduzierbar

nach den programmierten Applikationen mit je drei Wiederholungen durchgeführt wurden. Mittels des Softwarebausteins RheoWin Pro Data Manager[®] werden die Messwerte und Vorgabewerte aus dem Messgerät eingelesen, und entsprechend der Vorgabe ausgewertet und dargestellt.

Gemessen wurde mit dem Mess-Element der CR-Rotation als Rampen-Funktion. Die Abkürzung CR steht für „Controlled Rate“ und beschreibt die Steuerung der Schergeschwindigkeit. Bei diesem Messverfahren wird eine definierte Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ zwischen den vorher in die Software eingegebenen Anfangs- und Endwerten kontinuierlich gesteigert. Die entsprechenden Drehzahlen werden aus den Vorgaben der Schergeschwindigkeit automatisch berechnet und an das Messgerät übermittelt, das in der mit Mineralöl gefüllten Messeinrichtung ein Geschwindigkeitsgefälle hervorruft. Der gewählte Schergeschwindigkeitsbereich zwischen $\dot{\gamma} = 0,1 - 600 [1/s]$ erweist sich bei den durchgeführten Messungen als ausreichend. Die dynamische Viskosität η zeigt keine Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit und der gewählte Bereich befindet sich ausserhalb der mit Anfangseffekten überlagerten Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$. Die resultierende Schubspannung τ wird gemessen und angezeigt. Dabei entspricht das benötigte Drehmoment, um das gewünschte Geschwindigkeitsgefälle zu erreichen bzw. zu halten, der viskositätsproportionalen Messgröße.

Durch die Kontrolle der Proben temperatur während der Messung kann der Einfluss von eventuell auftretender Schererwärmung erkannt werden, die zu einem Anstieg der Proben temperatur führen könnte und damit in ungenauen Messergebnissen resultiert. Die Wahl des Schergeschwindigkeitsbereichs hat zu keiner scherbedingten Probenerwärmung geführt. Die Vorgehensweise führt zu reproduzierbaren Messergebnissen, die mindestens in dreifacher Wiederholung und jeweils neuem Ausgangsmaterial überprüft wurden. Eine Fehlerbetrachtung der Viskositätsmessung findet sich im Anhang II.XIV-d.

5.9.2 Messapparatur

Für die Messungen der Viskosität des Modell-Mineralöls BP 400 N[®] kam ein Rheometer der Fa. Thermo Haake GmbH zur Anwendung. Für die Ermittlung der Viskositätswerte der öligen Phase wurde als Messgeometrie die Zylinder Doppelspalt-Messeinrichtung DG41[®] nach DIN 53544 eingesetzt. Diese wird bevorzugt für niedrigviskose Flüssigkeiten ($< 1000 \text{ mPas}$) verwendet.

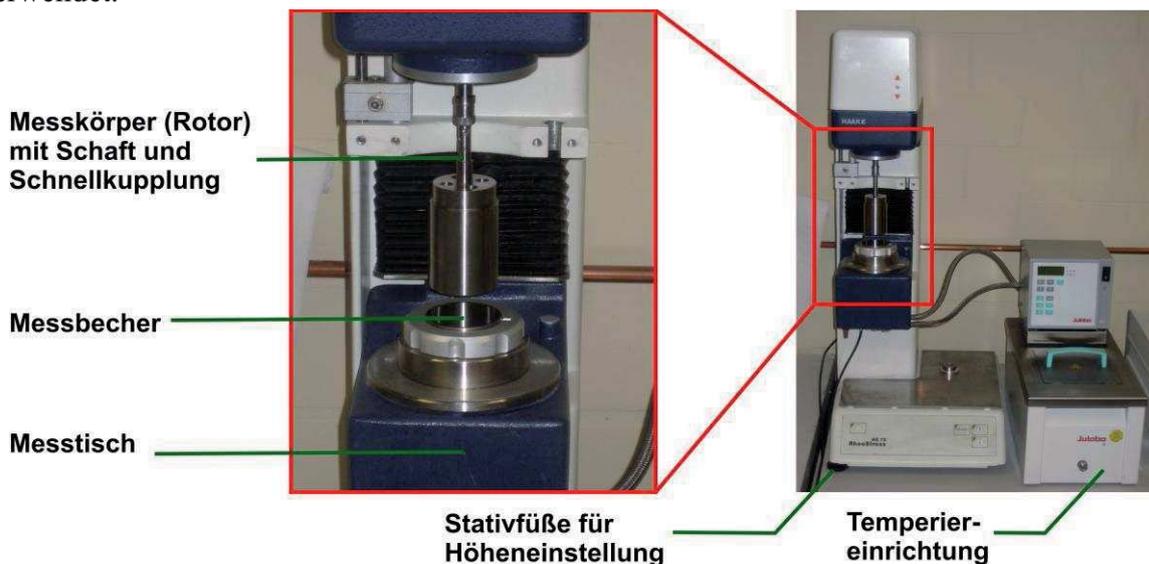


Abb. 5.26: Messapparatur RheoStress RS75[®] mit Temperiereinheit

Die Messeinrichtung ist in DIN 53544 für Messungen an dünnflüssigen Klebstoffen genormt. Die Messgeometrie besteht aus einem zerlegbaren Messbecher, der durch einen Klemmring am Messtisch befestigt wird, und einem glockenförmigen Messkörper (Rotor).

Nachfolgend sind ausgewählte Daten zum Messgerät und der verwendeten Messgeometrie, bestehend aus Messbecher und Rotor, zusammengestellt:

Messgerät: Typ: RheoStress RS75[®]

Als Messgeometrie wurde ein Doppelspalt-Zylindersystem gewählt, da es laut Herstellerangaben in einem empfohlenen Viskositätsbereich von 0,5-10 000 mPas verwendet werden kann.

Messbecher: DG 41 Nr.: 222-1466

Material	:	Stahl 18/8
Probenvolumen	:	7,8 cm ³
max. Dauertemperatur:		200 °C

Rotor: DG 41 Nr.: 222-1463

Material	:	Werkstoff DIN Nr. 3.7035
Länge der Scherfläche:		L = 55 mm
Abstand vom Boden	:	a = 5,1 mm

Das Fließverhalten der Messprobe wird mit einer koaxialen Zylinder-Messeinrichtung mittels eines rotierenden Innenzylinders, im Folgenden als „Rotor“ bezeichnet, in einem feststehenden Messbecher empirisch untersucht. In Abbildung 5.27 ist mittig eine schematische Darstellung der Messgeometrie gegeben, die linke Aufnahme zeigt einen Blick in den Messbecher, die Perspektive der rechten Aufnahme wurde von der Unterseite in den Rotor hinein gewählt.

In dieser geometrischen Anordnung ist das Fließen als ein vom Drehwinkel abhängiges Verschieben von ineinanderliegend angeordneten, laminaren Schichten zu verstehen.

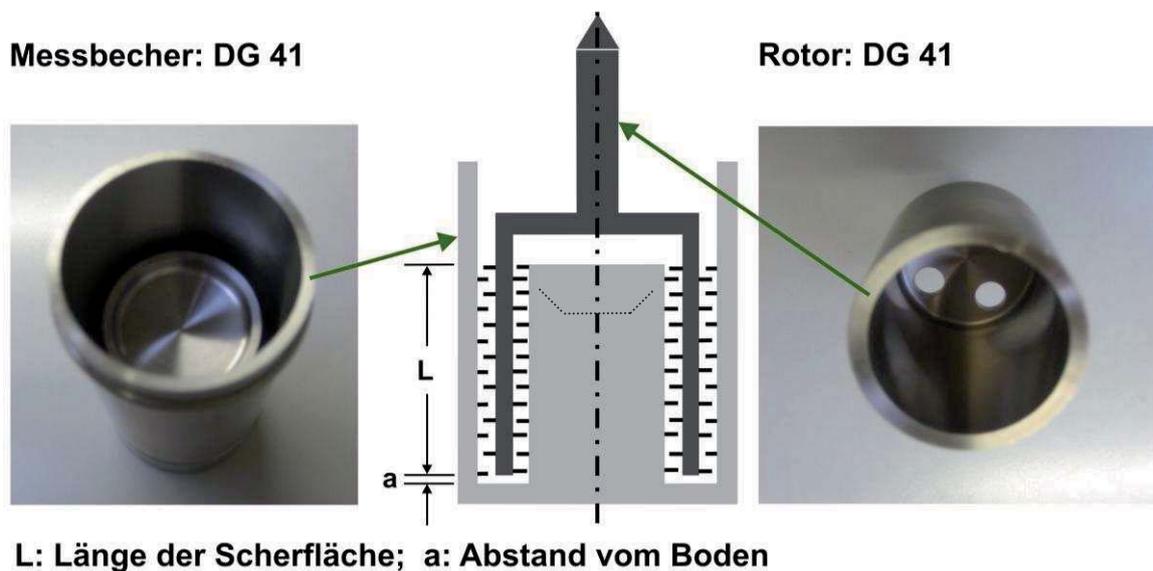


Abb. 5.27: Geometrie der Messeinrichtung

Ansichten: von oben in den Messbecher (links); von unten in den Rotor (rechts)

Die Untersuchungssubstanz „Mineralöl BP 400N[®]“ umgibt den Drehkörper auf seiner Innen- und Aussenseite. Die Geometrie der Messeinrichtung ist so gewählt, dass gemäß Abb. 5.27 sowohl im inneren als auch äußeren Spalt gleiche Scherbedingungen herrschen. Der Drehkörper, in Abb. 5.27 rechts mit „Rotor“ bezeichnet, ist glockenförmig. Die ringförmige Endfläche am unteren Rand des Drehkörpers ist schmal und so weit vom Boden des Messbechers entfernt, dass deren Endflächeneinfluss auf das gemessene Drehmoment vernachlässigbar ist.

6. Spaltversuche an technischen und natürlichen Emulsionssystemen

In diesem Kapitel wird anhand von Beispieldispersionen ein Überblick über alle im Rahmen dieser Arbeit behandelten Kolloidsysteme gegeben. Neben der Untersuchung auf generelle Spaltbarkeit in eine Öl- und eine Wasserphase mit minimaler Phasengrenzfläche sollen durch Parametervariationen Mindesttemperatur- und -druckbedingungen aufgezeigt und diskutiert werden. Die behandelten dispergierten Stoffsysteme werden in drei Kategorien unterschieden. In Unterkapitel 6.1 werden Emulsionen vorgestellt, die aus industriellen Prozessen entstammen, ein kosten- und mengenintensives Entsorgungsedukt darstellen und die Erarbeitung eines ökonomisch und ökologisch sinnvollen Behandlungsverfahrens rechtfertigen. Die industriellen Alt-Emulsionen gehören der Gruppe der Metallbearbeitungsöle an und sind im ersten Unterkapitel wie folgt kategorisiert:

- Härteöl-Dispersionen Kap. 6.1.1
- Ultrafiltrationsretentate (Spülbäder, feststoff- und ölhaltige Prozesswässer) Kap. 6.1.2
- Korrosionsschutz-Emulsionen und Entfettungslösungen Kap. 6.1.3
- Kühlschmieremulsionen KSS (Bohr-, Schleif- und Walzöle) Kap. 6.1.4

Die vorgenommene Einteilung entspricht der Unterscheidung nach Kapitel 1. Zu jeder Untergruppe sind stellvertretend Beispieldispersionen in Spaltverhalten und -kinetik beschrieben. In Abbildung 6.01 sind einige Gebrauchtemulsionen aus der metallver- bzw. metallbearbeitenden Industrie dargestellt.



Abb. 6.01: Auswahl gebrauchter industrieller Emulsionen

Die beiden Emulsionen auf der linken Seite der Abbildung 6.01 enthalten, stellvertretend für viele der untersuchten Altemulsionen, eine Partikelfraktion. Einige der mit Propan behandelten Emulsionen weisen durch den Feststoffgehalt eine schlammartige Viskosität auf.

In Unterkapitel 6.2 wird mit der Prüfung auf Spaltbarkeit von Lebensmittelemlusionen ein kurzer Ausblick auf eine eventuelle Erweiterung der Verfahrensanwendung auf natürliche Dispersionen gegeben. Stellvertretend für analoge, natürliche Emulsionsstoffsysteme aus dem Lebensmittelbereich wurden untersucht:

- | | | | |
|---------------|------------------|----------------|------------|
| • Vollmilch | 3,5 % Fettgehalt | Ö/W - Emulsion | Kap. 6.2.1 |
| • Schlagsahne | 30 % Fettgehalt | Ö/W - Emulsion | Kap. 6.2.2 |
| • Butter | 84 % Fettgehalt | W/Ö - Emulsion | Kap. 6.2.3 |

Durch die Auswahl von Lebensmitteldispersionen mit stark verschiedenen Fettanteilen umfassen die Untersuchungen sowohl den Ö / W- als auch den W / Ö - Emulsionstyp. Gegenüber den schwerpunktmäßig in dieser Arbeit untersuchten synthetischen Emulgatoren weisen die Lebensmittel-Stoffsysteme einige Unterschiede auf. Die unpolare Flüssigkeit sind Milchfettfraktionen und die natürlichen grenzflächenaktiven Substanzen zeigen gemäß Kapitel 8.3 einige Besonderheiten in der Temperaturabhängigkeit des Grenzflächenadsorptions- und Vernetzungsverhaltens.

Nach der Anwendung des neuartigen Emulsionsspaltverfahrens auf typisch anfallende Industrie - Abfallemlulsionen und Lebensmitteldispersionen wird in Unterkapitel 6.3 eine systematische Untersuchung bzw. Ursachenforschung des Spaltvorgangs anhand ausgewählter Emulgatoren verschiedener Eigenschaften an Modell-Emulsionen betrieben.

Abschließend wird in diesem Kapitel in 6.5 ein strukturiertes Übersichtsschema mit theoretischen Spaltmechanismen vorgestellt, die aus den Erkenntnissen der Spaltversuche diesen Kapitels, kombiniert mit intensiven Literaturrecherchen, erarbeitet und gruppiert wurden. Darin enthalten sind die für eine erfolgreiche Dispersionsspaltung theoretisch verantwortlichen Systemeigenschaften. Um aus dieser Gruppe theoretischer Mechanismen die bedeutendsten und für eine erfolgreiche Dispersionsspaltung verantwortlichen Einflussgrößen herauszufinden wurden mit Tensiden stark unterschiedlicher Eigenschaften stabile Modell-emulsionen erstellt und Spaltversuchen unterzogen. Zusätzlich wurden die Volumenverhältnisse Öl/Wasser, die Tensidkonzentrationen sowie die Betriebsparameter Temperatur und Druck des Spaltverfahrens variiert. Spaltergebnisse an Industrie- und Modell-Emulsionen dieses Kapitels verknüpft mit systematischen Grundlagenuntersuchungen in Kapitel 7 dienen in Kapitel 8 zur Erarbeitung der verantwortlichen Stoff- und Systemeigenschaften aus der Vielzahl der theoretischen Ansätze diesen Unterkapitels.

Die Emulsionsspaltungen wurden in der in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Hochdrucksichtzelle mit variablem Innenvolumen durchgeführt. Um die Beobachtungen der Spaltkinetik zu vereinheitlichen und unabhängig vom Aufheizcharakter der Sichtzelle zu gestalten, wurde die Hochdruck - Versuchsanlage jeweils vorab auf die Versuchstemperatur vorgeheizt.

6.1 Industrielle Gebrauchtemulsionen

In dieser Gruppe werden typisch anfallende Industrie-Abfallemlulsionen vorgestellt, die aus Fertigungs-, Entfettungs-, Korrosionsschutz- und Veredelungsbädern direkt entnommen wurden.

6.1.1 Härteöl-Dispersionen

Die Verwendung von Öl- / Wasser - Emulsionen als Abkühlmedium verbindet die mild wirkenden Abkühleigenschaften der Kohlenwasserstoffkomponente mit der schroffen wässrigen Abkühlcharakteristik, so dass sich bei der Verwendung von Dispersionen die Geschwindigkeit des Abkühlvorganges metallischer Werkstücke steuern und einstellen lässt. Die Vorteile von Öl- / Wasser - Gemischen bei Abkühl- oder Härtingsprozessen gegenüber der Verwendung von Reinkomponenten ist bereits in Kapitel 1 dargestellt worden.

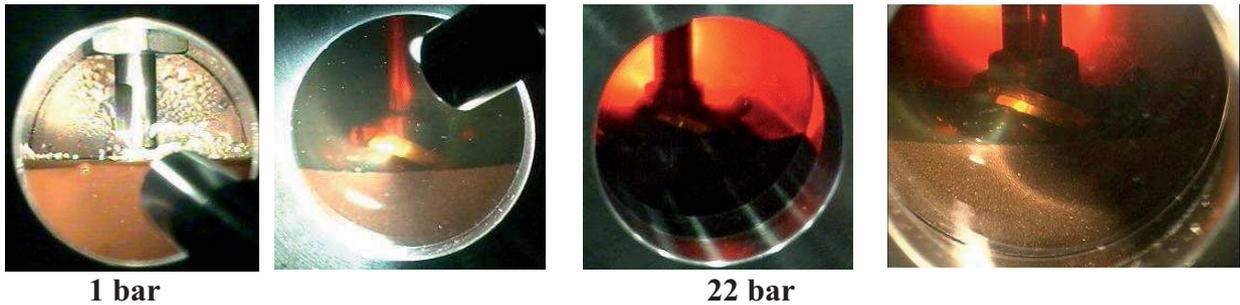
Zu den in Härtereien auftretenden und in dieser Arbeit ebenfalls untersuchten Emulsions-Abfallstoffströmen zählen die Härteöle, die mit zugesetzten wässrigen Tensidlösungen von metallischen Oberflächen abgespült werden. Den kürzeren Reinigungszeiten und dem Entfallen alkalischer Lösungsbäder steht nachteilig das Einemulgieren von Wasser in das Härteöl entgegen. Dadurch können Dampffilme gebildet werden, die zu Weichfleckigkeit und Verziehen des Werkstückes führen können [Mein 1980]. Mit Feststoffen angereicherte und eine Wasserphase enthaltende Härteöl-Dispersionen sind zur Verlängerung der Einsatzdauer aufzubereiten oder zu entsorgen. Durch die Bereitstellung von Emulsionen aus fünf verschie-

denen Härtereibetrieben und der Probenentnahme aus unterschiedlichen industriellen Stahlbehandlungsprozessen kann von einer repräsentativen Erfassung der Vielfalt von Härteöl-Emulsionen als Ausgangsprodukt für das in dieser Arbeit vorgeschlagene Aufbereitungskonzept ausgegangen werden.

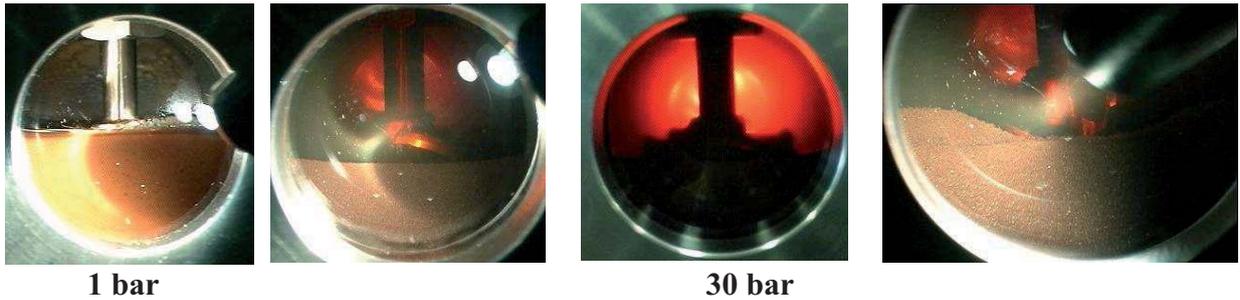
Härteöl-Dispersion 1:

Anhand dieser industriellen Beispieldispersion wird der Einfluß der Temperatur auf das Entmischungsverhalten untersucht. Propan wird im flüssigen bzw. überkritischen Zustand der Emulsion zugegeben. In Abbildung 6.02 sind Systemzustände der Dispersion in Gegenwart verdichteten Propanns bei ausgewählten Temperaturen und Drücken dargestellt. Die vorgelegte Emulsionsmenge beträgt 22 ml.

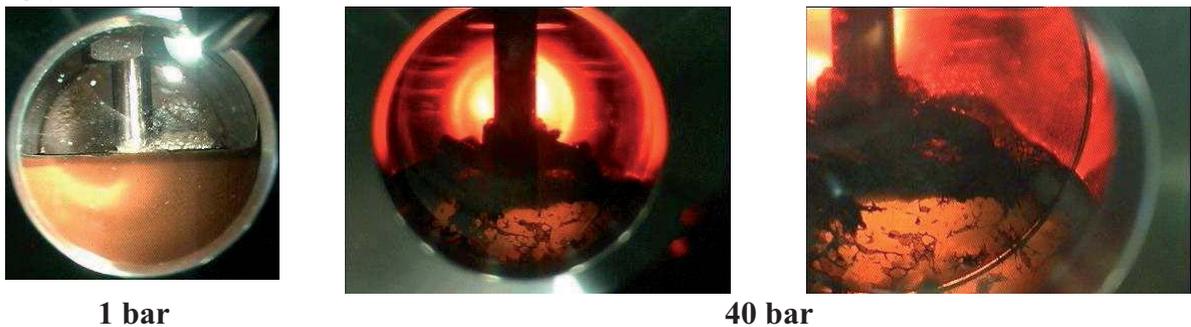
60°C :



70°C :



80°C :



150°C :

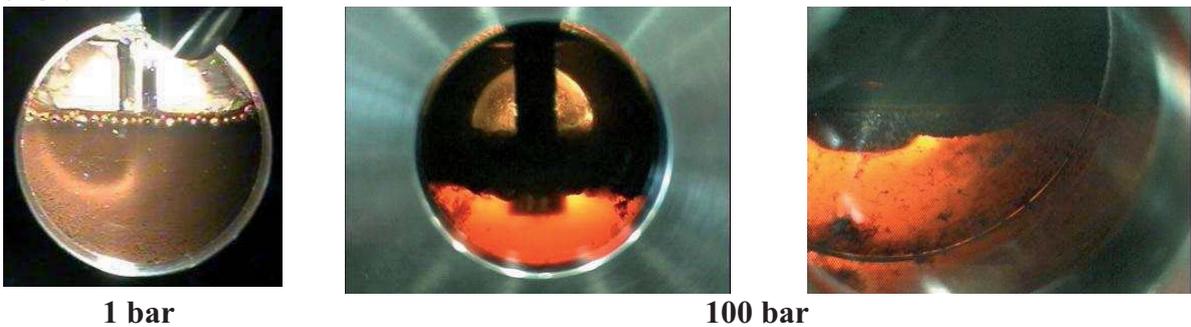


Abb. 6.02: Phasenverhalten der Härteöl-Dispersion in Gegenwart verdichteten Propanns bei ausgewählten Temperaturen ($T = 60^{\circ}\text{C}$, 70°C , 80°C bzw. 150°C) und Drücken

Die jeweils unvorbehandelte Gebraucht-Emulsion wurde in unterschiedlichen Versuchsreihen bei 60°C, 70°C, 80°C und 150°C mit Propan unter Drücken bis 100 bar beaufschlagt, ca. zwei Minuten mit einem Rührwerk durchmischt und das Phasenverhalten durch Digitalaufnahmen dokumentiert.

Eine Systemdruckerhöhung bei 60°C von 1 bar auf 22 bar zeigt eine Verfärbung der Propanphase, die auf eine Ölanreicherung in der gasreichen Phase schliessen lässt. Die bräunliche Färbung der unteren Phase deutet auf einen Restölgehalt hin. Auf der letzten Aufnahme ist es gelungen, einen Detailausschnitt der unteren Phase bei ausgeschaltetem Rührer zu erhalten. Es ist zu erkennen, dass diese Phase einem Tropfenagglomerat ähnlich aufgebaut und von Lamellen durchzogen ist. Diese unterteilen die wasserreiche Phase in tropfen- bzw. kammerartige Gebilde.

Wird der Versuch bei 70°C mit ausgewechselter Ausgangsemulsion durchgeführt ergibt sich nach dem Durchmischungsvorgang eine ähnlich unterteilte, überwiegend wässrige Phase. Die lamellenartigen Begrenzungen scheinen die Tropfen so zu stabilisieren, dass sie sich unter Röhreinwirkung auftürmen lassen und nicht zurück in den Zustand eines planaren Menisken spiegels verfallen.

Eine weitere Temperaturanhebung auf 80°C bewirkt die Spaltung der Emulsion und die Bildung einer unteren zusammenhängenden transparenten Wasserphase ist zu beobachten. Der ölige Anteil der Dispersion befindet sich konzentriert in der Propanphase. Verschmutzungen und Feststoffe lagern sich auf der Phasengrenzfläche oder dem Sichtzellenboden ab. Die Emulsionsspaltung gelingt auch bei höheren Temperaturen, wie die letzte Versuchsreihe bei 150°C der Abbildung 6.02 beweist.

Der Einfluß der Temperatur auf das Emulsions-Entmischungsverhalten scheint somit erheblich zu sein. Zwischen 70°C und 80°C erfolgt der Übergang zu einer erfolgreichen Auftrennung der Dispersion in zwei kontinuierliche Phasen, eine wasserreiche und eine ölige Mutterphase. Es scheint demnach für eine Emulsionsspaltung mit vollständiger Phasenseparierung in eine Wasser- und eine Ölphase erforderlich, in Gegenwart verdichteten Propan eine Mindesttemperatur einzustellen.

In Abbildung 6.03 wird der Temperaturbereich zwischen 70°C und 80°C detailliert betrachtet.

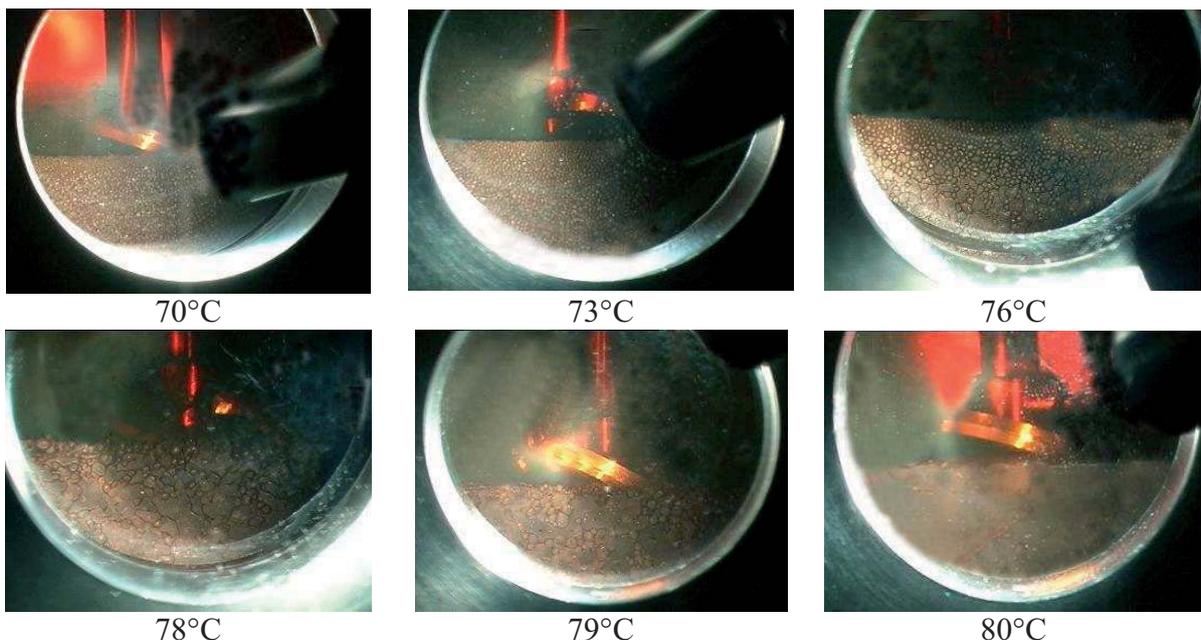


Abb. 6.03: Temperatureinfluss auf den Ölgehalt der Wasserphase bei der Härteöl-Emulsion 1 aus Abbildung 6.02 unter einem Propandruck von $p = 40$ bar

Die detaillierten Aufnahmen der unteren Phase in Abbildung 6.03 entstanden unter isobaren Bedingungen von 40 bar. Die Temperatur wurde stufenweise erhöht und das Phasenverhalten nach dem Mischungsvorgang mit dem Rührwerk und einer Wartezeit von ca. 3 Min. nach Ausschalten des Rührers photographisch dokumentiert. Bereits bei 70°C ist der hohe Wasseranteil zu erkennen, der allerdings von vielen Lamellen durchzogen und somit in kleine tropfenähnliche Kompartimente unterteilt ist. Die Aufnahmen erinnern an die Erscheinungsform von Schäumen bzw. Gelen. Nahezu proportional zur Temperatursteigerung verringert sich die Lamellenanzahl und es bilden sich Strukturen größerer zusammenhängender Wassereinschlüsse. Bei 80°C liegt die Wasserphase geschlossen und transparent unterhalb der propanreichen Ölphase vor.

Um einen Hinweis auf den in der wässrigen Phase verbliebenen Ölanteil zu erhalten, wurden zusätzlich quantitative Phasengleichgewichte nach der beschriebenen statisch - analytischen Methode bestimmt.

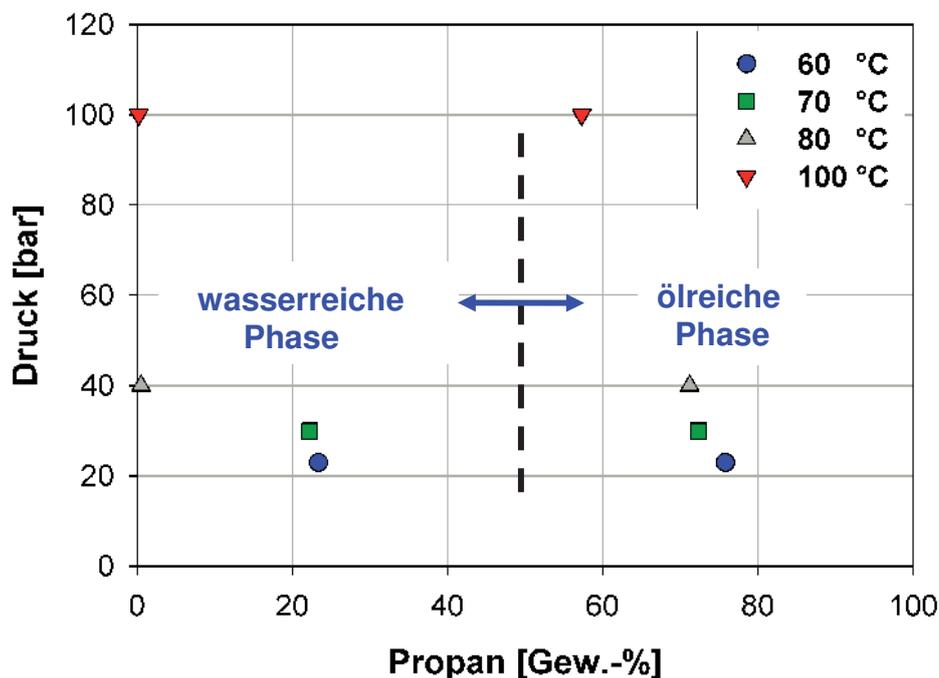


Abb. 6.04: Propangehalt der koexistierenden wasser- bzw. ölreichen Phasen des pseudo-quinternären Systems (Wasser, Öl, Tenside, Feststoffe, Propan) in Gegenwart verdichteten Propanns bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken



Probenahme bei:

T = 70 °C
p = 40 bar



Probenahme bei:

T = 80 °C
p = 40 bar

Proben (von links nach rechts): wasserreiche Phase; Ausgangs-Emulsion; ölreiche Phase

Abb. 6.05: Härteölemulsion - Ausgangsprodukt und jeweils Proben der wasser- und ölreichen Phase von Spaltversuchen unter verschiedenen Temperaturen (T = 70°C bzw. 80°C) und einem einheitlichen Systemdruck von p = 40 bar durch die Zugabe verdichteten Propanns

Die quantitativen Bestimmungen der Phasenzusammensetzungen erfolgten für alle Versuche unter gleicher Versuchsdurchführung und wurden nach identischen Zeitintervallen vorgenommen. Durch die Verwendung der gleichen Ausgangsemulsion und der gleichen Menge an Emulsionsvorlage sind Einflüsse durch variierende Propangehalte ausgeschlossen. Somit sind die unterschiedlichen Löslichkeiten von Propan in den koexistierenden Phasen eindeutig den Verfahrensparametern Temperatur bzw. Druck zuzuschreiben und obliegen nicht dem Emulsionscharakteristikum von thermodynamischen Ungleichgewichten und somit dem Systembestreben eines Zustandes nach maximaler Entropie bei minimalem Energiegehalt.

Zur Beschreibung der Wasserphasen-Zusammensetzung dient die linke Seite des Diagramms der Abbildung 6.04. Während bei $T = 60^{\circ}\text{C}$ und $T = 70^{\circ}\text{C}$ noch mehr als 22 Gew.-% Propan in der wasserreichen Phase gelöst sind, sinkt der Propananteil bei Temperaturen über 80°C auf unter 0,5 Gew.-%. Die gegenseitigen Löslichkeiten von Wasser und Propan sind gemäß den Abbildungen 7.02 und 7.03 sehr gering. Die Löslichkeit des kurzkettigen Alkans im Wasser scheint nur möglich durch vorhandenen Emulgator und Restölgehalt. Offenbar reicht für eine nahezu vollständige Phasenseparation die kurzzeitige Propanpräsenz aus, wenn das Temperaturniveau des Spaltprozesses (für diese Beispieldispersion $T \geq 80^{\circ}\text{C}$) entsprechend gewählt wurde. Propanlöslichkeiten von $< 0,5$ Gew.-% bedeuten eine ölarme Wasserphase.

Probenbilder der Abbildung 6.05 aus Versuchen auf unterschiedlichen Temperaturniveaus veranschaulichen qualitativ, dass sich auch bei niedrigeren Temperaturen wasserreiche Phasen gewinnen lassen. Die Wasserphase erscheint jedoch beispielsweise bei $T = 70^{\circ}\text{C}$ vergleichsweise zu Probennahmen bei $T \geq 80^{\circ}\text{C}$ trüber und führt eine aufschwimmende Ölschicht mit. Vermutlich verursachen die Lamellen bzw. Begrenzungen der Wasser-in-Öl-Tropfen die Mitnahme eines Restölgehaltes im Wasser. Die Spaltung dieser Härteöl - Emulsion in eine Wasser- und eine Ölphase konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die Emulsionsspaltung erscheint durch die Transparenz und geringe Propanlöslichkeit der Wasserphase vollständig bei Temperaturen oberhalb $T = 80^{\circ}\text{C}$ und in Gegenwart flüssigen bzw. überkritischen Propans.

Härteöl-Dispersion 2:

Mittels einer zweiten als Beispiel gewählten Härteöl - Emulsion wird ein Vergleich zwischen der Emulsionsspaltung einzig aufgrund thermischer Einwirkung und der Phasenseparierung durch die zusätzliche Zugabe verdichteter Gase angestellt. Beide Versuchsreihen wurden jeweils unter Sedimentationsbedingungen im Erdschwerefeld durchgeführt. Beide Experimente fanden unter isothermen Bedingungen bei $T = 80^{\circ}\text{C}$ statt. Dazu wurde die Hochdruck-sichtzelle auf 80°C vorgeheizt und die jeweils gleiche Menge Emulsion vorgelegt. Nach Verschliessen der Sichtzelle wurde das zeitliche Entmischungsverhalten aufgezeichnet.

Die Emulsionsspaltung aufgrund der Zuführung thermischer Energie ist ein zeitintensiver und meist unvollständiger Prozess. Bei der in Abbildung 6.06 dargestellten Emulsion bildet sich erst nach ca. 1 h eine Wasserphase am Sichtzellenboden aus. Eine kleine aufschwimmende Ölphase ist zu erkennen. Diese wird mit zunehmender Versuchsdauer größer. Die Änderung im Systemverhalten nach einer Versuchsdauer von mehr als 10 h ist marginal, selbst nach 25 h Versuchsdauer stellt sich keine vollständige Phasenseparierung ein.

Um einen Einfluss auf die Phasentrennung durch die Gegenwart verdichteten Gases ermitteln zu können, wird die Emulsion jeweils bei 80°C unter verschiedenen Systemdrücken betrachtet und ist in Abbildung 6.07 dargestellt.

Zum Vergleich ist in der ersten Zeile der zeitliche Entmischungsablauf bei 1 bar und 80°C dokumentiert. Die Phasenseparation gestaltet sich langsam und bis zum Versuchsabbruch unvollständig. Nach 3 h bildet sich lediglich eine dünne aufschwimmende Ölphase. Die mittlere Phase nimmt das größte Volumen ein, lässt aber keine Vermutung über dessen Zusammensetzung und Beschaffenheit zu.

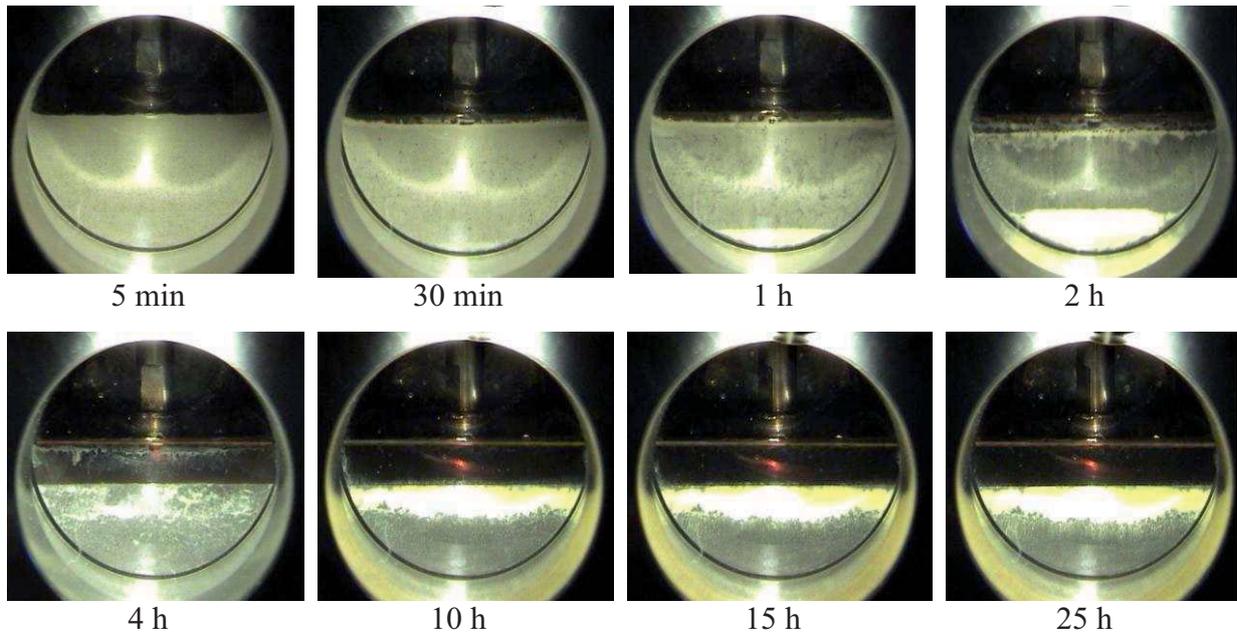
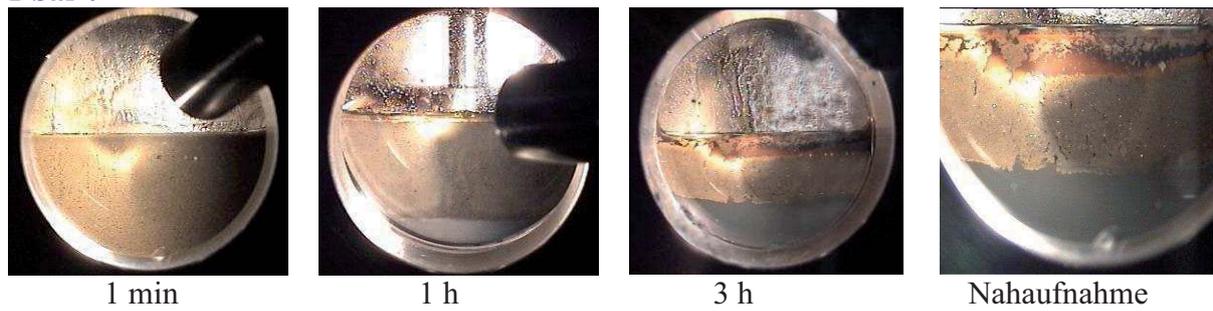
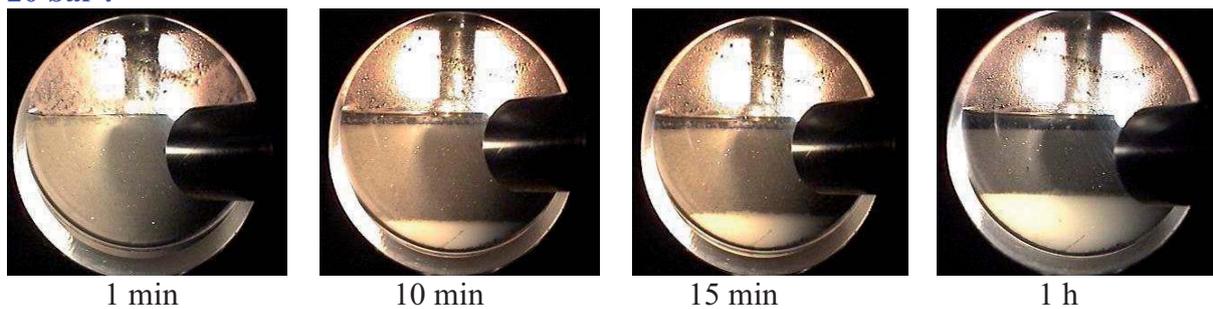


Abb. 6.06: Thermisches Entmischungsverhalten der Härteöl-Emulsion 2 bei $T = 80^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit der Zeit unter Atmosphärendruck

1 bar :



20 bar :



33 bar :

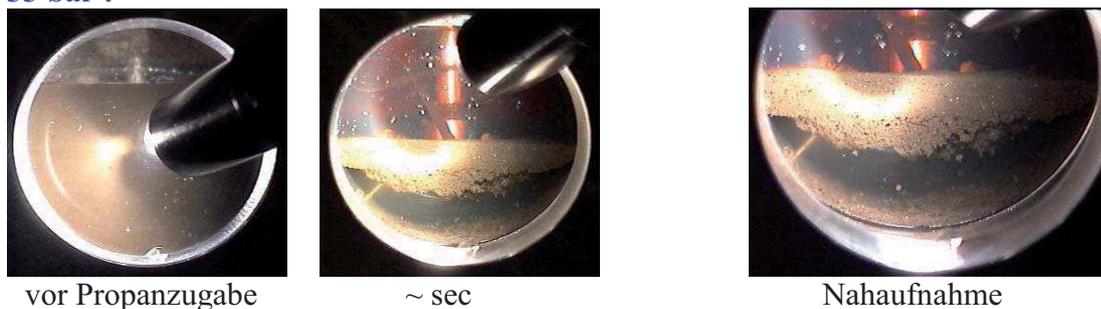


Abb. 6.07: Isothermes ($T = 80^{\circ}\text{C}$) Phasen- und zeitliches Entmischungsverhalten der Härteöl - Emulsion 2 bei Variation des Systemdruckes durch Propandosierung

Die Emulsion wird bei einem Systemdruck von 20 bar mit gasförmigem Propan beaufschlagt. Zu erkennen sind die sich langsam bildenden Öl- und Wasser-Mutterphasen, mittig eine mit der Zeit an Volumen abnehmende Phase, die einen hohen Zeitbedarf zur Entmischung vermuten lässt. Ein Vergleich der Aufnahmen nach jeweils 1 h Versuchsdauer unter 1 bar und 20 bar lässt mit steigendem Druck eine Beschleunigung der Phasenseparation erkennen.

Die Aufnahmen der letzten Zeile beschreiben das Phasenverhalten des emulgierten Stoffsystems in Gegenwart flüssigen Propans. Die Hochdrucksichtzelle ist vollständig mit einem flüssigen Fluidgemisch gefüllt und befindet sich mit 33 bar oberhalb des Dreiphasenbereichs. Nach einer Rührdauer von wenigen Sekunden gehen aus dem Vielstoffsystem zwei homogene Phasen hervor, die als Hauptkomponenten Öl bzw. Wasser enthalten. Auf der Phasengrenzfläche zwischen Öl und Wasser findet die Ablagerung enthaltener Fest- und Schmutzstoffe statt. Neben der Separierung reiner disperser Systeme mit Propan als pseudo-quaternäres System (Öl, Wasser, Tenside, Propan) gelingt überlagert auch die Sedimentation und Abscheidung von Feststoffkomponenten. Damit ist das Verfahren offenbar auch auf Vielkomponentendispersionen anwendbar. Nach Auskunft des Projektpartners haben analytische Untersuchungen ergeben, dass die verbleibenden Rest-Verunreinigungen an Öl in der Wasserphase und umgekehrt unterhalb von 100 ppm liegen.

Parameter:	T = 80°C;	p = 43 bar
Zusammensetzung	Gew.-% Propan	
ölreiche Phase	70,1	
wasserreiche Phase	0,53	



ölreiche Phase



wasserreiche Phase

Abb. 6.08: Löslichkeiten von Propan im zweiphasig aufgetrennten Pseudo-Quaternärsystem Härteöl-Emulsion 2 bei T = 80°C und p = 43 bar bzw. Aufnahmen der Spaltprodukte

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 24 verschiedene, aus der Industrie stammende, Dispersionen dem Spaltverfahren durch die Zugabe von Propan unterzogen. Einige davon sollen beispielhaft in den nächsten Abbildungen vorgestellt werden.

Eine weitere Gruppe der aufgearbeiteten Dispersionen umfasst die Ultrafiltrationsretentate.

6.1.2 Ultrafiltrationsretentate

Die Ultrafiltration ist eine Abtrennungstechnik makromolekularer Substanzen mit Durchmessern von 0,1 bis 0,01 μm . Mittels Differenzdrücken bis zu 10 bar über einer Spezialmembran werden Dispersionen und Suspensionen gefiltert. Die von der Membran zurückgehaltene und von dieser nicht weiter aufspaltbare Emulsionsfraktion wird als Retentat bezeichnet. Die an Partikeln abgereicherte Wasserphase passiert als Flotat die Membran, das disperse Retentat ist die Untersuchungssubstanz dieses Unterkapitels. Das Trennprinzip der Membrantechnik Ultrafiltration als traditionelles Emulsionsspaltverfahren ist in Kapitel 3.1.1 beschrieben.

Ultrafiltrationsretentat 1: Spülbäder der Automobilindustrie

Im ersten Beispiel dieser Kategorie wird die Erzielung einer Standzeitverlängerung von öl- und feststoffbeladenen Spülbädern der Automobilindustrie durch die Zugabe von Propan versucht. In Abhängigkeit der Qualität der Ölsplattphase wäre auch ein Einsatz der rückgewonnenen Kohlenwasserstoffe als Treibstoff oder eine energetische Nutzung denkbar.

80°C:

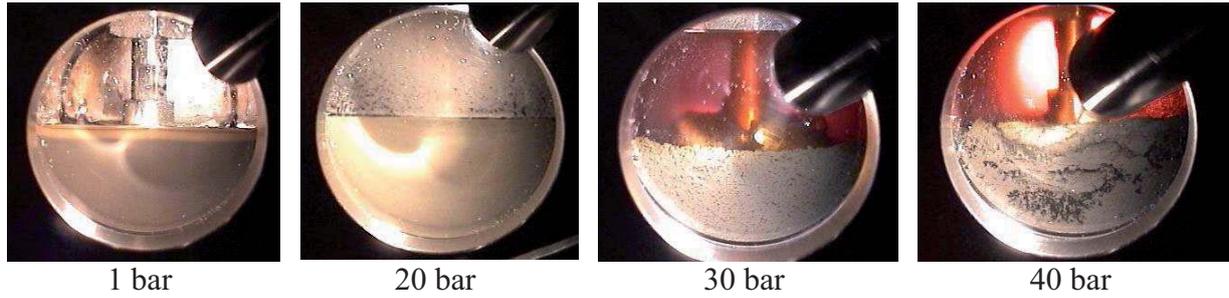


Abb. 6.09: Phasenverhalten eines Ultrafiltrationsretentats aus Spülbädern der Automobilindustrie in Gegenwart von Propan bei $T = 80^\circ\text{C}$ und unterschiedlichen Drücken bis $p = 40$ bar

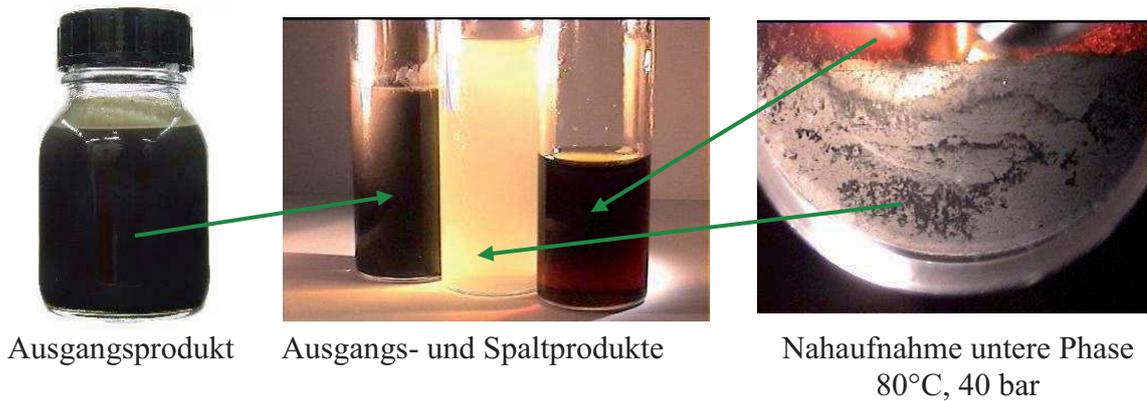


Abb. 6.10: Aufnahmen der Ausgangsemulsion Ultrafiltrationsretentat 1 „Spülbäder der Automobilindustrie“ sowie der beiden Spaltprodukte Wasser- und Ölphase aus Versuchen mit Spaltparametern von $T = 80^\circ\text{C}$ und $p = 40$ bar

Das Ultrafiltrationsretentat 1 besteht zu einem unbekanntem Anteil aus Öl, Wasser, grenzflächenaktiven Substanzen und Partikeln und ist auf der linken Seite der Abbildung 6.10 dargestellt. Die Emulsionsspaltung wurde auf einem Temperaturniveau von $T = 80^\circ\text{C}$ durchgeführt. Gemäß Abbildung 6.09 zeigt sich, dass eine Druckerhöhung auf 20 bar durch die Zugabe verdichteten Propan im pseudo-quintären System keine emulsionsdestabilisierende Wirkung hervorruft. Bei weiterer Drucksteigerung auf 30 bar wird das Dreiphasengebiet erreicht. Die Verfärbung der flüssigen Propanphase weist auf die Einlösung des Ölanteils hin. Mit flüssigem Lösungsmittel in Form kurzkettiger Alkane lassen sich offenbar die Ölkomponenten aus der Dispersion extrahieren. Bei 40 bar stellt sich bezüglich der flüssigen Anteile eine Zweiphasigkeit ein, der als dritte Phase die sedimentierten Feststoffe überlagert sind. Die obere, flüssige Phase besteht überwiegend aus Öl und Propan, die untere überwiegend aus Wasser. Es kann vermutet werden, dass neben dem bereits ermittelten Mindest-Temperaturniveau auch ein Mindest-Druckniveau für eine erfolgreiche Emulsionsspaltung existiert. Dabei ist nicht die mechanische Wirkung des Druckes, sondern die Löslichkeitseigenschaft von Propan entscheidend. Durch die Erfordernis flüssigen bzw. überkritischen Propan zur Emulsionsspaltung ist das einzustellende Druckniveau an die erforderliche Spalttemperatur thermodynamisch gekoppelt.

Die Spaltparameter von $T = 80^\circ\text{C}$ und $p = 40$ bar ergeben das in Abbildung 6.10 mittig präsentierte Spaltergebnis einer nahezu vollständigen Phasenseparation. Das Retentatvolumen der Ultrafiltration lässt sich somit im Abfallaufkommen weiter reduzieren. Die Ölsplattphase könnte bei ausreichender Qualität als wiedergewonnener Wertstoff standzeitverlängernd erneut den Prozessen der Automobilindustrie zugeführt werden. Qualitativ minderwertiges Öl könnte eventuell zur Bereitstellung von Prozesswärme verwendet werden, niedrige Ölkonzentrationen im Wasser ermöglichen dessen Einleitung in die öffentliche Kanalisation.

Ultrafiltrationsretentat 2: Feststoffbeladene ölige Prozesswässer der Metallbearbeitung

80°C:

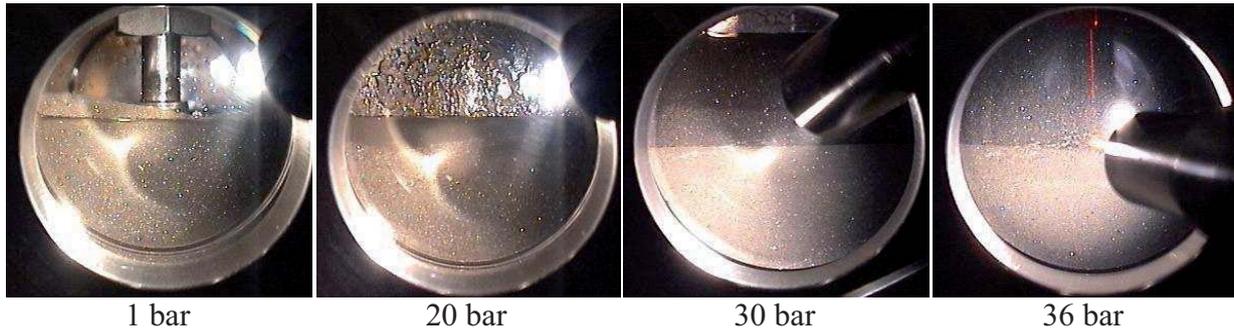


Abb. 6.11: Phasenverhalten des Ultrafiltrationsretentats „Schneidölemulsion“ in Gegenwart von Propan bei $T = 80^\circ\text{C}$ und unterschiedlichen Drücken bis 36 bar

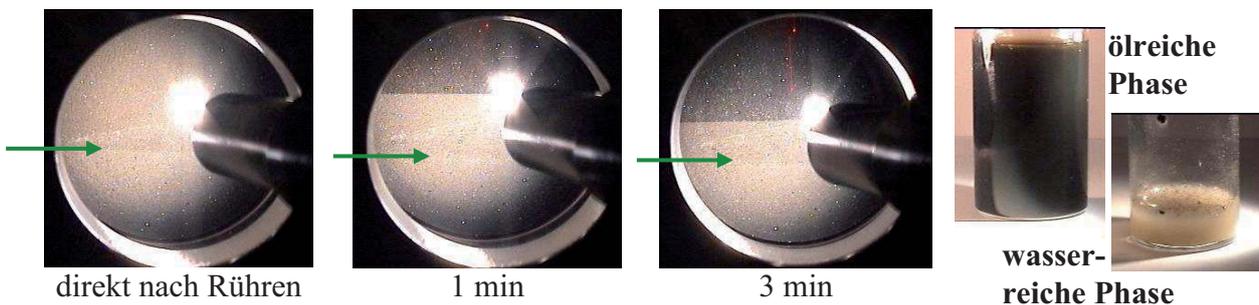


Abb. 6.12: Der Phasenseparierung überlagerte Sedimentation fester Partikelfractionen aus Schneidprozessen der metallbearbeitenden Industrie ($T = 80^\circ\text{C}$, $p = 36$ bar)

Im zweiten Beispiel der Kategorie „Ultrafiltrationsretentate“ wird die Reinigung und Wiederaufbereitung gebrauchter Prozessmedien (z.B. Schneidöle, Waschmedien) untersucht. Die verwendeten Parameter zur Spaltung des Öl-/Wassergemisches von $T = 80^\circ\text{C}$ und $p = 40$ bar wurden beibehalten und führten auch bei diesem Beispiel von industriellen Gebrauchtemulsionen zu einer erfolgreichen Spaltung. Gemäß Abbildung 6.11 ist die extractive Rückgewinnung der Kohlenwasserstoffe erst mit flüssigem Propan erzielbar. Aufnahmen der entnommenen Proben sind in Abbildung 6.12 präsentiert. Die ölreiche Phase wurde im Kopfbereich der Sichtzelle entnommen, die Wasserphase entsprechend am Sichtzellenboden. Die Separation der Dispersion mit flüssigem Propan geschieht innerhalb weniger Sekunden nach Ausschalten des Rührers. Die Besonderheit dieses Systems liegt in der feinen Partikelfraktion. Durch die Absenkung der Dichte und der Viskosität der Ölphase durch die Gegenwart verdichteten Propans wird die Sedimentation der Feststoffpartikel begünstigt. Abbildung 6.12 zeigt, dass der Vorgang der Sedimentation durchaus mehrere Minuten andauern kann. Unmittelbar nach dem Rühren ist jedoch die Separation in Öl- und Wasserphase abgeschlossen. Die grünen Pfeile zeigen auf den Phasenspiegel des Wassers, der sich unmittelbar nach dem Ausschalten des Rührwerks ausbildet. Zeitlich versetzt erfolgt die Sedimentation der feinen Partikel. Unter Atmosphärenbedingungen konnte über Monate hinweg keine sich absetzende Partikelphase am Boden des Lagergefäßes festgestellt werden.

6.1.3 Korrosionsschutz- und Entfettungsdispersionen

Industriemulsion I: „Korrosionsschutz-Emulsion“

Die Behandlung von Metallteilen mit einer Korrosionsschutz-Emulsion soll Korrosion verzögern bzw. verhindern. Die wasserlöslichen Emulsionen werden vor der nächsten Weiterbearbeitung der Metallstücke abgespült und sind Untersuchungsgegenstand dieses Unterkapitels. Die Versuchstemperatur zur Emulsionsspaltung mit Propan wird mit $T = 80^\circ\text{C}$ gewählt.

Die in diesem Unterkapitel beschriebene Dispersion zeigt bereits in Gegenwart gasförmigen Propan bei 15 bar erste Entmischungserscheinungen in Form einer aufschwimmenden Ölphase. Die Löslichkeit des Propan im Öl führt zu einem ansteigenden Phasenspiegel. Bei 40 bar liegt das Emulsionssystem phasensepariert mit minimaler Grenzfläche vor.

80°C:

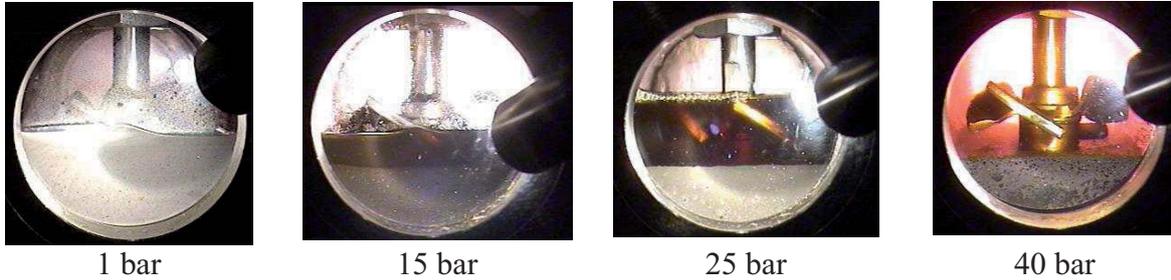


Abb. 6.13: Phasenverhalten einer industriellen Korrosionsschutz-Emulsion bei $T = 80^\circ\text{C}$ und in Gegenwart von Propan bei unterschiedlichen Drücken bis $p = 40\text{ bar}$

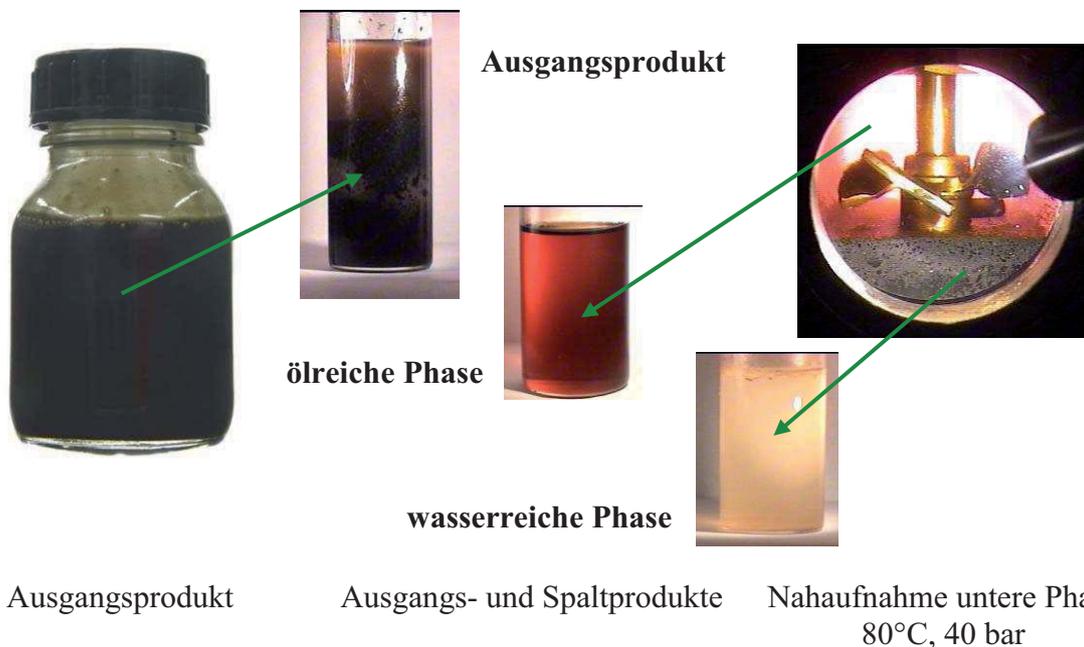


Abb. 6.14: Aufnahmen des Ausgangsproduktes sowie der beiden Spaltprodukte Öl- und Wasserphase, Spaltparameter: $T = 80^\circ\text{C}$, $p = 40\text{ bar}$

Die Bestimmung der Propanlöslichkeiten in den beiden Spaltphasen lässt aufgrund des geringen gelösten Gasanteils die Vermutung einer nahezu ölfreien Wasserphase zu. In Tabelle 6.01 sind die Anteile verdichteten Propan in den beiden Phasen bei $T = 80^\circ\text{C}$ und $p = 40\text{ bar}$ aufgeführt.

Phase	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Anteil Propan [Gew.-%]
obere	40	80	75,2
untere	40	80	0,06

Tab. 6.01: Propanlöslichkeiten in den öl- und wasserreichen Spaltphasen des Multikomponenten-Stoffsystems Korrosionsschutz-Emulsion / Propan bei $T = 80^\circ\text{C}$ und $p = 40\text{ bar}$

Hinsichtlich der Entsorgung der Wasserphase bzw. der Aufbereitung der rückgewonnenen Ölfraktion stellt sich die Frage über den Verbleib der Emulgatoren. Das Tensidverhalten und der Verbleib der grenzflächenaktiven Substanzen unter Spaltparameterbedingungen werden in den Kapiteln 7 und 8 genauer untersucht.

Industriemulsion II: „Wässrige, ölhaltige Entfettungsdispersion“:

Unter gleichen Spaltbedingungen ($T = 80\text{ °C}$ und $p = 40\text{ bar}$) wurde auch diese Beispiemulsion dem Emulsionsspaltverfahren mit verdichtetem Propan unterzogen. In Abbildung 6.15 sind der Ausgangsdispersion die wasser- bzw. ölreichen Spaltprodukte gegenübergestellt.

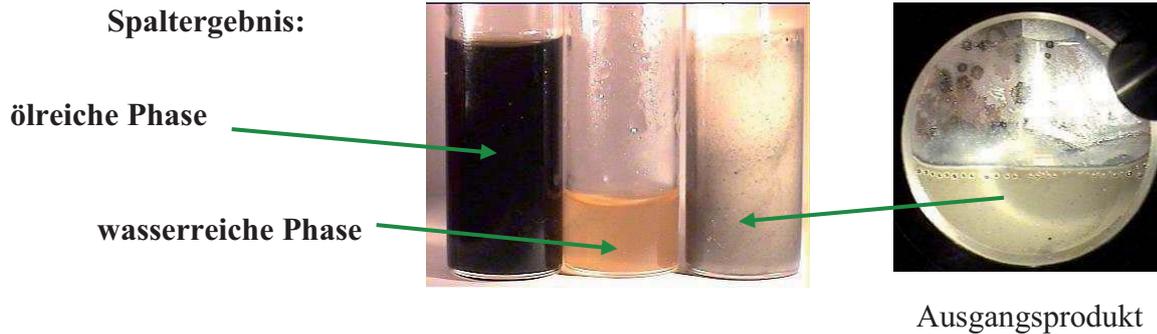


Abb. 6.15: Aufnahmen der industriellen Entfettungemulsion sowie der beiden Spaltprodukte Wasser und Öl

80°C:

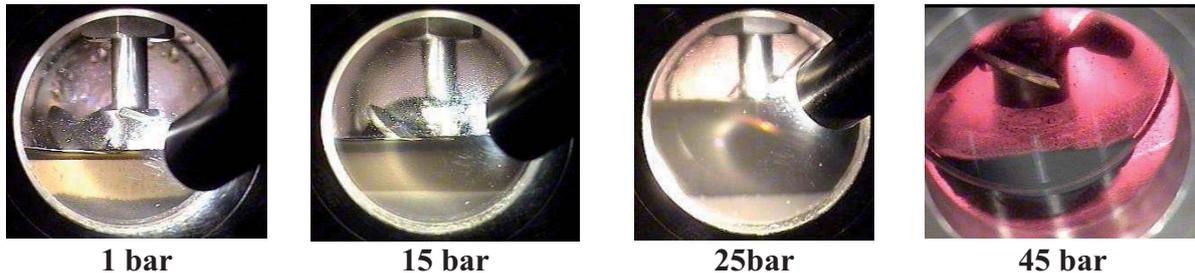


Abb. 6.16: Phasenverhalten einer Beispiemulsion aus industriellen Entfettungsprozessen unter $T = 80\text{ °C}$ in Gegenwart von Propan bei unterschiedlichen Drücken bis $p = 45\text{ bar}$

Die empirisch bestimmten Propanlöslichkeiten nach der statisch-analytischen Methode rechtfertigen die Annahme einer nahezu reinen, ölfreien Wasserphase.

Phase	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Anteil Propan [Gew.-%]
obere	40	80	67,2
untere	40	80	0,16

Tab. 6.02: Propanlöslichkeiten in den öl- und wasserreichen Spaltphasen des Multikomponenten-Stoffsystems Entfettungs-Emulsion / Propan bei $T = 80\text{ °C}$ und $p = 40\text{ bar}$

Die Besonderheit in diesem Beispiel liegt in dem Auftreten einer mittleren Phase, das an einigen weiteren Emulsionssystemen beobachtet werden konnte. Isotherm bei 80 °C und in Gegenwart gasförmigen Propan bilden sich eine Öl- und Wasserphase, die sich eindeutig von einer mittleren Phase unterscheiden lassen. Dabei spricht die Färbung der mittleren Phase für das weitere Vorliegen einer Emulsion, begrenzt von einer aufschwimmenden Ölphase und im

Gleichgewicht befindend mit einer unteren, wasserreichen Phase. Somit kann von einem Dreiphasengebiet aus Öl-/Emulsions- und Wasserphase ausgegangen werden. Die beiden entmischten Phasen werden in dieser Arbeit als Exzess-Öl- bzw. Exzess-Wasser-Phase bezeichnet, die im Gleichgewicht mit der noch ungespaltenen dritten Phase stehen. Erst die Zugabe weiteren Propanes überführt das Multikomponentensystem in den Zweiphasenzustand, der mit der rechten Aufnahme in Abbildung 6.16 dokumentiert ist. Die Spaltprodukte sind in voriger Abbildung 6.15 dargestellt.

Offenbar führt bereits die Temperatur von $T = 80^{\circ}\text{C}$ unter Umgebungsdruckbedingungen das System in einen destabilisierten Zustand, unter dem sich eine Exzess-Öl- und eine Exzess-Wasser-Phase abspalten können. Die mittlere dispergierte Phase befindet sich mit diesen im Gleichgewicht. Jedoch reicht offenbar die alleinige Zuführung thermischer Energie zur vollständigen Dispersionsspaltung nicht aus. Es stellt sich daher die Frage, ob diese thermische Destabilisierung Voraussetzung für eine vollständige Phasenseparierung in Gegenwart verdichteten Propanes ist. Außerdem bleibt zu klären, ob diese temperaturbedingte Dreiphasigkeit stets auftritt und das disperse System auf den spaltenden Effekt vom Extraktionsmittel Propan vorbereitet oder erst ermöglicht. Es sollte geklärt werden, was das disperse Stoffsystem trotz der Temperaturerhöhung an einer vollständigen Separation hindert. Der dichte- und viskositätsabsenkende Effekt der Temperaturerhöhung wirkt sich doch ebenfalls auch auf die mittlere Phase aus. Dies wird in Kapitel 8 detailliert betrachtet.

6.1.4 K Kühlschmieremulsionen

Als Beispiel für handelsüblich verwendete Kühlschmieremulsionen (KSE) wurde wasserverdünntes Kühlschmierkonzentrat Sarol 350[®] der Fa. Aral dem Spaltverfahren unterzogen. Die Zusammensetzung des Konzentrates ist Kapitel 5.1.8 zu entnehmen. Das Konzentrat wird für den Einsatz in Zerspanungs- oder Umformprozessen mit Wasser verdünnt. Durch den hohen Gehalt an Emulgatoren, Inhibitoren und Stabilisatoren bildet die Zugabe von Wasser ohne mechanischen Energieeintrag stabile disperse Systeme. Die in metallver- bzw. -bearbeitenden Betrieben üblicherweise eingestellten Verdünnungsverhältnisse von KSS : Wasser von ca. 1 : 20 bringen Ö / W-Emulsionen hervor. In Abbildung 6.01 sind sowohl das Ausgangskonzentrat des Kühlschmierstoffes (KSS) sowie eine mit Wasser im oben angegebenen Verdünnungsverhältnis gemischte, gebrauchsfähige Kühlschmieremulsion dargestellt.

Disperse Kühlschmiergemische dienen der Reduzierung der Reib- und Umformenergie, der Wärmeabfuhr sowie dem Fortspülen der entstehenden Späne von der Bearbeitungsstelle. Die Systeme sind anfällig gegen Verkeimung und Zersetzung. Eingebrachte Verunreinigungen, wie Metallabrieb und Fremdflüssigkeiten (Hydrauliköl, Schmieröl, Kaltreiniger) beschleunigen den Alterungsprozess und erfordern den Austausch der Bohr-Hilfsstoffe oder deren Aufbereitung.

Der Alterungsprozess beschreibt hauptsächlich den Abbau der Emulgatoren, die Säurebildung, Verfärbung und führt vereinzelt zu Hautirritationen bei der Handhabung. Neben den Fremdflüssigkeiten sind in gebrauchten Produkten Oxidations- und Abbauprodukte, Russpartikel, Schleifmittel und feste Sedimente zu erwarten. Unter den alterungsbedingten Störstoffen sind sowohl korrosive Bestandteile als auch Stoffe enthalten, die die Gebrauchsfähigkeit der KSE durch klebrige Ablagerungen erheblich einschränken.

Zur Gewährleistung der Gebrauchsfähigkeit und Verlängerung der Einsatzzeit sind die eingetragenen Feststoffe und das Fremdöl abzutrennen oder die Emulsion gesamt in wasser- und ölleiche Phasen zur Entsorgung zu separieren.

Zunächst wurde das Phasenverhalten der wasserverdünnten Emulsion in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Nachfolgende Spaltversuche finden unter Atmosphärendruck bei verschiedenen Temperaturen statt.

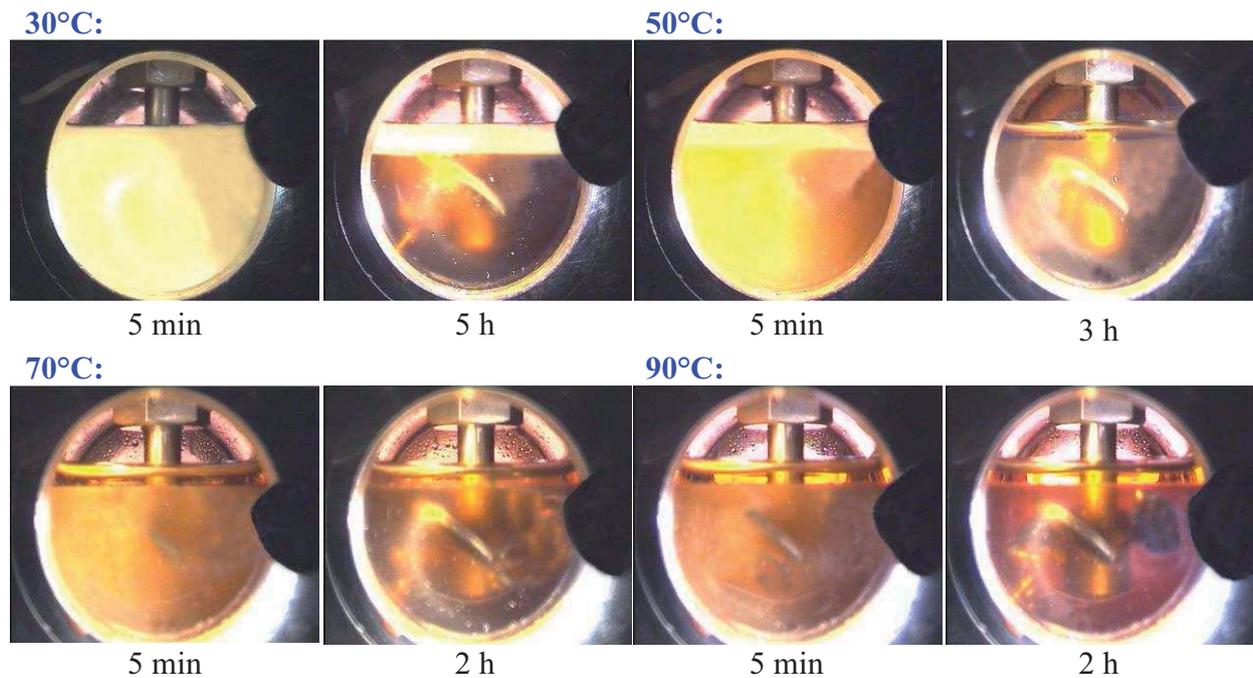


Abb. 6.17: Temperaturinduziertes Entmischungsverhalten einer wasserverdünnten Kühlschmier-Emulsion aus dem Konzentrat Sarol 350[®] im Verhältnis Sarol 350[®] : Wasser zu 1 : 20 unter Atmosphärendruck

Mit steigendem Temperaturniveau nimmt der Entmischungsgrad der Kühlschmieremulsion zu. Nach Wartezeiten im Bereich einiger Stunden bei entsprechender Temperatur lässt sich eine aufschwimmende Phase erkennen, die mit zunehmender Temperatur größer und weniger trüb erscheint. Durch die unbekannte Zusammensetzung lassen sich keine Aussagen über die Vollständigkeit der Entmischung treffen.

Um die Entmischungskinetik zu steigern wurden die Versuche in Gegenwart verdichteten Propans durchgeführt. Nachfolgende Abbildungen geben das Phasenverhalten bei 40°C und 80°C wieder. Interessanterweise schäumt das Stoffsystem unter diesen beiden Temperaturen bei Zugabe gasförmigen Propans, in Gegenwart flüssigen Propans geht das Multikomponentensystem in eine viskose, gelartige homogene Masse über, die Phasenseparierung schlug fehl. Die Aufnahmen in den Abbildungen 6.18 und 6.19 entstanden jeweils 1 Stunde nach Propandosierung und abgeschaltetem Rührwerk.

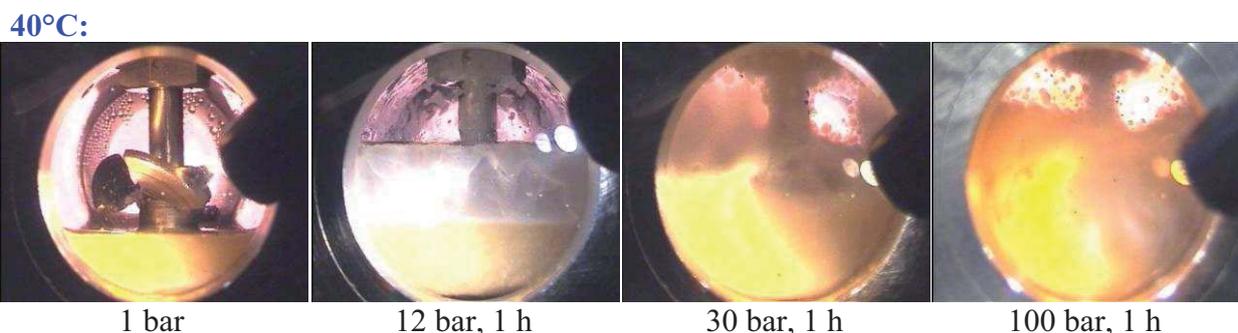


Abb. 6.18: Phasenverhalten des zu gleichen Anteilen wasserverdünnten Multikomponentensystems Sarol 350[®] / Wasser / Propan bei $T = 40^\circ\text{C}$ unter verschiedenen Drücken bis $p = 100$ bar

80°C:

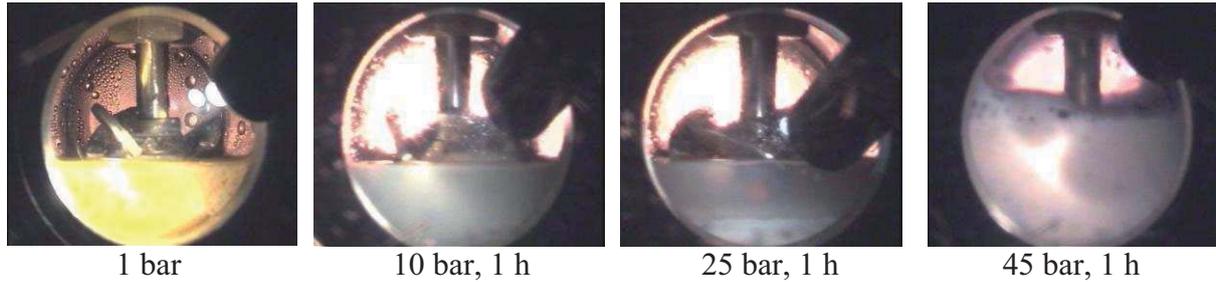


Abb. 6.19: Phasenverhalten des zu gleichen Anteilen wasserverdünnten Multikomponentensystems Sarol 350® / Wasser / Propan bei T = 80°C unter verschiedenen Drücken bis p = 45 bar

Phase	Sarol 350/Wasser [%]	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Anteil Propan [Gew.-%]
obere	50 / 50	70	80	91,3
untere	50 / 50	70	80	8,1

Tab. 6.03: Propanlöslichkeiten in den öl- und wasserreichen Spaltphasen des Stoffsystems Kühlschmieremulsion (Sarol 350® und Wasser) / Propan bei T = 80°C und p = 70 bar

Die Gegenwart flüssigen Propan überführt die Dispersion in eine schaumartige Masse. Durch den hohen einstellbaren Verdünnungsgrad mit Wasser ist vermutlich der überwiegende Anteil der enthaltenen grenzflächenaktiven Substanzen hydrophil, es werden somit Ö/W-Emulsionen ausgebildet. Auf diesen Temperaturniveaus (T = 40°C bzw. 80°C) scheint Propan eher stabilisierend zu wirken, denn die leichte, thermisch erwirkte Entmischung, gemäß Abbildung 6.17, ist in Gegenwart von Propan auf gleichem Temperaturniveau nicht mehr erzielbar. Bei einer Temperatursteigerung auf 120°C tritt bei Propanzugabe keine Schaumbildung auf. In nachfolgender Abbildung lässt sich die Phasenseparierung erkennen.

120°C:

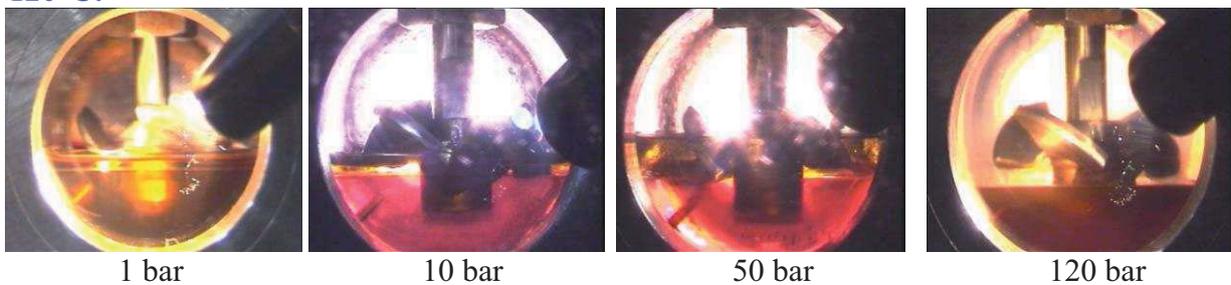


Abb. 6.20: Phasenverhalten des zu gleichen Anteilen wasserverdünnten Multikomponentensystems Sarol 350® / Wasser / Propan bei 120°C unter verschiedenen Drücken bis 120 bar

Phase	Sarol 350/Wasser [%]	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Anteil Propan [Gew.-%]
obere	50 / 50	120	120	78,7
untere	50 / 50	120	120	4,5

Tab. 6.04: Propanlöslichkeiten in den öl- und wasserreichen Spaltphasen des Stoffsystems Kühlschmieremulsion (Sarol 350® und Wasser) / Propan bei T = 120°C und p = 120 bar

Durch die Zugabe von Propan wurde unter isothermen Bedingungen bei T = 120°C der Druck im System bis auf 120 bar gesteigert. Der sinkende untere Phasenspiegel lässt eine zunehmende extractive Wirkung des Lösungsmittels auf lipophile Komponenten vermuten.

Die mittlere Phase gewinnt, vermutlich durch die Löslichkeit mit Propan, an Volumen, so dass es sich hierbei wahrscheinlich um den Mineralölanteil der KSE handelt. Bei 120 bar stellt sich eine Zweiphasigkeit ein, dabei ist der lipophile Substanzanteil mit Propan homogen mischbar. Der Vergleich der ermittelten Propanlöslichkeiten in beiden Spaltphasen der Tabellen 6.03 und 6.04 rechtfertigt die Vermutung, dass die mit höheren Temperaturen in die propanreiche Phase übergehenden lipophilen Komponenten sowohl für die abnehmende Propanlöslichkeit in der Wasserphase als auch die zunehmende Beladung der Extraktionsmittelphase mit zunehmender Temperatur verantwortlich sein dürften.

Offenbar existiert eine Grenztemperatur, von der an das System bei Zugabe von Propan nicht mehr in eine schaumige homogene Phase übergeht. Erst oberhalb dieses energetischen Niveaus ist das Stoffsystem für eine Spaltung durch verdichtete Gase zugänglich. Der Betriebsparameter Druck ergibt sich thermodynamisch gekoppelt durch die Forderung nach flüssigem bzw. überkritischem Propan. Solange sich die Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur befindet, muss zur Spaltung der Druck oberhalb des Dampfdruckes gewählt werden. Liegt hingegen die erforderliche Spalttemperatur oberhalb der kritischen Temperatur, so muss der Systemdruck oberhalb des kritischen Druckes eingestellt werden. Die Aufspaltung in eine wasser- und ölreiche Phase erfolgt sowohl mit flüssigem als auch überkritischem Propan erheblich schneller im Vergleich zur Entmischung einzig aufgrund thermischer Belastung unter Atmosphärendruck.

Zusammenfassend konnte im ersten Teil dieses Kapitels gezeigt werden, dass die Spaltung verschiedener industrieller Abfall- bzw. Gebraucht - Emulsionen möglich ist und durch die Gegenwart verdichteten Propans kinetisch erheblich beschleunigt werden kann. Es wurden beispielhaft einige Emulsionen vorgestellt, die sich im Entmischungsverhalten unterscheiden und in der Zusammensetzung variieren. Trotzdem war das neuartige Spaltverfahren auf alle 24 getesteten Emulsionen erfolgreich anwendbar. Erstaunlicherweise gelangen die Emulsionsspaltungen in einem engen Parameterbereich. Die industriellen Dispersionen lassen sich bei $T = 80^{\circ}\text{C}$ und $p = 40$ bar phasenseparieren.

Aus den Untersuchungen ergeben sich einige Fragen, die in Kapitel 7 und 8 näher betrachtet werden. Offenbar existiert eine Grenztemperatur, ab der lamellenartige, tropfenähnliche Kompartimentabgrenzungen aufbrechen und reine homogene Phasen hervorgebracht werden können. Interessant wäre die Klärung der Frage über den Verbleib der grenzflächenaktiven Stoffe bei derartiger Grenzflächenverkleinerung unter Spaltbedingungen.

Zu erforschen ist auch der Spaltmechanismus. So ist bislang unklar, ob die schnelle Phasentrennung einzig auf die durch Diffusion von Propan in die Öltropfen erwirkte Dichte- und Viskositätsabsenkung rückführbar ist. Offenbar kann oberhalb einer bestimmten Temperatur durch die Zugabe von Propan die Wirkung der grenzflächenaktiven Substanzen zumindest soweit aufgehoben werden, dass eine irreversible Koaleszenz disperser Tropfen ermöglicht wird. Die Bildung von Schaum ist ein weiteres beobachtetes Phänomen, dass zur Aufklärung des Spaltmechanismus zu erforschen sinnvoll scheint. Der Aufbau schaumiger Lamellen durch die bloße Zugabe von Propan deutet auf die Gegenwart und Wirkung grenzflächenaktiver Substanzen hin. Deren Verhalten und Konzentrierung sowohl auf der Grenzfläche als auch in den beiden Volumenphasen Öl bzw. Wasser während des Spaltvorganges ist bislang ungeklärt.

Schwierig allerdings sind Aussagen an Systemen zu treffen, deren Bestandteile und Zusammensetzung nicht bekannt sind. Die Idee ist der Einsatz selbst angefertigter disperser Systeme, die sich somit beschreiben lassen und die sich in den Komponenten, der Tropfenverteilung und dem Tensidgehalt variieren lassen. Die Verwendung unterschiedlicher Emulgatoren in verschiedenen Emulsionstypen (Ö/W bzw. W/Ö) soll deren Einfluß und Verhalten während des Spaltprozesses klären. Die theoretischen Spaltmechanismen und Systemvoraussetzungen werden in Kapitel 6.5 gruppiert und daraus Untersuchungsstrategien festgelegt.

6.2 Natürliche Emulsionssysteme: Lebensmitteldispersionen

Als repräsentative natürliche Beispielmulsionen der Lebensmitteltechnologie wurden Vollmilch, Schlagsahne und Butter auf Spaltbarkeit untersucht. Die ausgewählten Produkte unterscheiden sich in ihren Fett- und Wasseranteilen und im Emulsionstyp. Die grenzflächenaktiven Substanzen entsprechen jeweils den Bestandteilen der Milch.

6.2.1 Vollmilch mit 3,5% Fettanteil

Die Ö-/W-Dispersion Vollmilch mit einem Fettanteil von ca. 3,5 % wurde unter $T = 25^{\circ}\text{C}$ bzw. 80°C mit Propan beaufschlagt. Beide energetischen Niveaus führen nahezu druckunabhängig in Gegenwart flüssigen oder überkritischen Propanes zu einer homogenen stabilen Schaumphase, die beständig eine Phasenseparierung bzw. Fettextraktion unterbindet.

25°C:



80°C:

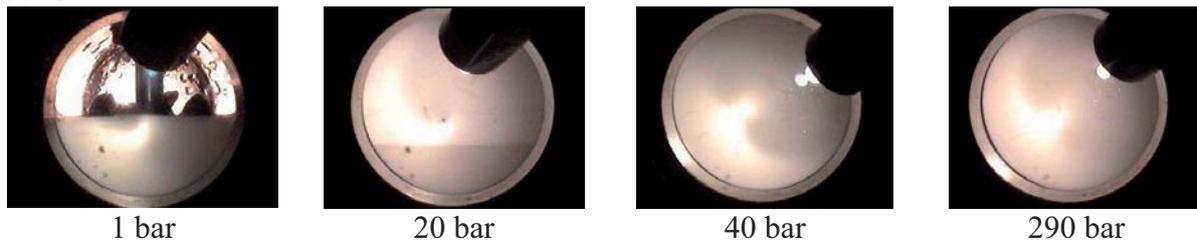


Abb. 6.21: Spaltversuche einer natürlichen Lebensmittel-Emulsion am Beispiel von Vollmilch (3,5 % Fett) bei verschiedenen Temperaturen ($T = 25^{\circ}\text{C}$ bzw. 80°C) in Gegenwart verdichteten Propanes bei unterschiedlichen Drücken bis 290 bar

Bei 25°C tritt die beständige Schaumphase ab 15 bar auf, bei 80°C wurde die beständige homogene Phase ab 33 bar beobachtet. Auf beiden Temperaturniveaus wurde isotherm der Druck durch Propanzugabe auf 290 bar gesteigert, das Phasenverhalten blieb unverändert. Vollmilch scheint im untersuchten Temperaturbereich zwischen 25°C und 80°C nicht in eine wasser- und fettreiche Phase separierbar zu sein. Bestätigt wird der nicht erfolgreiche Separierungsversuch durch das gemessene quantitative Phasengleichgewicht bei $T = 80^{\circ}\text{C}$ und $p = 30$ bar.

Phase	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Anteil Propan [Gew.-%]
obere	30	80	64,1
untere	30	80	59,0

Tab. 6.05: Propanlöslichkeiten in den beiden Phasen des Pseudoquaternär-Stoffsystems Vollmilch / Propan bei $T = 80^{\circ}\text{C}$ und $p = 30$ bar

Die gute Propanlöslichkeit in der unteren Phase lässt vermuten, dass keine Spaltung der Lebensmittel-Emulsion Vollmilch in eine wasserreiche Phase stattgefunden hat. Durch die ähnliche Zusammensetzung der Phasen liegt eine fast gleiche Propanlöslichkeit vor und das System steht bei weiterer Propanzugabe unmittelbar vor der Schaumbildung, in der sich eine einheitliche Zusammensetzung einstellen wird.

6.2.2 Schlagsahne mit 30% Fettanteil

Der 30 %-ige Fettanteil der Schlagsahne ist von der Wasserphase in Gegenwart verdichteten Propan's separierbar. Dazu wurde das Phasenverhalten auf drei verschiedenen Temperaturniveaus ($T = 40^\circ\text{C}$, 60°C bzw. 80°C) betrachtet, zwei davon sind in Abbildung 6.22 dargestellt. Die Zusammensetzungen der separierten Phasen sind entsprechend der eingestellten thermodynamischen Parameter Temperatur T und Druck p der Tabelle 6.06 zu entnehmen.

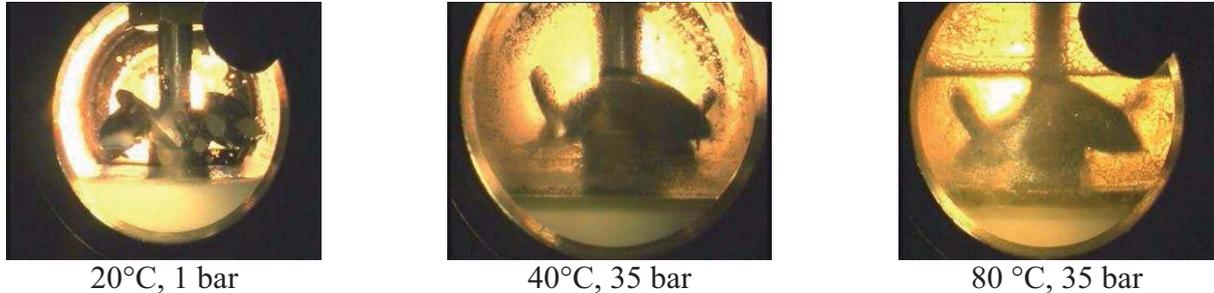


Abb. 6.22: Spaltversuche einer natürlichen Lebensmittel-Emulsion am Beispiel von Schlagsahne (30 % Fett) bei verschiedenen Temperaturen ($T = 40^\circ\text{C}$ bzw. 80°C) in Gegenwart verdichteten Propan's bei $p = 35$ bar

Phase \ Parameter	obere [Gew.-% Propan]	mittlere [Gew.-% Propan]	untere [Gew.-% Propan]
80 °C, 35 bar	97,6	59,5	0,6
60 °C, 23 bar	99,2	47,4	0,33
40 °C, 12 bar	99,2	65,4	0,31

Tab. 6.06: Propanlöslichkeiten in den Spaltphasen des Pseudoquaternär-Stoffsystems Schlagsahne / Propan bei $T = 40^\circ\text{C}$, 60°C bzw. 80°C und $p = 12$, 23 bzw. 35 bar

Es konnte gezeigt werden, dass die Spaltung von Schlagsahne generell möglich ist und unter niedrigerem Energieeinsatz als die in Kapitel 6.1 beschriebenen industriellen Abfallgemische. Die Auftrennung der Öl/Wasser-Emulsion Schlagsahne wurde über die Propanlöslichkeiten in den separierten Phasen quantitativ in Tab. 6.06 erfasst. Die Einlösung der Fettkomponenten in gasförmiges Propan (obere Phase) ist erwartungsgemäß gering. Die mittleren flüssigen Propanphasen weisen hingegen eine höhere Fettbeladung auf. Die geringe Propaneinlösung in der unteren Phase deutet auf eine wasserreiche Phase mit geringem Anteil beinhaltenen Fremdstoffe hin, die eine Propaneinlösung vermitteln würden. Dabei findet die Phasenseparierung bereits bei niedrigeren als den in Abbildung 6.22 angegebenen Drücken statt. Als Beispiel ist nachfolgend isotherm bei $T = 40^\circ\text{C}$ die Auswirkung der Druckerhöhung auf das Phasenverhalten des Sahne/Propan-Stoffsystems dokumentiert. Sobald der Dampfdruck von Propan bei $T = 40^\circ\text{C}$ (~ 12 bar) eingestellt ist, lässt sich das System phasenseparieren.

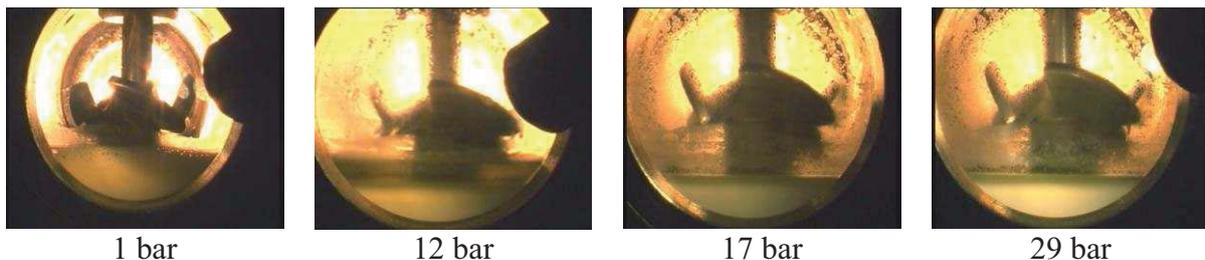


Abb. 6.23: Spaltversuche einer natürlichen Lebensmittel-Emulsion am Beispiel von Schlagsahne (30 % Fett) unter isothermen Bedingungen von $T = 40^\circ\text{C}$ in Gegenwart verdichteten Propan's bei unterschiedlichen Drücken bis $p = 29$ bar

6.2.3 Butter mit 84% Fettanteil

Butter ist unter den untersuchten Lebensmittlemulsionen das disperse System mit dem höchsten Fettgehalt von ca. 84 Gew.-%. Aufgrund des überwiegenden Fettanteils handelt es sich um eine W-/ Ö- Emulsion. Bereits bei 40°C konnte in Gegenwart von Propan Wasser von Fett abgetrennt und der Fettanteil extraktiv in die flüssige Prophanphase überführt werden.

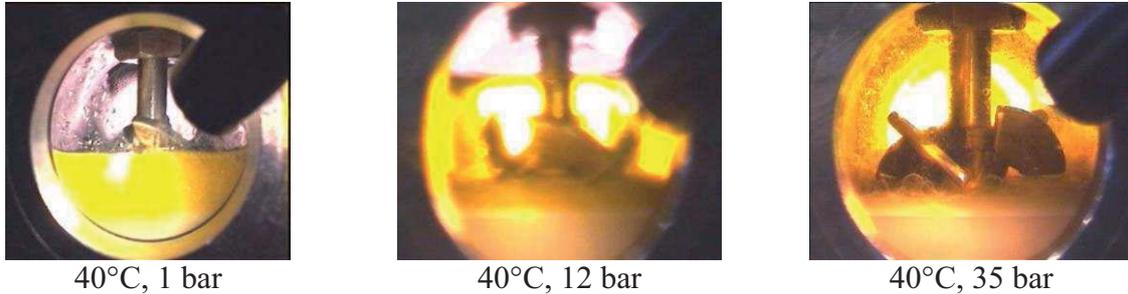


Abb. 6.24: Spaltversuche einer natürlichen Lebensmittel-Emulsion am Beispiel von Butter (84 % Fett) unter isothermen Bedingungen von T = 40°C in Gegenwart verdichteten Propans bei unterschiedlichen Drücken bis p = 35 bar

Phase / T = 40°C, p = 35 bar	Propangehalt [Gew.-%]
obere, fettreiche	75,6
untere, wasserreiche	0,26

Tab. 6.07: Propanlöslichkeiten in den beiden Spaltphasen des Pseudoquaternär-Stoffsystems Butter / Propan bei T = 40°C und p = 35 bar

Die Fettbeladung der propanreichen Phase bietet die Möglichkeit an, die propanlöslichen Komponenten durch Entspannung zu versprühen und Butterfettpulver zu erhalten. In Abbildung 6.25 ist eine Aufnahme des versprühten Produktes im Reagenzglas dargestellt.

Aufnahmen des Phasenverhaltens des Multikomponentensystems Butter / Propan in Abbildung 6.25 bei T = 40°C und p = 40 bar zeigen deutlich die Aufspaltung von Butter in eine wasserreiche Phase, die am Boden der Sichtzelle zu erkennen ist. Die goldgelbe Färbung der koexistierenden, flüssigen, propanreichen Phase deutet auf die Fettbeladung hin. Aufnahmen von oben schräg auf die Grenzfläche lassen Ausflockungen oder Anreicherungen grenzflächenaktiver Butterbestandteile vermuten. Es kann davon ausgegangen werden, dass die in der Wasserphase enthaltenen Proteine koaguliert sind.

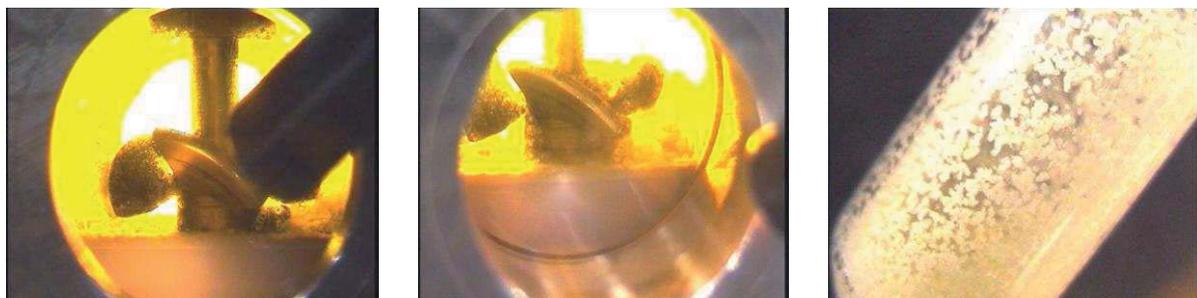


Abb. 6.25: links : Phasenverhalten von Butter bei T = 40°C und p = 40 bar
 mittig: Aufnahme der Grenzfläche bei T = 40°C und p = 40 bar
 rechts: Versprühtes Fettpulver aus der gasreichen Phase

Es konnte gezeigt werden, dass das neuartige Emulsionsspalt-Verfahren vorliegender Arbeit auf Vollmilch nicht erfolgreich anwendbar ist, jedoch auf Produkte der Milchverarbeitung wie beispielsweise Schlagsahne oder Butter. In Kapitel 8 werden die Gründe für die Unterschiede im Spaltverhalten diskutiert und ein Bezug zum molekularen Aufbau eines Milchfetttröpfchens hergestellt, einschließlich des Aufbaus der Tropfenmembran und einer REM – Oberflächenaufnahme der ca. 100 nm großen Fetttropfen der Vollmilch. Durch die Tendenz zur Schaumbildung bei den Spaltversuchen der Vollmilch mit verdichtetem Propan rücken die grenzflächenaktiven Substanzen in den Mittelpunkt erforderlicher Betrachtungen zur Klärung des Spaltmechanismus.

Dazu werden im Unterkapitel 6.3 Untersuchungen zu Spaltversuchen an Modell-Emulsionen vorgestellt, die jeweils mit einem der fünf in dieser Arbeit verwendeten Emulgatoren stabilisiert wurden. Diese unterscheiden sich im Ladungszustand und im HLB-Wert.

6.3 Modell-Emulsionssysteme

Zur Erstellung disperser und durch grenzflächenaktive Substanzen stabilisierte Modellsysteme wurden fünf in den Kapiteln 5.1.3-5.1.5 beschriebene Tenside unterschiedlicher Charakteristika ausgewählt. Drei von ihnen gehören der Klasse der Fettalkoholethoxylate (FAEO) an, die sich aber im Verhältnis der lipophilen und hydrophilen Tensidanteile unterscheiden. Die grenzflächenaktiven Substanzen wurden in der verwendeten Menge variiert und nach der in Kapitel 5.7 beschriebenen Vorgehensweise in Emulsionen verschiedener Tropfengrößenverteilungen und disperser Phasenanteile eingearbeitet. Die Bestimmung der Tropfengrößenverteilung erfolgte nach der in Kapitel 5.6 beschriebenen Methode durch Laserdiffraktometrie. Vier der fünf ausgewählten Tenside sind nicht ionisch (Niotenside), das Natriumlaurylethersulfat (NLES) gehört zur Klasse der anionischen Substanzen. Die Niotenside decken einen HLB-Bereich von 6 bis 14 ab. Destilliertes Wasser ist die eine Hauptkomponente der Emulsion, ein in Kapitel 5.1.1 beschriebenes Mineralöl der Fa. Aral, Typ: BP 400N[®], wird einheitlich in allen dispersen Modell-Emulsionssystemen als lipophile Phase verwendet.

Anhand ausgewählter Versuche wird im Folgenden die Spaltbarkeit von Emulsionen in Abhängigkeit von dispersen Phasenanteilen, von Temperatur- und Druckniveaus sowie der Klassifizierung der eingesetzten grenzflächenaktiven Substanzen dargestellt und diskutiert. Die Tensidmenge wurde stets oberhalb der CMC gewählt, um die Dispersionen durch tensidgesättigte Tropfengrenzflächen möglichst stabil anzufertigen. Die Versuche dienen als Basis zur Versuchsplanung systematischer Grundlagenuntersuchungen sowohl zum Verständnis des Spaltmechanismus als auch der Formulierung erforderlicher Systemvoraussetzungen zur erfolgreichen Phasenseparierung mittels verdichteten Propans.

In den Abbildungen werden einheitlich unterhalb der Abbildungsbeschriftungen Angaben zum Öl- / Wasser - Massenverhältnis, verwendeten Tensid, eingesetzten Tensidmenge sowie zum mittleren Tropfendurchmesser $d(50)$ der angefertigten Modell-Emulsionen gemacht.

Die Tenside lassen sich in zwei Hauptgruppen unterteilen:

6.3.1 Gruppe I: Natriumlaurylethersulfat (NLES) und Alkylpolyglucosid (APG)

In diesem Unterkapitel wird gezeigt, dass mit Natriumlaurylethersulfat (NLES) und Alkylpolyglucosid (APG) stabilisierte Dispersionen eine thermische und extraktive Spaltwirkung erheblich erschweren bzw. sich einer Phasenseparation entziehen können.

6.3.1.1 NLES Texapon N 70[®]

Die thermische Behandlung der mit NLES Texapon N 70[®] stabilisierten Emulsion zeigt gemäß Abbildung 6.26 unter Atmosphärendruck leichte Destabilisierungsanzeichen.

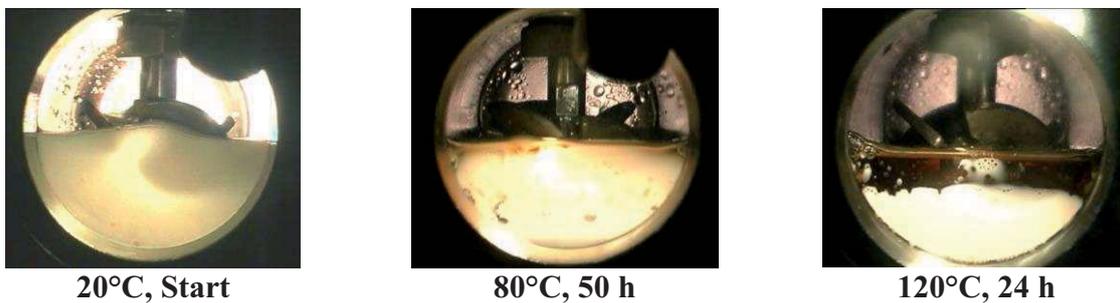


Abb. 6.26: Entmischungsergebnisse einer Modell-Emulsion aufgrund thermischer Belastung ohne Gegenwart von Propan unter Atmosphärendruck
 Tensid: NLES Texapon N 70[®] Tensidmenge: 3 Gew.-%
 Ö/W : 48,5 / 48,5 Gew.-% Tropfengröße: $d(0,5) = 0,34 \mu\text{m}$

Die Spaltung eines mit Texapon N 70[®] anionisch stabilisierten Systems aufgrund thermischer Belastung ist unvollständig und zeitintensiv. Nach 50 h Verweildauer auf einem Temperaturniveau von 80°C lassen sich kaum Entmischungen erkennen, selbst bei 120°C ist nach 24 h die Auftrennung in eine Öl- und Wasserphase unvollständig. Die Gegenwart von Propan ergibt, gemäß Abbildung 6.27, kaum Verbesserungen in der Spaltwirkung.

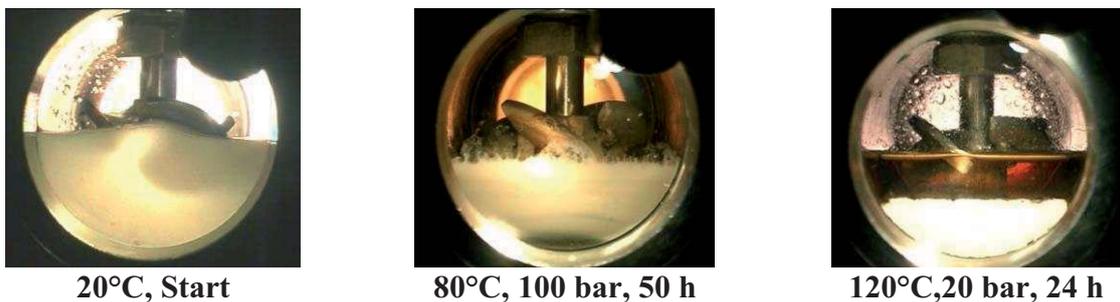


Abb. 6.27: Entmischungsergebnisse einer Modell-Emulsion aufgrund thermischer Belastung und in Gegenwart verdichteten Propan
 Tensid: NLES Texapon N 70[®] Tensidmenge: 3 Gew.-%
 Ö/W: 48,5 / 48,5 Gew.-% Tropfengröße: $d(0,5) = 0,34 \mu\text{m}$

In den Abbildungen 6.26 und 6.27 wurden die gleiche Emulsion mit identischer Zusammensetzung und Tropfengrößenverteilung vorgelegt. Die Temperaturniveaus wurden jeweils auf 80°C und 120°C festgelegt. Die Aufnahmen entstanden nach der gleichen Wartezeit von 24 h bzw. 50 h, die Wirkung der Propanzugabe kann also unmittelbar aus dem Vergleich der Aufnahmen beider Abbildungen abgelesen werden. Die propanbeaufschlagten Emulsionen wurden jeweils 2 Minuten gerührt, so dass die diffusiven Stofftransportwiderstände des Propan in den Emulsionsphasen die Entmischungskinetik nicht beeinflussen.

6.3.1.2 APG Plantacare 1200 UP[®]

Ähnliche Ergebnisse gehen aus den experimentellen Beobachtungen der mit dem Alkylpolyglucosid Plantacare 1200 UP[®] stabilisierten Emulsionen hervor. Die Spaltwirkung aufgrund thermischer Belastung ist vergleichbar gering, im Unterschied zum Texapon N 70[®] geht das pseudo-quaternäre System Emulsion / Propan jedoch in eine sehr stabile homogene Schaumphase über. Beispielhaft ist der Übergang in eine beständige homogene Schaumphase in Ab-

bildung 6.28 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Bildung des Schaums nahezu unabhängig vom gewählten Temperatur- und Druckniveau ist, sofern das zudosierte Propan flüssig ist.

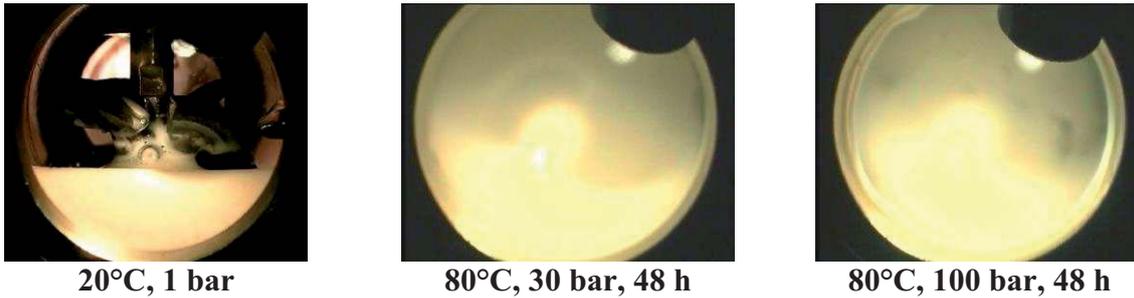


Abb. 6.28: Entmischungsergebnisse einer Modell-Emulsion aufgrund thermischer Belastung und in Gegenwart verdichteten Propan
 Tensid: APG Plantacare 1200 UP[®] Tensidmenge: 2 Gew.-%
 Ö/W: 49 / 49 Gew.-% Tropfengröße: $d(0,5) = 0,43 \mu\text{m}$

Mit Alkylpolyglucosid stabilisierte disperse Systeme sind im untersuchten Temperaturbereich bis 120°C nicht phasenseparierbar, sondern zeichnen sich bei Zugabe von Propan oberhalb dessen Dampfdruckes durch die Bildung einer Schaumphase aus. Eine Trennwirkung war nicht erzielbar. Es entstand eher der Eindruck, dass sich die Propanzugabe stabilisierend auf die dispersen Systeme auswirkt, zu denen neben den Emulsionen auch Schäume gehören.

6.3.2 Gruppe II: Fettalkoholethoxylate (FAEO)

Spaltversuche an, mit Fettalkoholethoxylaten stabilisierten, Emulsionen sind in diesem Unterkapitel in der Reihenfolge zunehmender Tensidhydrophilie zusammengefasst. Die zweite Hauptgruppe beinhaltet die drei ethoxylierten Fettalkohole unterschiedlichen HLB-Wertes. Mit diesen Tensiden stabilisierte Emulsionen zählen gesamt zu den spaltbaren Öl-/Wasser-Gemischen dieser Arbeit.

6.3.2.1 FAEO Synative AC 3370 V[®] (HLB = 6)

Synative AC 3370 V[®] weist den niedrigsten HLB-Wert dieser Tensidklasse auf, hat demnach die höchste Lipophilie. Eine Variation des dispersen Volumenanteils zeigte keine Auswirkungen auf die Spaltbarkeit. Beispielhaft ist in Abbildung 6.29 die Ö/W-Zusammensetzung der Emulsion zwischen 80/20 und 20/80 Gew.-% variiert. Ein Einfluss auf die Spaltung der Dispersion ist nicht erkennbar.

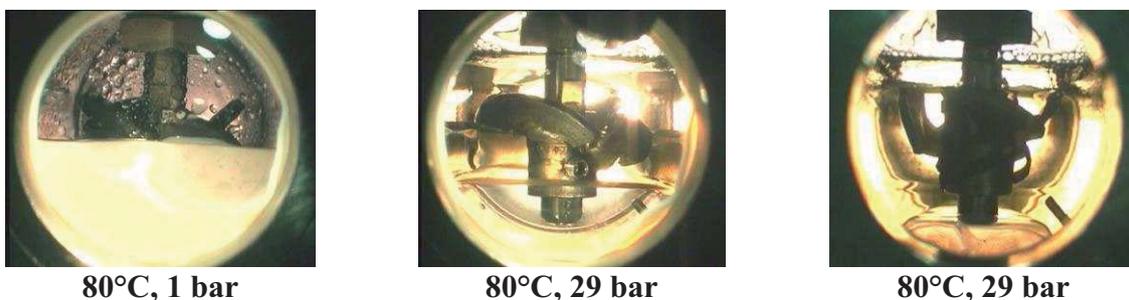


Abb. 6.29: Entmischungsergebnisse zweier Modell-Emulsionen bei $T = 80^\circ\text{C}$ und in Gegenwart verdichteten Propan bei $p = 29 \text{ bar}$
 Tensid: FAEO Synative AC 3370 V[®] Tensidmenge: 1 Gew.-%
 Mittlere Abbildung: Ö/W: 20 / 80 Gew.-% $d(0,5) = 2,49 \mu\text{m}$
 Rechte Abbildung: Ö/W: 80 / 20 Gew.-% $d(0,5) = 2,85 \mu\text{m}$

Deutlich erkennbar sind in Abbildung 6.29 die unter gleichen Temperatur- und Druckparametern phasenseparierten Stoffsysteme. Die unteren wässrigen Phasenvolumina entsprechen der jeweiligen Emulsionszusammensetzung.

Zum Vergleich wurden die angefertigten Emulsionen jeweils einem Spaltversuch in der Sichtzelle in Gegenwart verdichteten Propans unterzogen, unter einer ausschließlich thermischen Belastung im Wärmeschrank betrachtet sowie mit dem Entmischungsverhalten unter Raumtemperatur und Atmosphärendruck verglichen. Beispielsweise war die im mittleren Bild der Abbildung 6.29 dargestellte Emulsion unter Atmosphärenbedingungen über Wochen stabil und zeigte auch im Wärmeschrank auf einem Temperaturniveau von 80°C über mehrere Stunden keine Entmischungerscheinung. Wird die thermische Belastung jedoch in einer Propanatmosphäre durchgeführt, so lassen sich die Emulsionen unter Röhreinwirkung innerhalb von Sekunden separieren. In Tabelle 6.08 sind die Zusammensetzungen der Emulsionsspaltphasen bei 80°C und 29 bar dokumentiert.

Phase	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Anteil Propan [Gew.-%]
obere, gasförmige	29	80	98,9
obere, flüssige	29	80	75,1
mittlere	29	80	55,7
untere	29	80	0,21

Tab. 6.08: Propanlöslichkeiten in den Phasen des gespaltenen Pseudoquaternär-Stoffsystems einer mit Synative AC 3370 V[®] stabilisierten Modell-Emulsion
 Ö/W: 20 / 80 Gew.-%, T = 80°C, p = 29 bar

Die niedrige Propanlöslichkeit in der Wasserphase kann als Indikator für den geringen Restölgehalt verstanden werden.

Bei mit Synative AC 3370 V[®] stabilisierten Emulsionen konnte die Trennwirkung auch auf niedrigerem Temperaturniveau erfolgreich durchgeführt werden. Das Verfahren wurde wiederum bei p = 29 bar, aber unter T = 60°C angewendet. Die zudosierte Tensidmenge beträgt 2,5 Gew.-% der gesamten Emulsionsmasse.

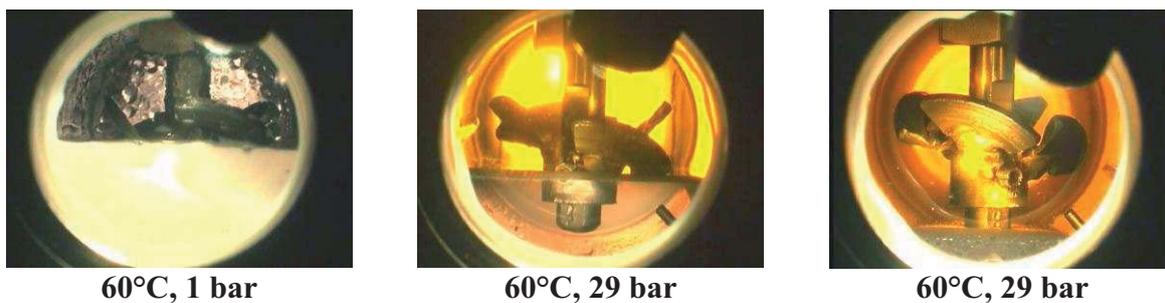


Abb. 6.30: Entmischungsergebnisse zweier Modell-Emulsionen bei T = 60°C und in Gegenwart verdichteten Propans bei p = 29 bar
 Tensid: FAEO Synative AC 3370 V[®] Tensidmenge: 2,5 Gew.-%
 Mittlere Abbildung: Ö/W: 20 / 80 Gew.-% d(0,5) = 2,01 µm
 Rechte Abbildung: Ö/W: 80 / 20 Gew.-% d(0,5) = 2,6 µm

In den beiden Aufnahmen der Spaltergebnisse der Abbildung 6.30 entsprechen die wässrigen, unteren Phasenvolumina dem Wasseranteil gemäß den Emulsionszusammensetzungen. Emulsionen dieser Versuchsreihe wiesen nach 1 Woche unter einer Temperaturbelastung von 60°C im Wärmeschrank eine kleine abgesetzte trübe Wasserphase auf, auf der Oberfläche lagen geringe Mengen an Ölschlieren vor. Unter den angegebenen Parametern in Gegenwart verdichteten Propans war eine stark beschleunigte Emulsionsspaltung innerhalb weniger Sekunden möglich.

Anhand einer sich aus gleichen Öl- und Wassermassenanteilen zusammensetzenden und mit dem ethoxylierten Fettalkohol Synative AC 3370 V[®] stabilisierten Emulsion soll beispielhaft die deutliche Phasengrenze und die Reinheit der separierten Phasen veranschaulicht werden. In Abbildung 6.31 sind die Konturen des Rührers und des Thermoelementes in der transparenten Wasserphase zu erkennen. Die gelbliche Verfärbung der propanreichen Phase erklärt sich durch die Einlösung der Mineralölkomponente.

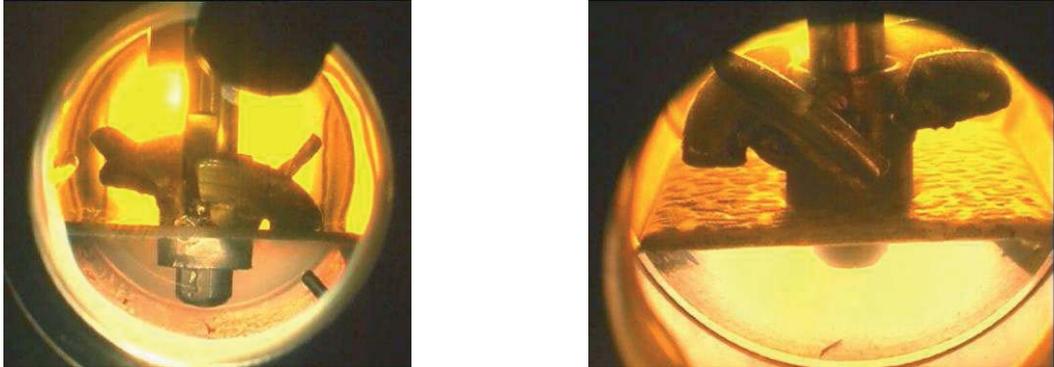


Abb. 6.31: Spaltergebnis einer mit Fettalkoholethoxylaten (HLB = 6) stabilisierten Modell-Emulsion in Gegenwart von Propan bei $T = 60^{\circ}\text{C}$ und $p = 29$ bar
 Tensid : FAEO Synative AC 3370 V[®] Tensidmenge: 2,5 Gew.-%
 Ö/W : 48,75 / 48,75 Gew.-% Tropfengröße: $d(0,5) = 3,01 \mu\text{m}$

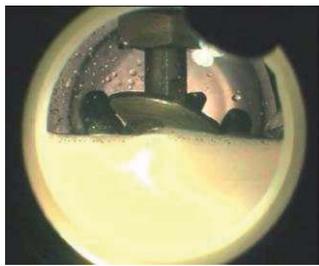
Deutlich ist die Abgrenzung der Öl- gegenüber der Wasserphase erkennbar. Die rechte Aufnahme ist schräg von oben auf die Phasengrenzfläche gerichtet. Die Belegung der Grenzfläche ist vermutlich auf agglomerierte Tenside zurückzuführen, da es sich um eine verunreinigungsfreie Modell-Emulsion handelt. Zudem befindet sich der Tensidgehalt von 2,5 Gew.-% oberhalb der CMC, so dass es zur Mizellbildung und Tensidaggregationen kommen kann. Quantitative Gleichgewichtsuntersuchungen der wässrigen Phase ergeben eine Einlösung von 0,66 Gew.-% Propan, ein Indiz für einen geringen Restölgehalt. Hingegen ließ sich lediglich das Absetzen einer kleinen wässrigen Phase sowohl in der temperierten Umgebung von 60°C im Wärmeschrank als auch unter Raumtemperaturbedingung feststellen. Die Gegenwart des kurzkettigen Alkans Propan wirkt sich somit stark beschleunigend auf die Trennkinetik aus.

6.3.2.2 FAEO Dehydol LS3 DEO-N[®] (HLB = 9)

Die Destabilisierung von mit Dehydol LS3 DEO-N[®] versetzten Dispersionen ist denen der anderen Fettalkoholethoxylate vergleichbar. Auf einem Temperaturniveau von 80°C und einem Mindestdruck von 29 bar konnte mit Variation des Tensidanteils bzw. der Emulsionskomposition keine Änderung der Spaltungseigenschaften festgestellt werden.

Eine zu gleichen Massenanteilen aus Wasser und Mineralöl bestehende Emulsion wurde mit 2,5 Gew.-% und anschließend mit 5 Gew.-% an nicht-ionischen Amphiphilen konzentriert. Als Spaltparameter wurde $T = 80^{\circ}\text{C}$ und $p = 29$ bar gewählt. In beiden Fällen konnte eine Spaltung herbeigeführt werden.

In Gegenwart beider Tensidkonzentrationen werden klare Wasserphasen erhalten, die Propanlöslichkeiten in den wässrigen, unteren Spaltphasen beträgt jeweils ca. 0,1 Gew.-%. Unter Atmosphärenbedingungen sind beide Emulsionen tagelang unverändert, im Wärmeschrank unter 80°C lässt sich nach drei Tagen eine volumengeringe, abgesetzte Wasserphase ausmachen. Bereits die kleinere zudosierte Tensidmenge von 2,5 Gew.-% der Gesamt-emulsionsmasse übersteigt den CMC-Wert. Offenbar beeinflusst eine weitere Konzentrationssteigerung an grenzflächenaktiver Substanz weder die Stabilität einer Dispersion, noch wirkt sich die zusätzliche Menge auf die Destabilisierung aus.



80°C, 1 bar



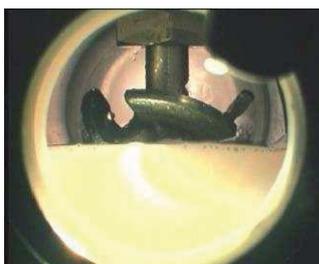
80°C, 29 bar
2,5 Gew.-% Emulgator



80°C, 29 bar
5,0 Gew.-% Emulgator

Abb. 6.32: Spaltergebnis einer mit Fettalkoholethoxylaten (HLB = 9) stabilisierten Emulsion in Gegenwart von Propan bei $T = 80^\circ\text{C}$ und $p = 29$ bar
Tensid : FAEO Dehydol LS3 DEO-N[®] Tropfengröße: $d(0,5) = 3,01 \mu\text{m}$
Mittlere Abbildung: Ö/W: 48,75 / 48,75 Gew.-% Tensidmenge: 2,5 Gew.-%
Rechte Abbildung: Ö/W: 47,5 / 47,5 Gew.-% Tensidmenge: 5,0 Gew.-%

Ein mit 1 Gew.-% Tensid stabilisiertes Öl-/Wasser-Gemisch ist bei einer Temperatur von 80°C jeweils bei 29 und 60 bar gespalten worden. Unter dem geringeren Druckniveau liegt eine Propanlöslichkeit von 0,06 Gew.-% in der Wasserphase vor, die bei 60 bar auf 0,05 Gew.-% abnimmt.



80°C, 1 bar



80°C, 29 bar



80°C, 60 bar

Abb. 6.33: Spaltergebnis einer mit Fettalkoholethoxylaten (HLB = 9) stabilisierten Modell-Emulsion in Gegenwart von Propan bei $T = 80^\circ\text{C}$ und unterschiedlichen Drücken
Tensid : FAEO Dehydol LS3 DEO-N[®] Tensidmenge: 1,0 Gew.-%
Ö/W : 49,5 / 49,5 Gew.-% Tropfengröße: $d(0,5) = 3,01 \mu\text{m}$

Die Versuche zeigen eine Unabhängigkeit vom eingestellten Druckniveau, solange flüssiges oder überkritisches Propan zur Anwendung kommt. Offenbar muss für eine erfolgreiche Emulsionsspaltung in Gegenwart verdichteten Gases eine gewisse Löslichkeit von Ölkomponenten im Propan gewährleistet sein, die im gasförmigen Zustand offenbar unzureichend ist.

6.3.2.3 FAEO Dehydol 04[®] (HLB = 12)

Dehydol 04[®] stellt mit einem HLB-Wert von 12 den am stärksten hydrophilen Vertreter der nicht-ionischen ethoxylierten Fettalkohole dar. Mit dieser grenzflächenaktiven Substanz stabilisierte Emulsionen sind ebenfalls separierbar. Öl- und Wasseranteile wurden zwischen 20/80 und 80/20 Gew.-%, die zugegebene Tensidmenge zwischen 0,5 und 3 Gew.-% variiert. Auch in diesen Variationsbereichen der Emulsionszusammensetzungen konnte keine Beeinflussung des Spaltprozesses ermittelt werden. Als Besonderheit weist dieses System allerdings stets das Auftreten einer stabilen Gelphase auf. Es existiert scheinbar eine Grenztemperatur, die mindestens eingestellt werden muss, um die Dispersion in zwei kontinuierliche flüssige Mutterphasen Öl und Wasser zerlegen zu können.

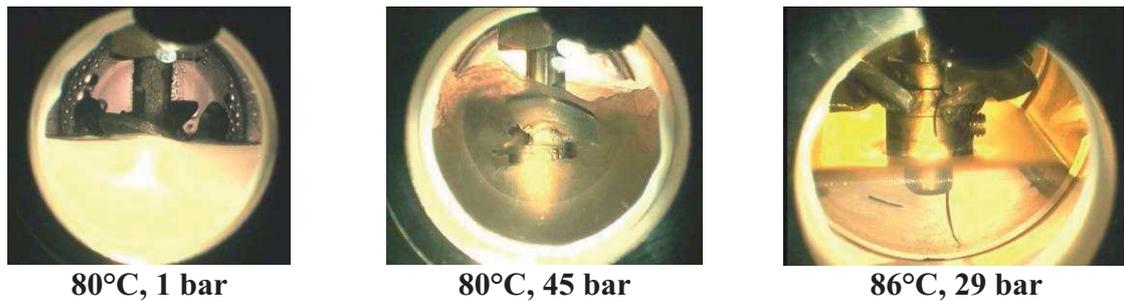


Abb. 6.34: Entmischungsergebnisse einer mit Fettalkoholethoxylaten (HLB = 12) stabilisierten Modell-Emulsion bei $T = 80^\circ\text{C}$ bzw. 86°C und in Gegenwart verdichteten Propanns unter verschiedenen Drücken

Tensid: FAEO Dehydol 04[®]

Tensidmenge: 2 Gew.-%

Ö/W : 39 / 59 Gew.-%

Tropfengröße: $d(0,5) = 1,76 \mu\text{m}$

Für eine erfolgreiche Emulsionsspaltung scheint die Temperatur gegenüber dem Druck der bedeutendere Verfahrensparameter zu sein. Nahezu druckunabhängig ist auf einem Temperaturniveau von 80°C eine Gelbildung zu erkennen, die stabil und beständig ist. Die Struktur der Gele entspricht „hochkonzentrierten Emulsionen“. In der Literatur [Eber 1989] sind Gel-systeme bekannt, die zu mehr als 99,5 Gew.-% aus organischer Phase bestehen. Eine sedimentationsbedingte oder auf Extraktion beruhende Spaltwirkung unterbleibt gänzlich. Mit Annäherung an die zur Spaltung erforderliche Mindesttemperatur nimmt das Gelvolumen allmählich ab. Eine schlagartige Phasenseparierung lässt sich hingegen auf bzw. oberhalb der Grenztemperatur unter Rühreinwirkung in flüssiger Propanumgebung erzielen. Es scheint, als ob die viskose, opake, gelartige bzw. schaumige Struktur durch thermische Einwirkung geschwächt wird. Ab einem bestimmten energetischen Niveau ist die Destabilisierung so weit fortgeschritten, dass die Zugabe von Propan innerhalb weniger Sekunden das System in zwei homogene öl- bzw. wasserreiche Phasen separieren kann. Mit diesem Tensid stabilisierte Emulsionen sind unter Atmosphärenbedingungen über Wochen und im Wärmeschrank bei 80°C über mehrere Tage hinweg stabil.

Abschließend soll eine Spaltung unter Raumtemperaturbedingung betrachtet werden. In Abbildung 6.35 sind die Ergebnisse dargestellt und werden anschließend kurz zusammengefasst.

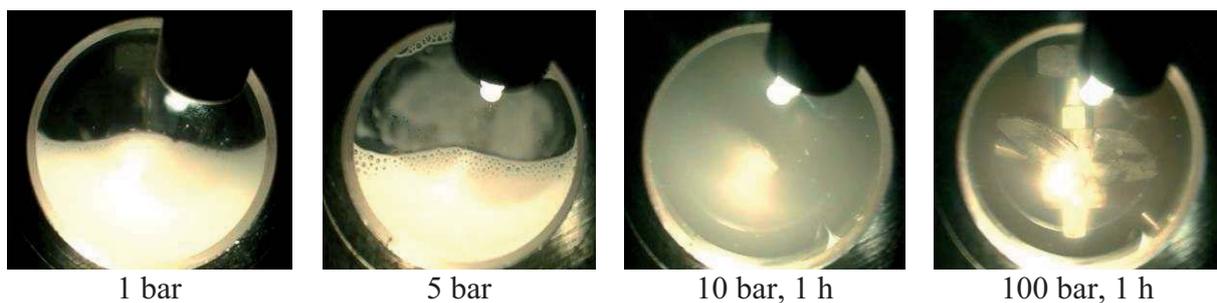


Abb. 6.35: Entmischungsergebnisse einer mit Fettalkoholethoxylaten (HLB = 12) stabilisierten Modell-Emulsion bei Raumtemperatur und in Gegenwart verdichteten Propanns unter verschiedenen Drücken bis 100 bar

Tensid: FAEO Dehydol 04[®]

Tensidmenge: 3 Gew.-%

Ö/W : 48,5 / 48,5 Gew.-%

Tropfengröße: $d(0,5) = 1,41 \mu\text{m}$

Die Zugabe gasförmigen Propanns scheint keinen destabilisierenden Effekt auszuüben. In Gegenwart flüssigen Propanns bildet das disperse System eine stabile, viskose, opake, gelartige Struktur aus, die nahezu druckunabhängig und beständig ist. Offenbar müssen zur Spaltung disperser, tensidstabilisierter Stoffsysteme Grenztemperaturen eingehalten werden.

Es zeigt sich, dass trotz des einheitlichen „Basissystems“ aus Mineralöltropfen, die in wässrigem Medium dispergiert sind, die Charakteristiken der Emulsionen bezüglich Stabilität und Destabilisierung sehr verschieden sind. Maßgebender Einfluß auf die Emulsionsspaltung scheint somit von den grenzflächenaktiven Substanzen auszugehen. Offenbar existieren Eigenschaften einiger Tenside, in dieser Arbeit Natriumlaurylethersulfat und Alkylpolyglucoside, die eine Spaltwirkung durch thermische Einwirkung oder Extraktion mit verdichtetem Propan unterbinden können.

Aus den empirischen Befunden erscheint eine Gruppierung der verwendeten Tenside sinnvoll. Natriumlaurylethersulfat Texapon N70[®] und das Alkylpolyglucosid Plantacare 1200 UP[®] bilden eine Gruppe der grenzflächenaktiven Substanzen, die eine Spaltung erheblich erschweren oder verhindern können. Die drei Fettalkoholethoxylate lassen sich zu einer Gruppe von Tensiden zusammenfassen, die eine Phasenseparierung in eine Öl- und Wasserphase nach dem in dieser Arbeit entwickelten Spaltverfahren ermöglichen.

Durch die Wahl der Tensidkonzentrationen oberhalb der CMC ist stets eine gesättigte Belegung der Tropfenoberflächen anzunehmen.

Die Unterscheidung spaltbarer und nicht spaltbarer disperser Systeme scheint nicht gleichsetzbar mit den Emulgatoreigenschaften ionisch oder nicht ionisch. Das Alkylpolyglucosid stabilisiert Emulsionen sterisch durch nichtionische Eigenschaften, Natriumlaurylethersulfat weist anionische Eigenschaften auf.

Ein Druckeinfluss auf die Spaltung konnte insofern festgestellt werden, als dass offenbar das Propan für eine Phasenseparierung flüssig oder überkritisch vorliegen muss. Vermutlich liegen die Gründe in der erhöhten Löslichkeit von Öl- oder Tensidkomponenten in flüssigem bzw. überkritischem Propan. In Abhängigkeit der benötigten Spalttemperatur ist demnach ein Druckniveau zu wählen, dass oberhalb des Dampfdrucks bzw. oberhalb des kritischen Drucks liegt. Der Anteil disperser Phase scheint auch keinen Effekt auf das Spaltverfahren zu haben. Jedoch sind die dispersen Systeme, in denen das Öl tensidgeschützt die dispergierte Phase stellt, die weniger leicht zu spaltenden Emulsionen und sind deswegen Schwerpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit.

Hinsichtlich der Temperatur kann aus den Versuchen mit den dispersen Modellsystemen eine Mindesttemperatur abgeleitet werden, die für eine Spaltung erforderlich ist. Diese scheint abhängig vom Verhältnis der lipophilen zu den hydrophilen Anteilen des Tensids zu sein. Emulsionsspaltungen an Modellstoffsystemen mit Synative AC 3370 V[®] (HLB=6) ließen sich auf vergleichsweise niedrigerem Temperaturniveau erfolgreich durchführen als die erforderlichen Mindesttemperaturen zur Spaltung von mit Dehydol 04[®] (HLB=12) stabilisierten Emulsionen. Je niedriger der HLB-Wert eines Tensids, desto niedriger ist offenbar auch die erforderliche Spalttemperatur.

Der ausschlaggebende Punkt scheint das Verhalten des Tensids an der Grenzfläche sowie deren Wechselwirkungen mit den beiden Volumenphasen Öl und Wasser zu sein, das über die Stabilität eines dispersen Systems maßgeblich bestimmt. Soll ein disperses System in zwei Mutterphasen geringster Grenzfläche zerlegt werden, entscheiden die tensideigenen Charakteristiken sowohl über Erfolg beziehungsweise Misserfolg der Emulsionsspaltung und definieren zudem die Anforderungen an die thermodynamischen Spaltparameter Temperatur und Druck.

gesetzlichen Auflagen der Abwasserverordnung (AbwV) befinden. Öl und eingelöstes Propan verlassen den Separationsbehälter im oberen Bereich. Die Verminderung der Propanlöslichkeit im Öl kann durch Druckabsenkung oder Temperaturerhöhung erreicht werden. Im ausgelegten Prozess werden beide Möglichkeiten zur optimierten energetischen Propanrezirkulation herangezogen.

Ein Großteil des Propans steht nach zwei Separierungen im Hydrozyklon im zweiten statischen Mischer für neue Trennaufgaben zur Verfügung. Der Energiegehalt des nur noch bedingt mit Propan versetzten Öls wird über eine Wärmeintegrationsschaltung zur Emulsionsvorwärmung genutzt. Durch Entspannung des ölreichen Propan/Öl-Gemisches im dritten Zyklon wird die wiedergewonnene Kohlenwasserstoffphase nahezu vollständig vom Extraktionsmittel befreit. Das rückgewonnene Propan des letzten Trennschrittes wird in den ersten statischen Mischer geleitet. Das lediglich eine geringe Menge gelösten Restwassers enthaltende Öl kann dem Spaltverfahren entnommen und zu Heizzwecken eingesetzt oder in industriellen Prozessen wiederverwendet werden.

Anlagen dieser Größe sind bereits konstruiert und befinden sich im Einsatz.

6.5 **Schwerpunkte der Untersuchungen zum Spaltmechanismus disperser Systeme durch Zugabe verdichteter Gase**

Das Phänomen der beschleunigten Spaltwirkung des in dieser Arbeit entwickelten neuartigen Verfahrens wurde an 24 typischerweise in der Industrie anfallenden Emulsionen beobachtet. Dabei konnten durch Vorversuche einheitliche Spaltparameter bestimmt werden. Mit einer Temperatur von $T = 80 \text{ °C}$ und einem Druck von $p > 32 \text{ bar}$ durch zudosiertes flüssiges Propan können diese Emulsionen in eine Ölsplatt- und Wassersplattphase separiert werden.

In Abbildung 6.37 sind theoretische Einflüsse und Ursachen des Spaltmechanismus zu Schwerpunkten der Untersuchungen in Kapitel 7 gruppiert. Diese sollen anhand von Modell-Emulsionssystemen untersucht und in ihrer Bedeutung gewichtet werden. Ziel ist die Aufklärung des Spaltmechanismus disperser Systeme in Gegenwart verdichteten Propans. Insbesondere sollen Voraussetzungen und Eigenschaften der Emulsion und der Emulgatoren ermittelt werden, die das zu spaltende System für eine erfolgreiche Phasentrennung aufweisen muss. Daraus wird die Ableitung erforderlicher, emulsionsspezifischer Temperatur- und Druckparameter für das Emulsionsspaltverfahren angestrebt. In Kapitel 8.10 werden dazu einfach durchführbare Vorversuche definiert, die die Vorhersage auf Spaltbarkeit sowie die Abschätzung erforderlicher Verfahrensparameter eines dispersen Systems ermöglichen sollen.

Der Einfluss der Temperatur und die Zugabe verdichteter Gase auf die Sedimentationsgeschwindigkeit tensidfreier disperser Systeme sind in Kapitel 2.5 erörtert. Dabei stehen die Zunahme der Tropfengrößen sowie die Dichte- und Viskositätsabnahmen der Emulsionskomponenten durch die Propanlöslichkeit im Vordergrund.

Die möglichen Einflüsse und Ursachen des Spaltmechanismus werden in zwei Kategorien gegliedert. Kategorie „1“ umfasst alle emulsionsabhängigen Einflüsse, in der Kategorie „2“ sind die emulgatorbasierten Ursachen zusammengefasst.

Entsprechend Abbildung 6.37 kann dann aus den beiden Kategorien eine weitere Unterteilung in vier Hauptgruppen erfolgen. Hauptgruppe 1 ist Kategorie „1“ zugeordnet und umfasst eventuell aus variablen Zusammensetzungen und Morphologien des dispersen Systems hervorgehende Einflussfaktoren. Entsprechend des quadratischen Einflusses der Tropfengrößen auf die Sedimentationsgeschwindigkeit gemäß Gleichung 2.05 sind Makroemulsionen instabiler als feindisperse Mikroemulsionen. Mit einem einheitlichen Anrührverfahren und einer hierfür konstruierten temperierbaren Anrührvorrichtung konnten in dieser Arbeit

reproduzierbare Tropfengrößenverteilungen variiert werden. Somit sind Änderungen im zeitlichen Entmischungsverhalten von Emulsionen vergleichbar und den Variationen der Spaltparameter zuzuordnen. Mit zunehmendem Anteil an disperser Phase steigen die Kollisionsfrequenz und damit die Koaleszenzwahrscheinlichkeit. Die eingesetzten Mengen grenzflächenaktiver Substanzen übertreffen die CMC zur gesättigten Tropfenstabilisierung um ein Vielfaches und gewährleisten maximal stabile Test-Emulsionen.

Die Kategorie „2“ setzt sich aus den drei Hauptgruppen 2, 3 und 4 zusammen. Die Hauptgruppe 2 führt die Destabilisierung und Phasenseparierung disperser Systeme auf die irreversible Zerstörung der Tenside zurück. Eine chemische Reaktion der Emulgatoren mit Propan erscheint unwahrscheinlich, deren thermische Stabilität ist jedoch zu überprüfen.

Die Hauptgruppen 3 und 4 sind wichtige Bestandteile der vorliegenden Forschungsarbeit und werden in Kapitel 7 experimentell untersucht und in Kapitel 8 ausführlich diskutiert.

Neben den temperaturbedingten Löslichkeitseffekten des Emulgators in den Emulsionshauptkomponenten Öl und Wasser werden deren Propanlöslichkeiten untersucht. Darüberhinaus liefern die Änderungen der Grenzflächenspannungen durch Temperaturvariation und die Gegenwart verdichteter Gase Hinweise auf parameterabhängige Grenzflächeneffekte tensidstabilisierter Emulsionen. Die zentrale Fragestellung zielt darauf ab, das Verhalten und die Wirkung der grenzflächenaktiven Substanzen unter Temperatur- und Propaneinfluss an der Grenzfläche aufzudecken. Aus diesen Untersuchungen werden parameterabhängig bevorzugte Aufenthaltsorte der grenzflächenaktiven Substanzen ermittelt, die nicht zwangsläufig die Ö/W-Grenzfläche sein müssen.

Gemäß Hauptgruppe 3 wird zur Untersuchung eines möglichen Diffusionswiderstandes des Tensidfilms für Propan durch eine Ö/W - Grenzfläche in Anhang II.XII eine Versuchsvorrichtung konstruiert, die tensidbedingte Stofftransportbarrieren erkennbar macht.

Die Untersuchungen der Einflüsse aus Hauptgruppe 3 „Propanlöslichkeit des Emulgators“ zur Bestimmung der Löslichkeiten der Emulgatoren sowie der Emulsionshauptkomponenten Öl und Wasser in Propan werden in Kapitel 7.1 vorgestellt. Ergebnisse zu den Temperaturabhängigkeiten von Emulgatorlöslichkeiten in Öl bzw. Wasser ergeben sich aus Kapitel 7.2. Empirische Bestimmungen von Grenzflächenspannungen an tensidbelasteten und tensidfreien dispersen Systemen soll in Kapitel 7.4 die Aufklärung der Tensideffekte an der Grenzfläche ermöglichen und somit zum Verständnis des Spaltmechanismus beitragen.

Die Verknüpfung der theoretischen Ansätze aus Kapitel 6 mit den Auswertungen der experimentellen Arbeiten aus Kapitel 7 erfolgt im Diskussionskapitel 8. Die Diskussion wird um thermodynamische Beweisführungen, abgeleiteten pseudo-ternären Phasendiagrammen und wahrscheinlichem Emulgatorenverhalten ergänzt.

Bereits aus den Spaltversuchen an den Modell-Emulsionen zeigt sich, dass offenbar die Ursachen und Einflüsse der Kategorie 1 keine oder lediglich vernachlässigbare Auswirkungen auf das Spaltverfahren ausüben. Sowohl die Emulsionszusammensetzung als auch deren Morphologie scheinen allenfalls eine untergeordnete Bedeutung einzunehmen.

Ziel der weiteren Untersuchungen soll die Aufklärung des Spaltmechanismus in Gegenwart verdichteten Gases sein. Aus erforderlichen Systemvoraussetzungen für erfolgreiche Emulsionsspaltungen sollen allgemeine Anforderungen an Emulsionen, Tenside und Verfahrensparameter formuliert werden. Diese sollen für sämtliche Spaltaufgaben im Vorfeld eine Vorhersage über Spaltbarkeit ermöglichen und die Abschätzung benötigter Parameter erlauben. Diese Verfahrensparameter sollen sich mit einfach durchführbaren Tests ermitteln lassen.

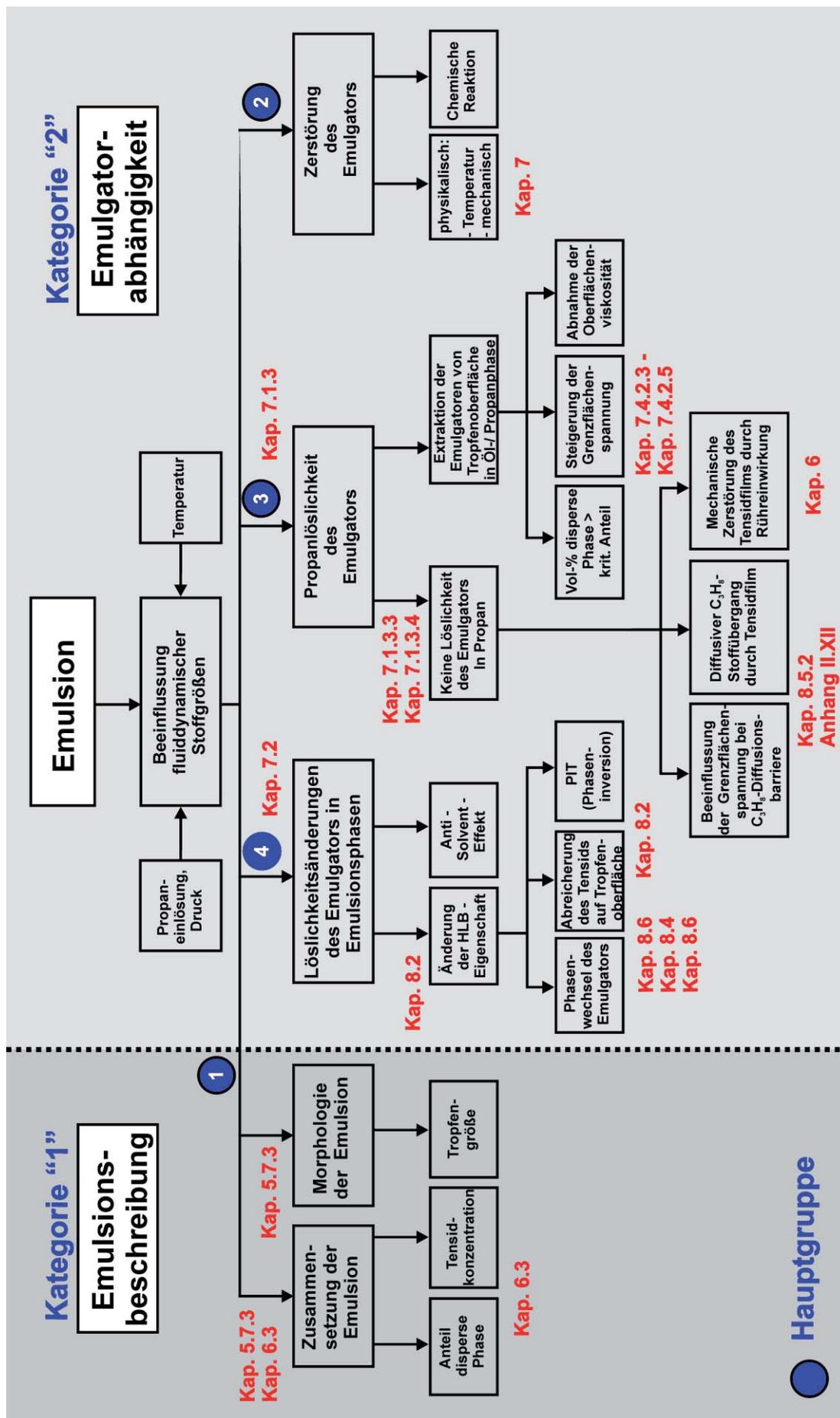


Abb. 6.37: Gruppierung theoretischer Spaltmechanismen des neuartigen Verfahrens

7. Untersuchungen zum Spaltmechanismus an pseudo-binären und -ternären Teilsystemen

Dieses Kapitel stellt die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten zur Untersuchung des Spaltmechanismus zusammen. Insbesondere interessieren die Ursachen und die Voraussetzungen disperser Systeme, weshalb manche Dispersionen durch Propanzugabe in ihre Komponenten aufspaltbar sind, andere sich erfolgreich vor einer Demulgierung schützen können und stabil bleiben. Sowohl nichtionische als auch ionische Tenside wurden verwendet und die HLB-Werte der grenzflächenaktiven Substanzen möglichst unterschiedlich gewählt. So wird zunächst die gegenseitige Löslichkeit des Propanes mit den Hauptkomponenten Wasser und Mineralöl in den koexistierenden Phasen bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken empirisch bestimmt. Aus der Ermittlung der Extrahierbarkeit disperser Tropfen resultiert eine einheitliche Grundlage, um die mit unterschiedlichen Tensiden erwirkten Systemstabilitäten vergleichen zu können. Maßgebend ist die Frage, warum die grenzflächenaktiven Substanzen eine Phasenseparierung durch die Zugabe des verdichteten Gases Propan zulassen oder nicht. Deshalb werden auch die unterschiedlichen Emulgatoren hinsichtlich des Phasenverhaltens mit Propan qualitativ und quantitativ untersucht.

Im zweiten Teil (Kapitel 7.2) wird die Löslichkeit der Tenside in den beiden Emulsionshauptkomponenten bestimmt. Kann eine thermische Zersetzung des Tensids ausgeschlossen werden, ist insbesondere der Frage nachzugehen, ob nicht thermische Einflüsse das Lösungsverhalten der Tenside ändern und beispielsweise den amphiphilen Charakter der grenzflächenaktiven Substanz favorisierend in hydrophile oder lipophile Richtung verschieben. Somit stünde die Grenzfläche mit der Ausbildung einer Adsorptionsschicht grenzflächenaktiver Substanz als Aufenthaltsort in Konkurrenz mit einer der beiden Emulsionsphasen.

Der dritte Teil (Kapitel 7.3 und 7.4) gibt durch Messungen der Grenzflächenspannungen an den Multikomponentensystemen Aufschluss über die Vorgänge der Tensidbesetzung auf der Grenzfläche in Abhängigkeit der angebotenen Tensidkonzentration und des energetischen Niveaus. Somit wurde zunächst die Grenzflächenspannung von Öltröpfchen in wässriger, tensidfreier Matrixphase unter Variation der Temperatur gemessen. Die Zugabe von grenzflächenaktiver Substanz über die wässrige, kontinuierliche Phase zeigt dann die grenzflächenspannungsabsenkende Wirkung der Tenside auf und lässt auf deren Grenzflächenverhalten schließen. Dabei ist der Einfluss der Tensidkonzentration ebenso interessant wie das Verhalten der grenzflächenaktiven Substanzen bei Steigerung der Temperatur. Durch die Verwendung des gleichen Basissystems Mineralöl / Wasser kann durch unmittelbaren Vergleich die Wirkung jeden Emulgators beschrieben und relativ zu den anderen Systemen bewertet werden. Gemeinsam mit den Löslichkeitsversuchen wird aus den Untersuchungen dieses Kapitels eine Grundlage geschaffen, um in Kapitel 8 eine Theorie zum Spaltmechanismus abzuleiten. Eventuell ergeben sich aus den gewonnenen Erkenntnissen auch Möglichkeiten zur Vorhersage, ob verschiedene disperse Systeme mit dem entwickelten Spaltverfahren dieser Arbeit erfolgreich aufgetrennt werden könnten und welche Betriebsparameter dafür erforderlich sind. Wünschenswert wäre die Entwicklung einfach durchführbarer Tests, die für die Vielzahl der angewendeten Grenzschichtstabilisatoren eine vorhersagbare Beurteilung der Spaltfähigkeit solcher disperser Systeme ermöglichen.

7.1 Phasengleichgewichte der Emulsionskomponenten mit Propan

Das Ziel der experimentellen Untersuchungen dieses Unterkapitels ist die Bestimmung der quantitativen Löslichkeiten der Emulsionskomponenten in Gegenwart von Propan. Ausgangspunkt des Emulsionsspaltverfahrens ist ein quaternäres Stoffsystem aus den beiden Hauptkomponenten Wasser und Öl (Emulsionsmatrix und Dispersphase), grenzflächenaktiven Substanzen und Propan. Da Öltröpfchen in Wasser in Form einer Emulsion dispergiert aber nicht

gelöst sind und auch die Emulsionsspaltung eine Auftrennung des komplexen Gemisches in zwei binäre oder maximal zwei ternäre Systeme (Öl-Propan-Tensid / Wasser-(Propan)-(Tensid)) beschreibt, wurden Löslichkeitsuntersuchungen an pseudobinären Teilsystemen durchgeführt. Dabei ist eine Komponente jeweils Propan.

7.1.1 Mineralöl BP 400 N[®] / Propan

Das aus Paraffinen, Naphthenen und Aromaten bestehende Mineralöl ist eine Hauptkomponente der Modellemulsionen. Die Bestimmung der qualitativen und quantitativen Phasengleichgewichte wurden in der Hochdrucksichtzelle mit variablem Innenvolumen durchgeführt. Vorgehensweise und Berechnungsgrundlagen sind in Kap. 5.2 und im Anhang II.IV beschrieben. Die Löslichkeiten und Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen sind in Abhängigkeit von den Parametern Druck und Temperatur in Abbildung 7.01 dargestellt.

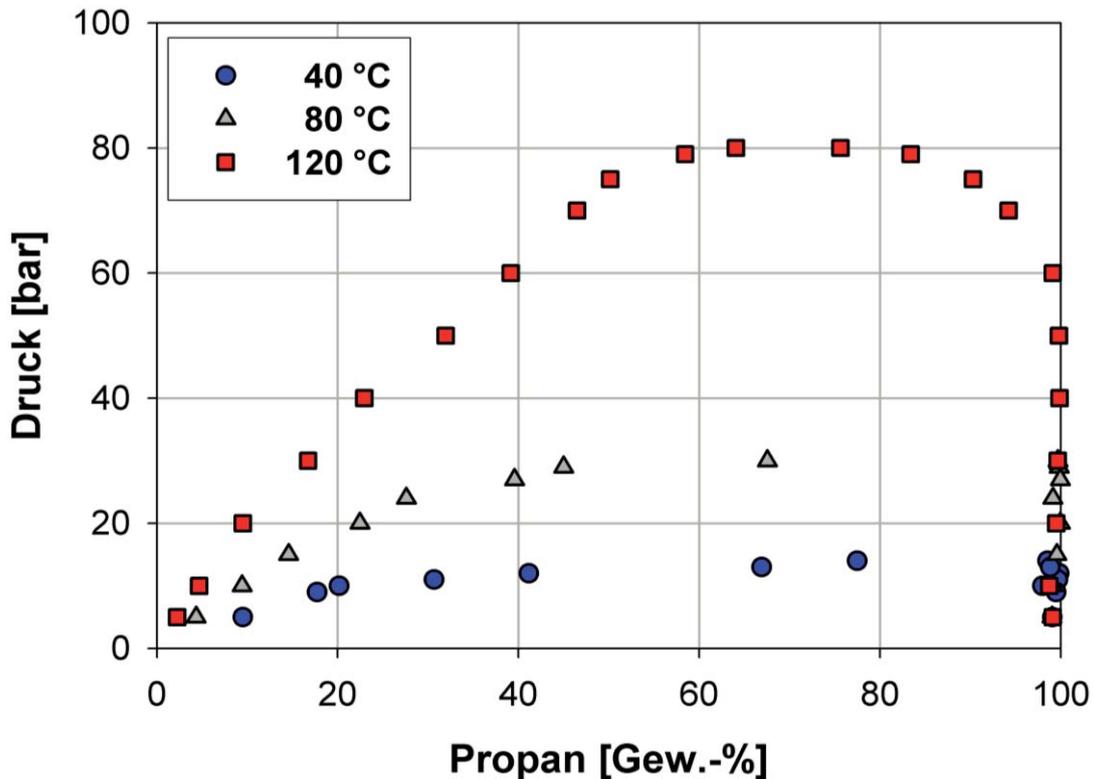


Abb. 7.01: Phasengleichgewichte des Stoffsystems Mineralöl BP 400 N[®] / Propan bei verschiedenen Temperaturen und Drücken

Aufgetragen sind in Abbildung 7.01 die Zusammensetzungen des zweiphasigen Pseudo-Binärstoffsystems unter Gleichgewichtsbedingung über dem Druck bei verschiedenen Temperaturen. Die gegenseitige Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab und entspricht qualitativ dem Löslichkeitsverhalten von Altölen in Gegenwart der Extraktionsmittel auf Kohlenwasserstoffbasis [Alex 2009]. In Tabelle 7.01 sind die ermittelten kritischen Systemdrücke zusammengefasst.

Temperatur [°C]	kritischer Systemdruck [bar]
25	10
40	15
60	22
80	32
100	53
120	83

Tab. 7.01: Kritische Systemdrücke des Pseudo-Binärstoffsystems Mineralöl BP 400 N[®] / Propan

Bei der Betrachtung der Isothermen in Abb. 7.01 fällt der starke Einfluss einer geringen Druckvariation auf die gegenseitige Löslichkeit auf. Je geringer die Temperatur, desto flacher verläuft die Binodale. Insbesondere bei 40°C ändert sich die Löslichkeit in der flüssigen Phase von 10 Gew.-% Propan bei 6 bar auf vollständige Mischbarkeit bei 15 bar. Die Löslichkeit von Ölkomponten in der Gasphase ist gering und steigt rapide erst in der Nähe des kritischen Systemdrucks an. Bei 120°C zeichnet sich durch den steileren Binodalenverlauf eine Beladung der Propanphase an löslichen Ölkomponten bereits vor dem kritischen Druck ab.

Bei den bezüglich des Propans unterkritischen Isothermen wird die Einphasigkeit nahe dem Propandampfdruck erreicht. Öl und flüssiges, unterkritisches Propan scheinen in jedem Verhältnis miteinander mischbar.

7.1.2 Destilliertes Wasser / Propan

Bei dem Wasser / Propan - Gemisch handelt es sich um ein bereits untersuchtes Stoffsystem. Daten zur gegenseitigen Löslichkeit finden sich in der Literatur. Die Ergebnisse der Literaturrecherche sind in Abbildung 7.02 zusammengefasst.

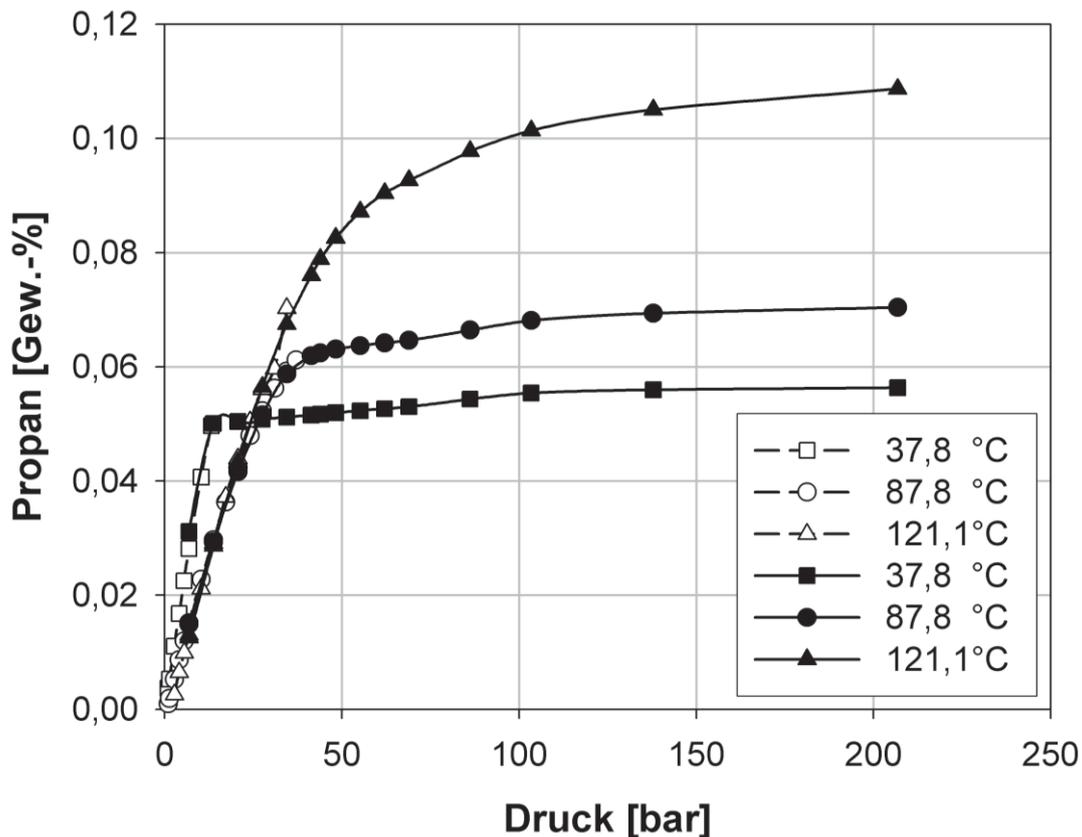


Abb. 7.02: Phasengleichgewichtsdaten von Propan in Wasser; ungefüllte Symbole: [Azar 1958]; ausgefüllte Symbole: [Koba 1953]

Stellvertretend für die Phasengleichgewichte des Systems Wasser / Propan wurden in Abbildung 7.02 drei Isothermen bei 37,8°C, 87,8°C und 121,1°C nach [Azar 1958] und [Koba 1953] über dem Druck aufgetragen. Die Abbildung 7.03 stellt die Löslichkeiten von Propan in Wasser bei ausgewählten Drücken über der Temperatur dar. Die Messdaten der Autoren zeigen gute Übereinstimmung. Den dargestellten Parameterbereich zeichnen geringe Propanlöslichkeiten in der wässrigen Phase aus. Bis etwa 20 bar treten die höheren Löslichkeiten eher bei niedrigeren Temperaturen auf, darüber kehrt sich die Temperaturabhängigkeit um.

Den Binodalenverläufen der Abbildung 7.03 zufolge ist der Temperatureinfluss auf die Löslichkeit von Propan in Wasser umso höher, je höher der Systemdruck ist. Bei niedrigeren Temperaturen scheint die druckbedingte Löslichkeitsänderung marginal.

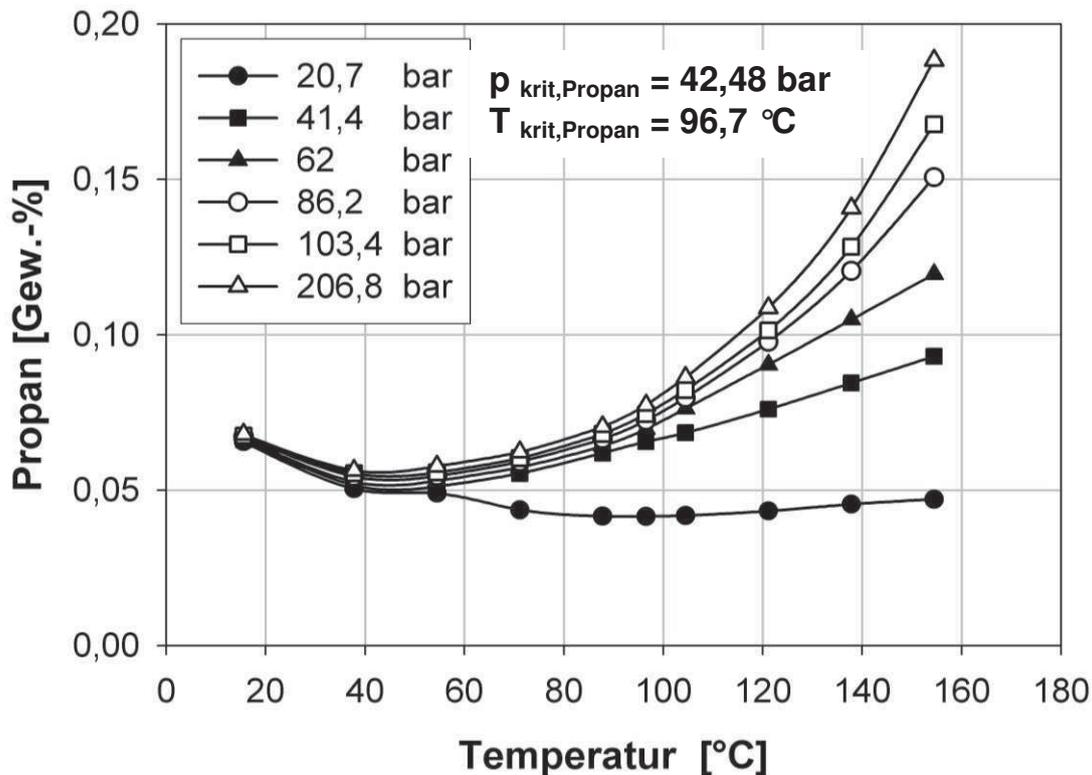


Abb. 7.03: Phasengleichgewichtsdaten von Propan in Wasser; [Chap 2004], [Tson 2001], [Brun 1990], [Wehe 1961], [Azar 1958], [Koba 1953]

Die Hauptkomponenten der Emulsionen Öl und Wasser zeigen demnach konträres Propanlöslichkeitsverhalten. Während Propan im öligen Dispersionsanteil gut löslich ist, enthält die wässrige Komponente unter Propanbeaufschlagung nahezu keinen Gasanteil.

7.1.3 Emulgatoren / Propan

Mit grenzflächenaktiven Substanzen werden Emulsionen stabilisiert. Durch Anreicherung der amphiphilen Moleküle an der Tropfengrenzfläche nimmt die Grenzflächenspannung ab und damit auch das Bestreben des Systems zur Verkleinerung der Phasenberührungsfläche durch Koaleszenz. Der irreversiblen Koaleszenz entgegenwirkende, stabilisierende Funktion übt bei nichtionischen Emulgatoren gemäß Kapitel 2.4.2 die sterische Ausrichtung der Tensidmoleküle aus. Ionische Tenside, wie beispielsweise Natriumlaurylathersulfat (NLES), wirken einer Koaleszenz durch eine elektrostatische Doppelschicht entgegen. Für den Vorgang der Emulsionsspaltung sind demnach Betrachtungen im Phasenverhalten zwischen Emulgierhilfsstoffen und verdichtetem Gas von besonderer Bedeutung. Die Ergebnisse der Phasengleichgewichtsbestimmungen sind in den folgenden Unterkapiteln aufgeführt.

7.1.3.1 FAEO Dehydol 04[®] / Propan

Die gegenseitige Löslichkeit des Emulgierhilfsstoffs Dehydol 04[®] und Propans ist bei drei Temperaturen, davon eine bezüglich des verdichteten Gases überkritisch, experimentell anhand der statisch-analytischen Methode bestimmt worden. In Abhängigkeit des Druckes sind in Abbildung 7.04 die Zusammensetzungen der Systemphasen graphisch dargestellt.

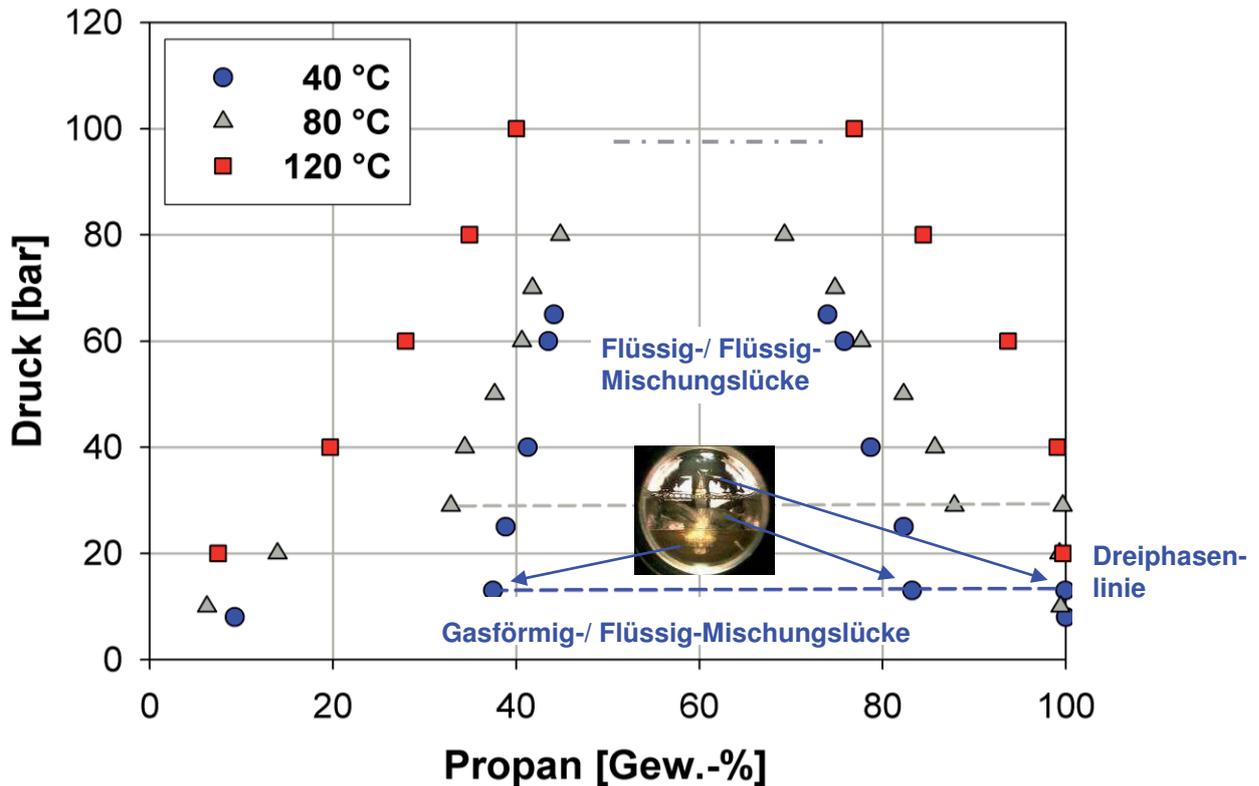


Abb. 7.04: Phasengleichgewichte des Stoffsystems FAEO Dehydol 04[®] / Propan bei ausgewählten Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck

Gemeinsam sind den Isothermen die zunehmenden gegenseitigen Löslichkeiten der koexistierenden Phasen mit steigendem Druck. Invers dazu verhält sich die Temperaturabhängigkeit. Mit steigender Temperatur wurde unter isobaren Bedingungen eine Abnahme der Löslichkeit festgestellt. Daraus kann eine Abnahme der Lösungsenthalpie schlussgefolgert werden.

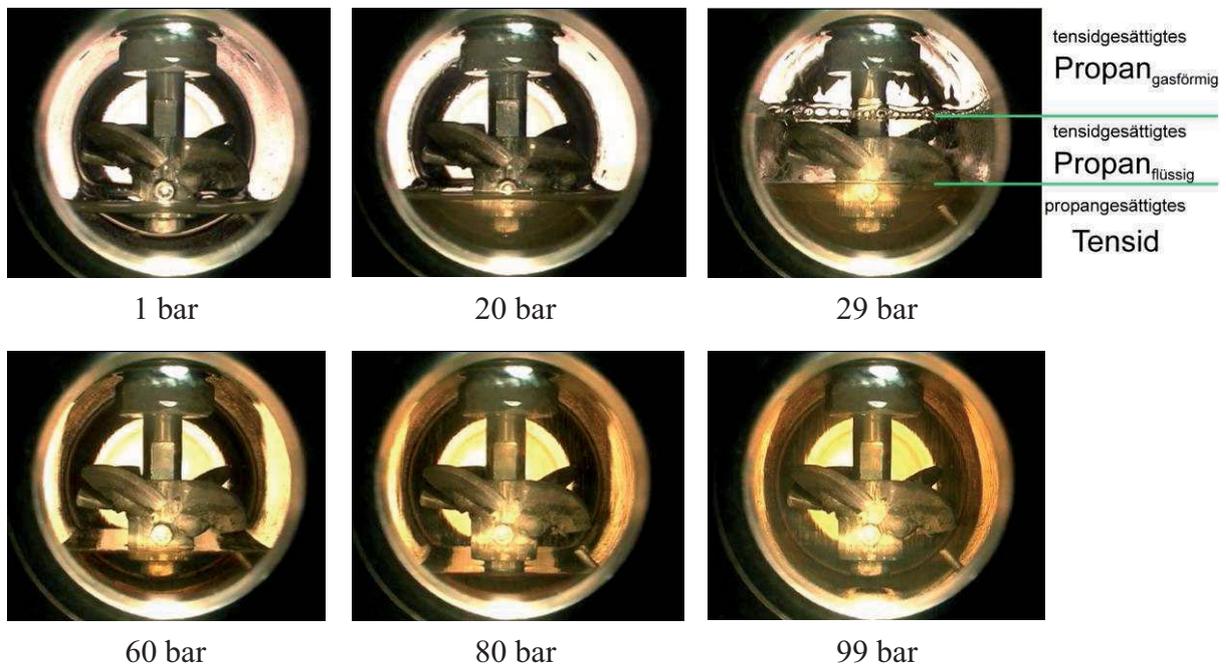


Abb. 7.05: Phasenverhalten des Binärstoffsystems Dehydol 04[®] / Propan bei $T = 80^{\circ}\text{C}$ und verschiedenen Drücken

Das qualitative Phasenverhalten der 80°C-Isothermen in Abbildung 7.05 deutet durch den Anstieg des Flüssigkeitsspiegels eine mit steigendem Druck vermehrte Gaseinlösung in die Emulgatorsubstanz an. Die deutliche Verfärbung der flüssigen Propanphase oberhalb von 29

bar kann als Indikator für zunehmende Löslichkeit von Emulgator im Propan verstanden werden.

Bei 29 bar liegt das Stoffsystem unter Dreiphasenbedingungen vor. In Abbildung 7.04 ist die Phasenkoexistenz durch die Dreiphasenlinie in beiden unterkritischen Isothermen eingetragen. Zur flüssigen Emulgatorphase kommen jeweils eine flüssige und eine gasförmige Propanphase hinzu. Bis zu dieser Druckstufe überwiegt die Einlösung des Propan in der flüssigen Emulgierhilfsstoffphase. Ca. 32 Gew.-% Propan sind in der unteren flüssigen Phase gelöst, die mittlere flüssige Phase setzt sich zu ca. 12 Gew.-% aus propanlöslichem Tensidanteil zusammen, hingegen liegt die Löslichkeit von grenzflächenaktiver Substanz in der propanreichen gasförmigen Phase im Bereich der Messungenauigkeit. Liegt das verdichtete Stoffgemisch als flüssiges Zweiphasensystem vor, überwiegt die Löslichkeit der Tensidmoleküle in der Propanphase und führt zu einer Phasenspiegelabnahme mit steigendem Druck. Bei 99 bar stellt sich für das betrachtete System vollständige Mischbarkeit ein. Einlösungen von Tensiden in die Propanphase treten bei 120°C oberhalb von 40 bar auf.

7.1.3.2 FAEO Synative AC 3370 V[®] / Propan

Synative AC 3370 V[®] gehört zur gleichen Emulgatorfamilie wie die im vorangehenden Unterkapitel beschriebene Emulgierhilfssubstanz Dehydol 04[®], hat aber aufgrund des geringeren Anteils an Ethylenoxideinheiten einen stärker lipophilen Charakter. Um die Löslichkeiten beider Emulgatoren im Propan vergleichen zu können, wurden die Phasengleichgewichtsuntersuchungen auf identischen Temperaturniveaus durchgeführt. Die gegenseitige Löslichkeitszunahme beider Substanzen in den koexistierenden Phasen mit Steigerung des Druckes ist auch eine Eigenschaft dieser Mischung. Die isobare Löslichkeitsabnahme bei Steigerung der Temperatur ist mit dem Dehydol 04[®] / Propan - Systemverhalten identisch.

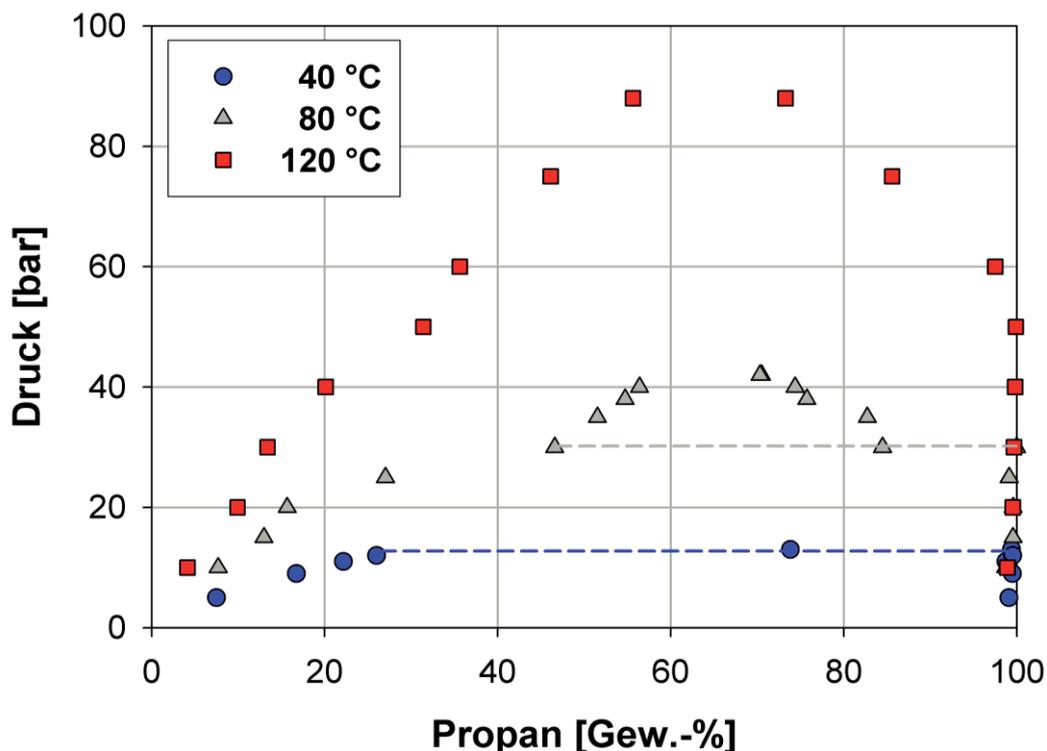


Abb. 7.06: Phasengleichgewichte des Stoffsystems FAEO Synative AC 3370 V[®] / Propan bei ausgewählten Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck

Im Vergleich zum im vorigen Unterkapitel beschriebenen Systemverhalten des FAEO Dehydol 04[®] in Gegenwart von Propan bestehen jedoch in den quantitativen Löslichkeiten Unterschiede. Die kritischen Systemdrücke werden bereits bei niedrigeren Druckniveaus er-

reicht. Oberhalb der in Tab. 7.02 aufgeführten Druckwerte befindet sich das System ausserhalb des von der Binodalen abgegrenzten Zweiphasengebietes und weist vollständige Mischbarkeit auf.

Temperaturen [°C]	kritischer Systemdruck [bar]
40	16
60	22
80	42
120	89

Tab. 7.02: Kritische Systemdrücke des Pseudo-Binärstoffsystems Synative AC 3370 V[®] / Propan

Bei 40°C geht das System direkt von der Dreiphasigkeit in eine vollständige Mischbarkeit über. Im Vergleich zum Dehydol 04[®] ist bei 80°C kaum eine Löslichkeit der grenzflächenaktiven Substanz im verdichteten Gas festzustellen. In der flüssigen Propanphase lösen sich bereits im Dreiphasenzustand ca. 16 Gew.-% Emulgator. Durch die zunehmende gegenseitige Löslichkeit liegt bereits bei 42 bar ein homogenes Gemisch vor. Die Dreiphasenzustände bei 40°C und 80°C sind in Abbildung 7.06 eingezeichnet. Die Löslichkeiten unter der höchsten untersuchten Temperatur von 120°C sind im Vergleich zu den anderen verwendeten Emulgatoren am geringsten. Eine Anreicherung der propanreichen Phase an grenzflächenaktiven Substanzen kann erst ab ca. 55 bar festgestellt werden.

7.1.3.3 NLES Texapon N 70[®] / Propan

Das Löslichkeitsverhalten dieses Emulgators unterscheidet sich von den untersuchten Fettalkoholethoxylaten (FAEO) Dehydol 04[®] und Synative AC 3370 V[®]. In Abbildung 7.07 sind die temperatur- und druckabhängigen Zusammensetzungen der propanreichen Phase aufgetragen.

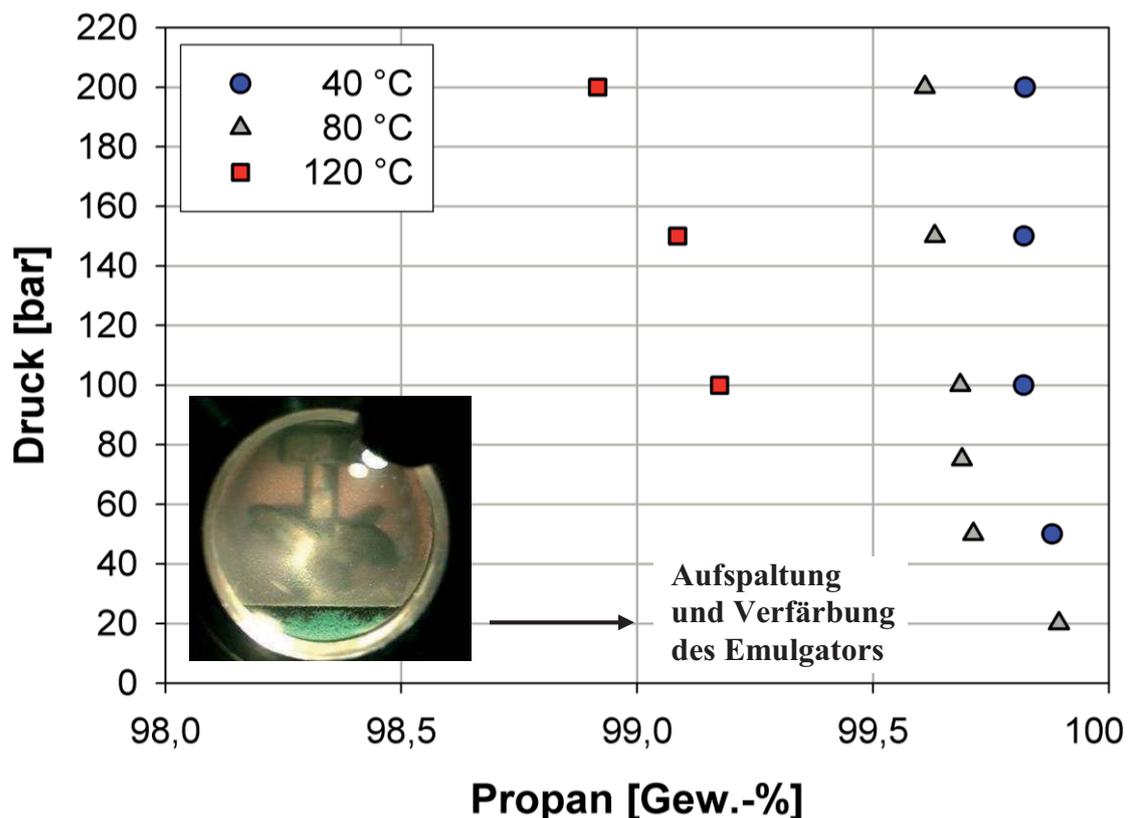


Abb. 7.07: Phasengleichgewichte des Stoffsystems NLES Texapon N 70[®] / Propan bei ausgewählten Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck

Die Löslichkeit von Texapon N 70[®] in unterkritischem Propan beträgt im untersuchten Druckbereich von 1 bis 200 bar weniger als 0,5 Gew.-%. Im Gegensatz zu den FAEO-Propan-Systemen erscheinen die Löslichkeiten der Emulgatoren im Propan nur leicht druckabhängig. Ein weiterer Unterschied im Vergleich zu den FAEO-Propan-Systemen liegt in der gegensätzlichen Temperaturabhängigkeit. Mit gesteigerter Temperatur kann mehr Emulgator in der koexistierenden gasreichen Phase gelöst werden. Doch selbst bei 120°C unter 200 bar beträgt die Einlösung von Texapon N 70[®] in Propan lediglich ca. 1 Gew.-%.

Das qualitative Phasenverhalten des anionischen Emulgators NLES Texapon N 70[®] in Gegenwart verdichteten Propans ist in Abbildung 7.08 dargestellt.

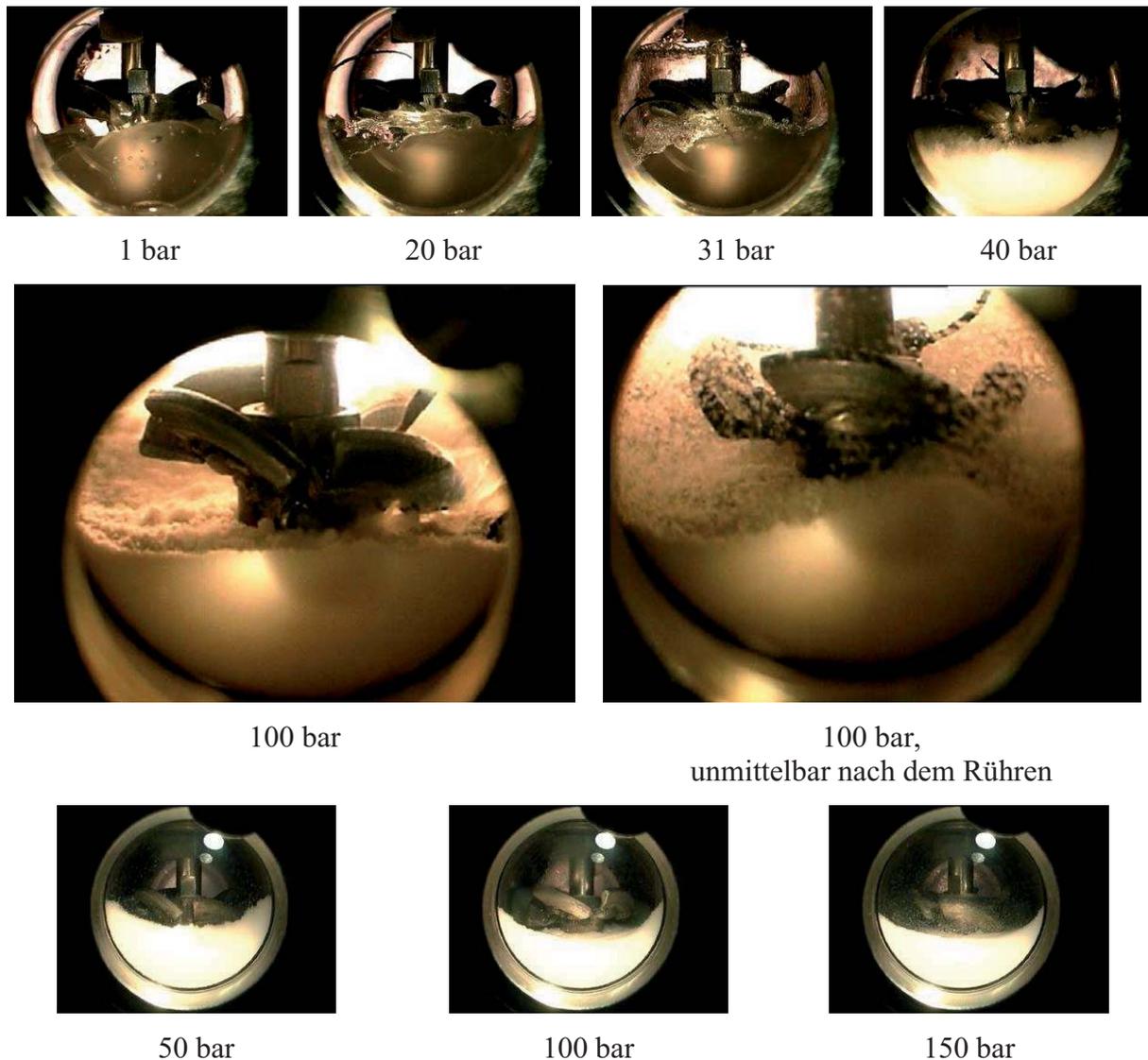


Abb. 7.08: Phasenverhalten des Pseudo - Binärstoffsystems Texapon N 70[®] / Propan bei T = 80°C und verschiedenen Druckwerten

Die vorgelegte Emulgatormenge verleiht den Eindruck einer gelartigen, viskosen Substanz. Die gegenseitige Löslichkeit gasförmigen Propans und grenzflächenaktiver Substanz erscheint gering, die Viskosität ist zur Probenahme und Ermittlung des quantitativen Phasenverhaltens der flüssigen, tensidreichen Phase zu hoch. In Gegenwart von in zwei Phasen vorliegendem Propan ändert der Emulgator seine Erscheinungsform von viskos in wollartig. Bei Druckwerten oberhalb des Dreiphasengebietes wird der Emulgator pulverförmig und rieselfähig. Als Beispiel sind die Aufnahmen des Systems bei 50, 100 und 150 bar beigefügt. Erkennbar ist die pulverförmige Konsistenz des Emulgators am unebenen Phasenspiegel. Mit

steigendem Systemdruck kann unter isothermen Bedingungen eine abnehmende Partikelgröße des Pulvers festgestellt werden, das Volumen der pulverförmigen Emulgatorphase sinkt. Bei den empirischen Untersuchungen wurden als Besonderheit die Auftrennung und Verfärbung des Emulgators bei 120°C und 20 bar beobachtet. Unter höheren Drücken oder anderen Temperaturen war dieses Phänomen nicht vorzufinden. In Abbildung 7.09 ist der vorgelegte ionische Emulgator in Gegenwart von Propan bei 120°C und 20 bar anhand von Fotografien präsentiert. Die zeitabhängige Reihenfolge der Aufnahmen visualisiert die Auftrennung des Emulgators in zwei Phasen. Der Startzeitpunkt der Aufzeichnung ist bei Erreichen der Temperatur von $T = 120^\circ\text{C}$ und des Druckes $p = 20$ bar durch die Zugabe von Propan nach Ausschalten des Rührers gewählt. Nach ca. 1 h ist die Separation abgeschlossen. Die Phasen sind durch die Einbringung mechanischer Rührenergie nicht mehr homogenisierbar, die Phasenseparierung der Tensidsubstanz scheint irreversibel zu sein.

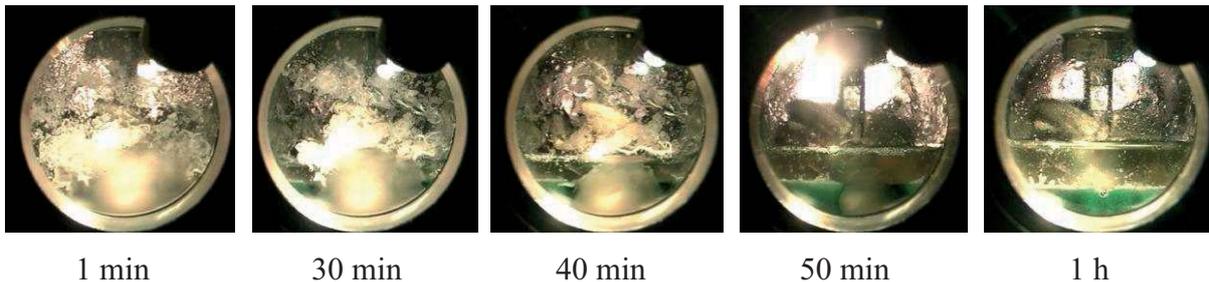


Abb. 7.09: Zeitabhängige Separation des Emulgators Texapon N 70[®] bei $T = 120^\circ\text{C}$ in Gegenwart von verdichtetem Propan bei $p = 20$ bar

Um einen Hinweis auf die Zusammensetzung der Emulgatorphasen zu erhalten, wurde der Systemdruck durch Propanzugabe gesteigert. Den Aufnahmen der Abbildung 7.10 ist eine Volumenzunahme der oberen Phase zu entnehmen, die Propanlöslichkeiten in der unteren grünlich gefärbten Phase scheinen nahezu druckunabhängig. Dabei könnte es sich aufgrund der unterschiedlichen Propanlöslichkeiten bei der unteren Phase entweder um den hydrophilen Anteil des Emulgators oder den Wassergehalt der Ausgangssubstanz handeln. Der transparente Anteil des Natriumlaurylethersulfats Texapon N 70[®] erscheint aufgrund der Mischbarkeit mit Propan lipophil.

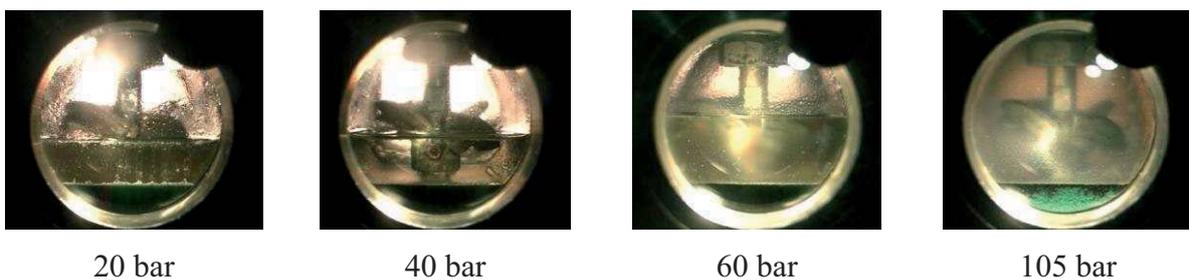
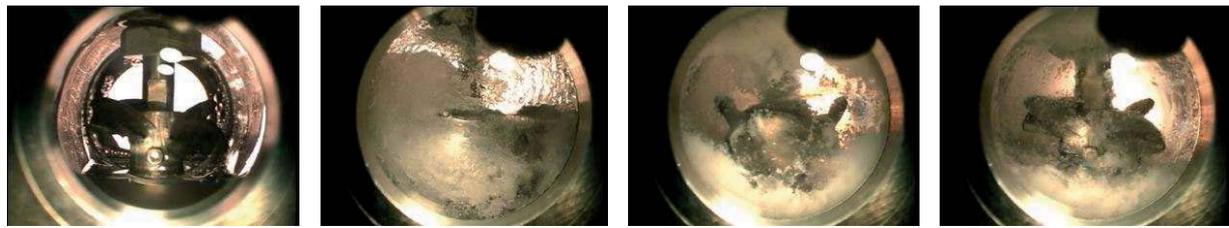


Abb. 7.10: Qualitative Phasengleichgewichte der Emulgatorsplattprodukte und Propan bei $T = 120^\circ\text{C}$ und verschiedenen Drücken

7.1.3.4 APG Plantacare 1200 UP[®] / Propan

Das Phasenverhalten dieses nichtionischen Emulgators unterscheidet sich von dem der FAEO-Kategorie, weist zum NLES / Propan-System jedoch Gemeinsamkeiten auf. Als quantitativ messbar erwies sich lediglich die Einlösung von Emulgatorsubstanz in die Propanphase bei 40°C. Das Systemverhalten wird in Gegenwart verdichteten Propans mittels der 40°C-Isothermen in den Abbildungen 7.11 und 7.12 gezeigt.



1 bar

13 bar

50 bar

150 bar

Abb. 7.11: Phasenverhalten des Pseudo-Binärstoffsystems Plantacare 1200 UP[®]/ Propan bei $T = 40^{\circ}\text{C}$ und verschiedenen Drücken

Die Beaufschlagung der viskosen Ausgangssubstanz mit verflüssigtem Propan überführt die grenzflächenaktive Substanz in eine klebrige, weissliche Masse, die Form und Konsistenz über den untersuchten Druckbereich beibehält. Aufgrund der hohen Viskosität der unteren Phase konnte nur die Zusammensetzung der gasreichen Phase bestimmt werden. Die Löslichkeit des Alkylpolyglucosids im Propan bei 40°C ist in Abbildung 7.12 aufgetragen. Nahezu druckunabhängig liegt die geringe Einlösung im Bereich der Messungsgenauigkeit.

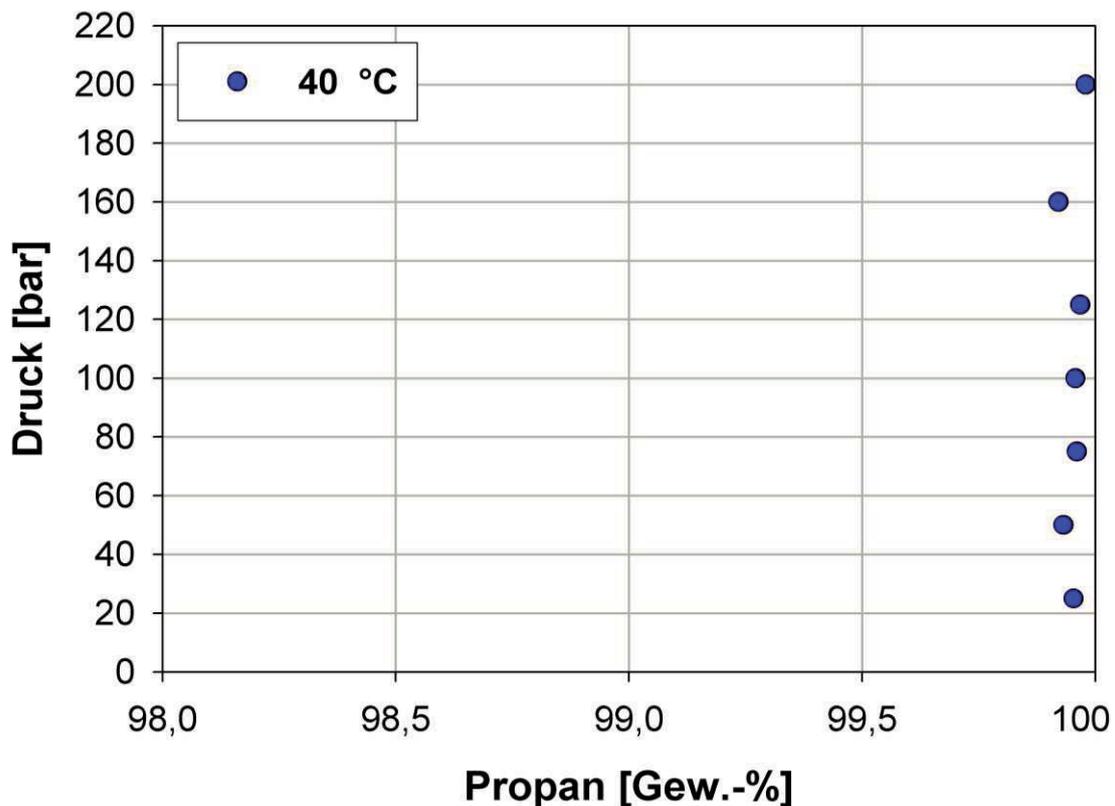


Abb. 7.12: Phasengleichgewichte des Pseudo-Binärstoffsystems APG Plantacare 1200 UP[®]/ Propan bei $T = 40^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit vom Druck

Die Steigerung der Temperatur führt in diesem Pseudo-Binärstoffsystem in Gegenwart flüssigen Propan zur Bildung von Schaum hoher Beständigkeit. Die Aufnahmen der Abbildung 7.13 stehen stellvertretend für das Systemverhalten bei 80°C und 120°C . Gasförmiges Propan führt zu einer etwas schäumenden, weißen, viskosen Substanz. Die Gegenwart flüssigen bzw. überkritischen Propan führt zu einer homogenen stabilen Schaumphase.

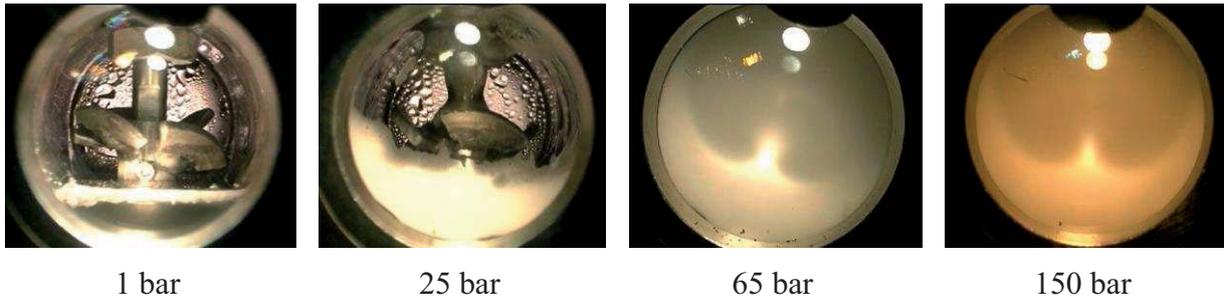


Abb. 7.13: Phasenverhalten des Pseudo-Binärstoffsystems Plantacare 1200 UP[®] / Propan bei $T = 80^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit vom Druck

Eine Probenahme ist zwar möglich, führt jedoch zu einer voluminösen Probe mit hohem Gasgehalt. Dieser Schaum weist eine hohe Stabilität auf. In Abbildung 7.14 ist ein Beispiel der aus der Hochdrucksichtzelle entnommenen Schaumphase dargestellt.



Abb. 7.14: Voluminös schaumartige Probeentnahme der 80°C - und 120°C - Isothermen des Pseudo-Binärstoffsystems Plantacare 1200 UP[®] / Propan, expandiert von 100 bar gegen Atmosphärendruck

Tabelle 7.03 fasst die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen emulgatorspezifisch zusammen. Qualitativ werden die gegenseitigen Löslichkeiten der Pseudo-Binärstoffsysteme sowie deren Veränderungen mit Temperatur- und Druckvariation beurteilt.

Substanz:		Mineralöl BP 400 N [®]	Dehydrol 04 [®] (FAEO)	Synative AC 3370 V [®] (FAEO)	Texapon N 70 [®] (NLES)	Plantacare 1200 UP [®] (APG)
Propan	Löslichkeit	++	+	++	--	--
	T ↑	↓	↓	↓	(↑)	/
	p ↑	↑	↑	↑	(↑)	≅
Zeichenerklärung:						
Löslichkeiten :		++ sehr gut	+ gut	0	- schlecht	-- sehr schlecht
Änderungen :		↑ Zunahme		≅ unverändert		↓ Abnahme

Tab. 7.03: Zusammenfassung und Vergleich der Löslichkeitsverhalten der untersuchten pseudo-binären Stoffsysteme

In diesem Unterkapitel wurde das quaternäre Phasenverhalten von Emulsionen unter Spaltbedingungen auf Binärsysteme rückgeführt und unter Temperatur- und Druckvariation untersucht. Mineralöl BP 400 N[®] und Propan zeigen gutes gegenseitiges Lösungsvermögen in den koexistierenden Phasen, Wasser und Propan sind im untersuchten Druck- (1-200 bar) und Temperaturbereich (20-120°C) kaum miteinander mischbar. Deutliche Unterschiede im Lösungsverhalten weisen die verschiedenen grenzflächenaktiven Substanzen in Gegenwart von verdichtetem Propan auf. Die Gruppe der FAEO-Tenside charakterisiert vergleichsweise hohe Löslichkeiten in Gegenwart des Extraktionsmittels Propan in den koexistierenden Phasen. NLES- und APG-Emulgatoren sind nahezu unlöslich in Propan. Das Lösungsvermögen von Texapon N 70[®] in Propan steigt isobar mit zunehmender Temperatur im Gegensatz zu den übrigen getesteten Emulgatoren.

Die Überführung des flüssigen Emulgators Texapon N 70[®] in ein pulverförmiges, rieselfähiges Produkt und die Bildung einer beständigen Schaumphase des Emulgators Plantacare 1200 UP[®] jeweils in Gegenwart flüssigen Propan sind Besonderheiten der beiden Systeme.

7.2 Temperaturabhängige Löslichkeit der Emulgatoren in den Emulsionshauptkomponenten

Der HLB-Wert gibt einen Hinweis auf die Löslichkeit von Emulgatoren in den Komponenten der Dispersion. Das Verhältnis hydrophiler zu lipophilen chemischen Gruppen der grenzflächenaktiven Substanz erlaubt Rückschlüsse sowohl auf den bevorzugt gebildeten Emulsionstyp als auch auf die Löslichkeitsaffinitäten der Tenside in den beteiligten Phasen. Bei Emulgatoren mit HLB-Werten > 10 überwiegt der hydrophile Charakter, bevorzugt werden Ö/W-Emulsionen stabilisiert und die Löslichkeit des Emulgators überwiegt in der wässrigen Phase.

Um die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsverhaltens zu untersuchen, wurden pseudo-binäre Mischungen aus Emulgator / Mineralöl und Emulgator / Wasser in einem vereinheitlichten Anrührverfahren hergestellt und das Entmischungsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur dokumentiert. Dazu wurden die Proben mindestens 12 h im Wärmeschrank auf entsprechendem Temperaturniveau aufbewahrt. Es wurden jeweils fünf verschiedene Zusammensetzungen der binären Systeme gewählt, um Einflüsse der Gemischanteile miterfassen zu können. In nachfolgender Tabelle sind die Zusammensetzungen der Mischungen aufgeführt.

Bezeichnung	System: Wasser / Emulgator [Gew.-%]	Bezeichnung	System: Öl / Emulgator [Gew.-%]
W/E 90/10	90 / 10	Ö/E 90/10	90 / 10
W/E 70/30	70 / 30	Ö/E 70/30	70 / 30
W/E 50/50	50 / 50	Ö/E 50/50	50 / 50
W/E 30/70	30 / 70	Ö/E 30/70	30 / 70
W/E 10/90	10 / 90	Ö/E 10/90	10 / 90

Tab. 7.04: Gemischzusammensetzungsvorgaben pseudo - binärer Systeme (Wasser / Emulgator und Öl / Emulgator) zur Untersuchung des thermischen Einflusses auf die gegenseitigen Löslichkeiten (W: Wasser; Ö: Mineralöl BP 400 N[®]; E: Emulgator)

Alle verwendeten fünf Emulgatoren wurden jeweils mit Wasser bzw. mit Öl gemäß der in der Tabelle 7.04 aufgeführten Zusammensetzungen vermischt und einer Temperaturänderung ausgesetzt. Der Entmischungsgrad und die Anzahl der auftretenden Phasen wurden dokumentiert.

7.2.1 Löslichkeit Emulgator / Wasser

7.2.1.1 FAEO Dehydol LS 3 DEO-N[®] / Wasser

Das Fettalkoholethoxylat Dehydol LS 3 DEO-N[®] verfügt nach Herstellerangaben über einen HLB-Wert nach Griffin von 9. Bei 20°C kann über den gesamten untersuchten Zusammensetzungsbereich vollständige Mischbarkeit des Emulgators in der wässrigen Phase festgestellt werden. In Abbildung 7.15 sind Aufnahmen des homogenen Stoffsystems unter Raumtemperaturbedingungen zusammengestellt.

Jeweils gleiche Füllmengen der Stoffgemische werden in Standzylindern entsprechend der unterschiedlichen Gemischzusammensetzungen vorgelegt. Bei 90%-igem Wassergehalt tritt in der Probe oberhalb der flüssigen Phase Schaumbildung auf.

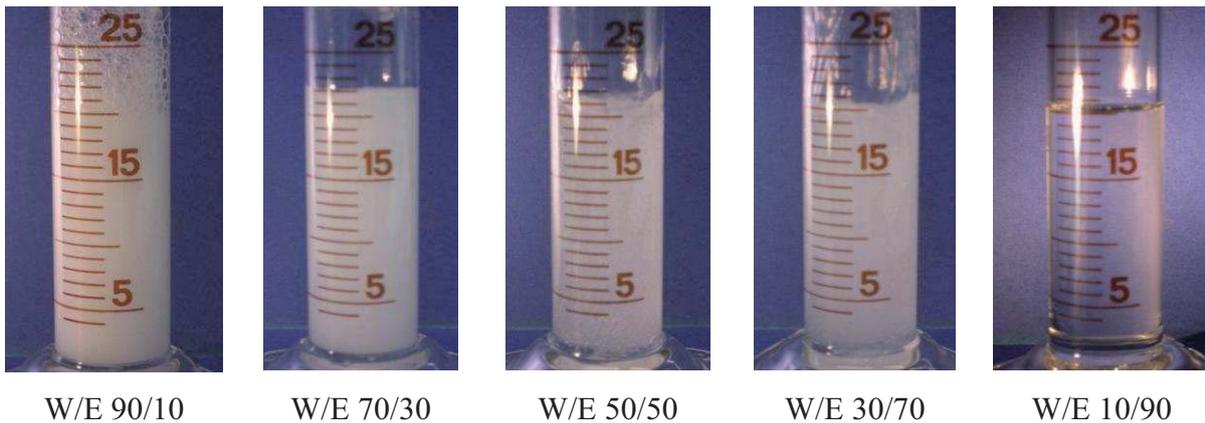


Abb. 7.15: Wasser (W) / Dehydol LS 3 DEO-N[®] (E) - Gemische unterschiedlicher Zusammensetzungen bei T = 20 °C und Atmosphärendruck

Mit zunehmendem Emulgatorgehalt ändern sich die Farbe und Konsistenz des Gemisches von milchig mit verstärktem Auftreten von Schaum über die Bildung gelartiger Strukturen höherer Viskosität bis zu transparenter Flüssigkeit. Nach der Erwärmung des Pseudo-Binärkomponentengemisches auf 50°C sind gemäß Abbildung 7.16 Entmischungen in eine wasser- und eine emulgatorreiche Phase zu erkennen.

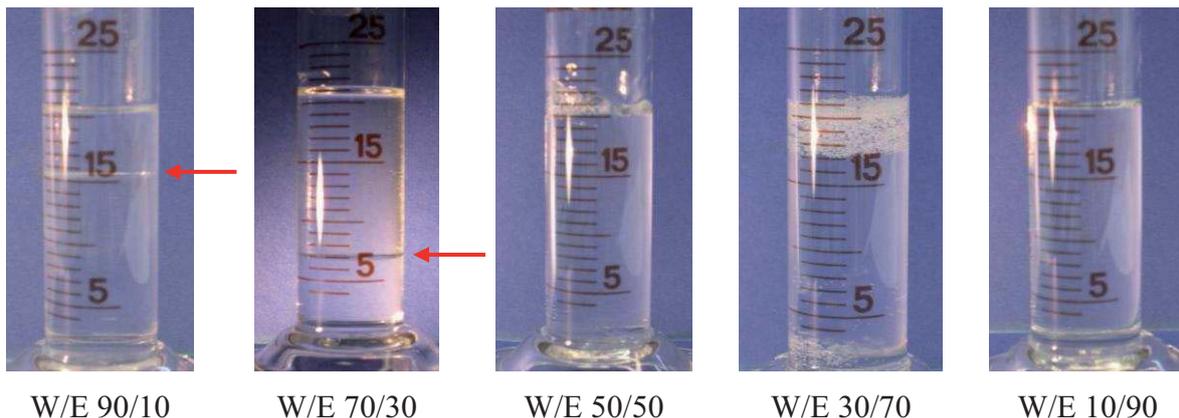


Abb. 7.16: Wasser (W) / Dehydol LS 3 DEO-N[®] (E) - Gemische unterschiedlicher Zusammensetzungen bei T = 50 °C und Atmosphärendruck

Bis zu einem Emulgatoranteil von 30 Gew.-% in der wässrigen Mischung ergeben sich Phasenseparationen. Aufgrund der Lage des Phasenspiegels kann lediglich von einer teilweisen Gemischauftrennung ausgegangen werden. Bildet hingegen der Emulgator mengenmäßig die Hauptkomponente, so ergeben sich durch die Temperatursteigerung um 30 K keine Änderungen des einphasigen Systemzustandes im Vergleich zum Ausgangsgemisch.

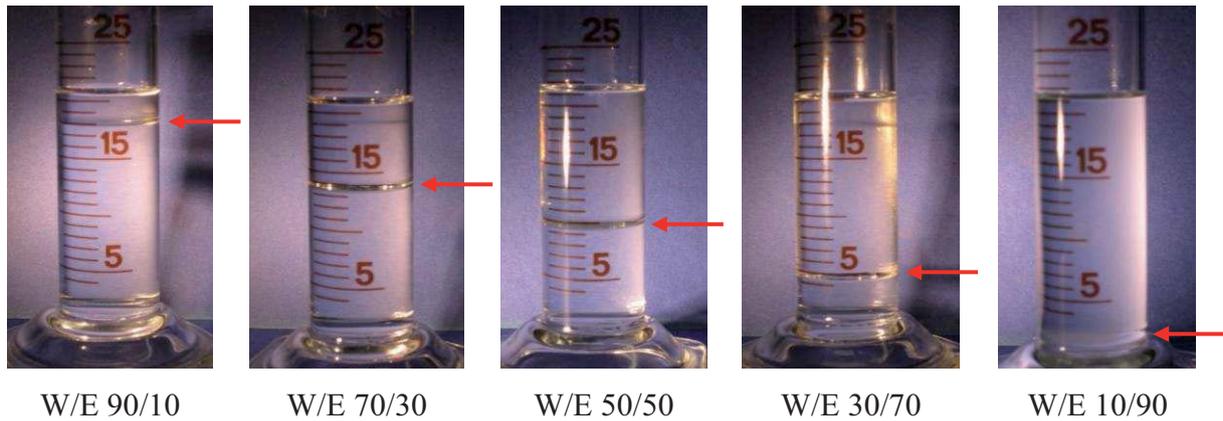


Abb. 7.17: Wasser (W) / Dehydol LS 3 DEO-N[®] (E) - Gemische unterschiedlicher Zusammensetzungen bei T = 90 °C und Atmosphärendruck

Die Temperatursteigerung auf 90°C führt zu flüssigen Systemen, die alle Entmischungen zeigen. Die untere Phase entspricht der emulgatorgesättigten Wasserphase, das obere separierte Kompartiment besteht überwiegend aus grenzflächenaktiver Substanz. Verglichen mit den Ausgangsvolumina liegen nahezu vollständige Phasenseparierungen vor. Nach Entnahme der Proben aus dem Wärmeschrank und Lagerung bei Raumtemperatur stellt sich erneut vollständige homogene Mischbarkeit ein. Das deutet zugleich an, dass die Tenside wahrscheinlich thermisch nicht zerstört wurden.

7.2.1.2 FAEO Synative AC 3370 V[®] / Wasser

Synative AC 3370 V[®] verfügt über weniger Ethylenoxideinheiten und einen ausgeprägteren lipophilen Anteil. Die Gegenüberstellung lipo- und hydrophiler Anteile zeigt in der Bilanzierung einen überwiegend öl- und fettliebenden Charakter, der HLB-Wert ist seitens des Herstellers mit 6 angegeben.

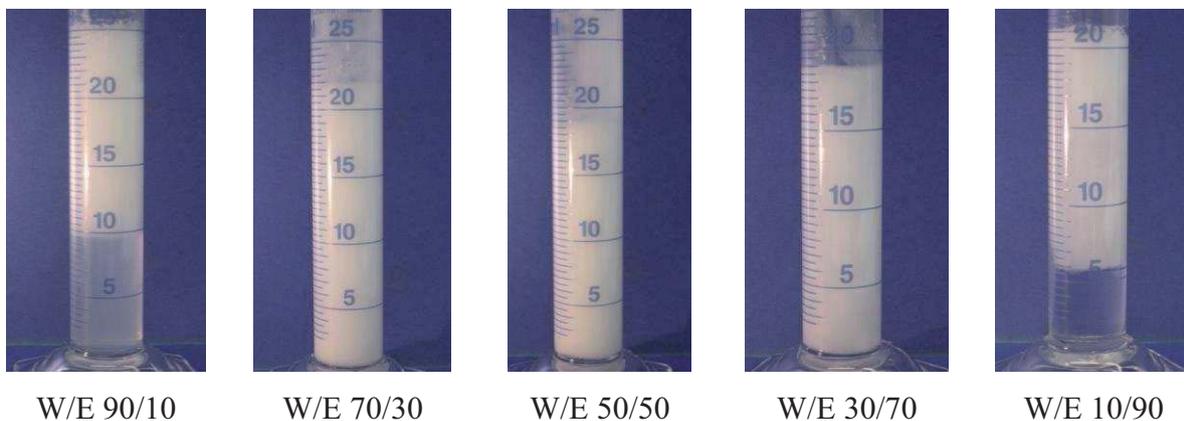


Abb. 7.18: Wasser (W) / Synative AC 3370 V[®] (E) - Gemische unterschiedlicher Zusammensetzungen bei T = 20 °C und Atmosphärendruck

Die Herstellung einer wässrigen Lösung bei Raumtemperatur gelingt nicht bei jeder Zusammensetzung. Überwiegt der Wasseranteil, ist das System nicht vollständig mischbar, überwiegt hingegen der Emulgatoranteil, bildet sich ein hochviskoses, kaum fließfähiges Fluid. Im mittleren Konzentrationsbereich können milchige fließfähige Gemische erstellt werden. Bei Temperatursteigerung ergeben sich ebenfalls Phasentrennungen, im Vergleich zum Emulgator Dehydol LS3 DEO-N[®] stellen sich identische Entmischungsgrade bereits auf niedrigeren Temperaturniveaus ein.

In Abbildung 7.19 sind zwei ausgewählte Zusammensetzungen von Wasser und Emulgator bei 50°C und 90°C dargestellt. Bei den experimentellen Untersuchungen zeigt sich bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturerhöhungen ein hoher Entmischungsgrad.

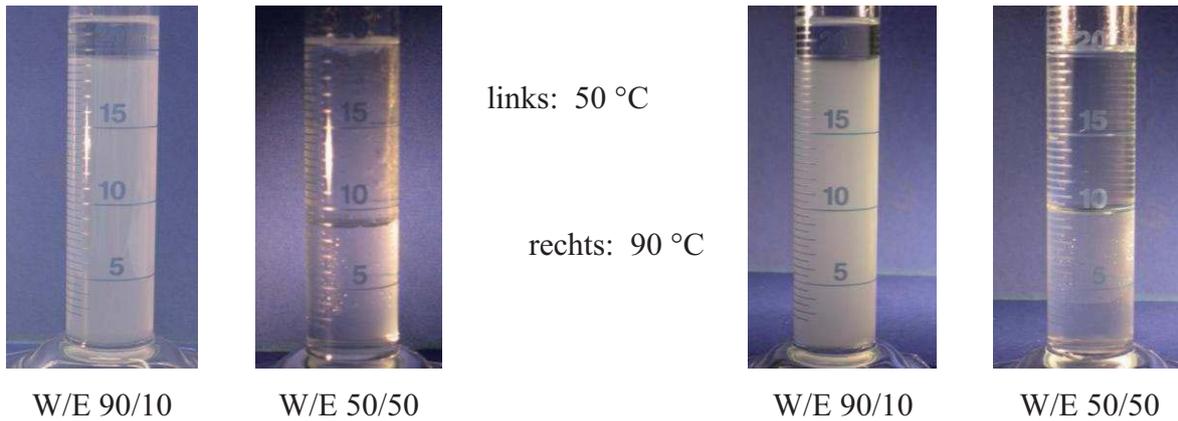


Abb. 7.19: Wasser (W) / Synative AC 3370 V[®] (E) - Gemische unterschiedlicher Zusammensetzungen bei $T = 50^{\circ}\text{C}$ bzw. $T = 90^{\circ}\text{C}$ und Atmosphärendruck

Im gesamten untersuchten Zusammensetzungsbereich wurde eine Phasenseparierung durch thermische Belastung erzielt.

7.2.1.3 FAEO Dehydol 04[®] / Wasser

Aus der Gruppe der Fettalkoholethoxylate weist der Emulgator Dehydol 04[®] mit einem HLB-Wert von 12 die größte Hydrophilie auf. Wässrige Systeme sind bei Raumtemperatur vollständig mischbar, flüssig und transparent. Mit Temperatursteigerung bewegt sich auch diese Stoffkombination in ein Zweiphasengebiet, jedoch auf den vergleichsweise höchsten Temperaturniveaus.

7.2.1.4 Vergleich der Löslichkeiten aller Emulgatoren / Wasser

Zur Ermittlung der notwendigen Energie zur Phasenseparierung in Abhängigkeit des Hydrophiliecharakters der Emulgatorsubstanz wurden die drei beschriebenen Fettalkoholethoxylate, das nicht-ionische Alkylpolyglucosid sowie das anionische Natriumlauryl ethersulfat mit Wasser in einem Volumen-Verhältnis von jeweils 50 / 50 gemischt.

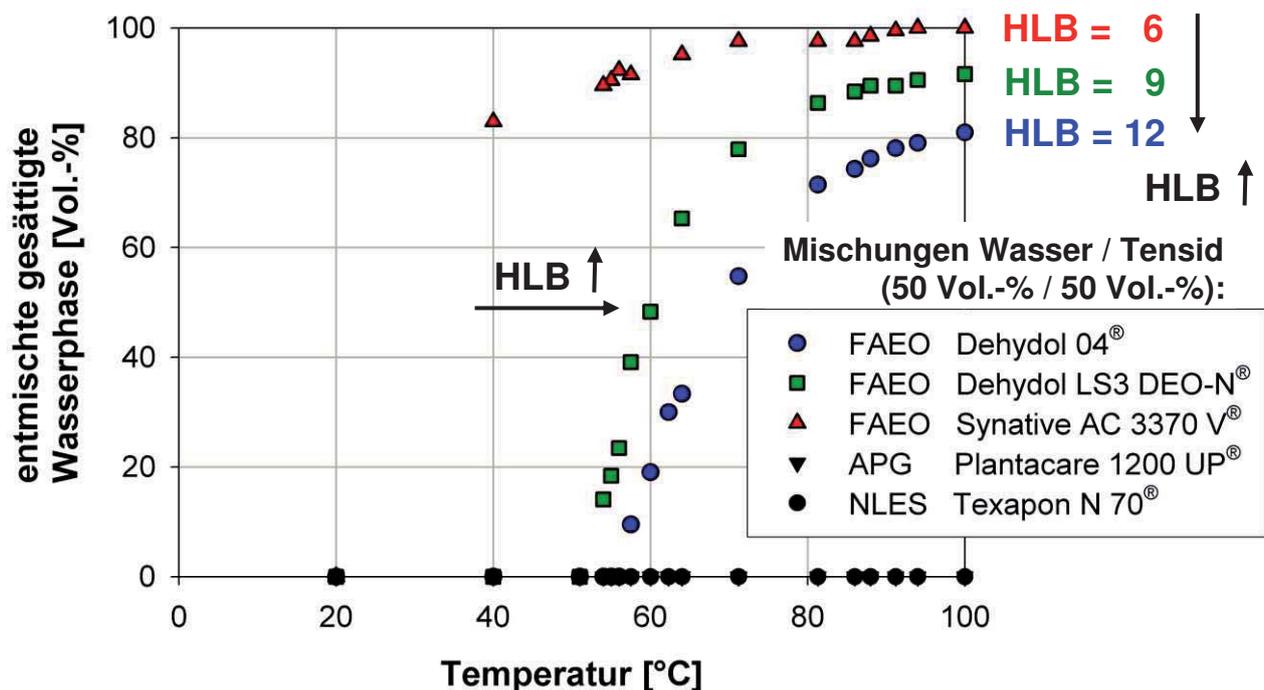


Abb. 7.20: Temperaturabhängiges Entmischungsverhalten der untersuchten Wasser- / Emulgator- Gemische in einer prozentualen Volumenzusammensetzung von 50 / 50

Die untersuchten Emulgatoren aus der Gruppe der Fettalkoholethoxylate zeigen ein temperaturabhängiges Löslichkeitsverhalten, das Alkylpolyglucosid Plantacare 1200 UP[®] und das ionische Natriumlaurylthersulfat Texapon N 70[®] hingegen bewahren eine vollständige Systemmischbarkeit im untersuchten Temperaturbereich. Die wässrigen Systeme können damit hinsichtlich ihrer Löslichkeit in temperaturabhängig und temperaturunabhängig kategorisiert werden.

Der unterschiedliche Grad der Entmischung zeigt, dass sich der Temperatureinfluss nicht auf alle untersuchten Systeme in gleichem Umfang auswirkt. Offenbar ist die erforderliche thermische Energie zur Überschreitung der Binodalen ins Zweiphasengebiet äquivalent zur Hydrophilie des Emulgators. Bei der Verwendung von Synative AC 3370 V[®] stellt sich bei 40°C bereits eine zu 80 % entmischte Wasserphase ein. Steigt der Hydrophiliegrad bei Verwendung von Dehydol LS3 DEO-N[®] von 6 auf 9, so ist nach Abbildung 7.20 eine Temperatur von ca. 78°C erforderlich. Dehydol 04[®] als hydrophilster Emulgator dieser Gruppe separiert 80% der eingesetzten Wasserphase erst bei ca. 100°C. Unter isothermen Bedingungen nimmt demnach der Entmischungsgrad mit steigender Tensidhydrophilie ab.

Der Startpunkt der Entmischung kann qualitativ auf der Temperaturachse abgelesen werden. Dementsprechend beginnt die Zweiphasigkeit dieser wässrigen Emulgatorsysteme bei Temperatursteigerung umso früher, je niedriger die Emulgatorhydrophilie ist.

Der Einfluss des Emulgatorgehalts im Gemisch auf den Beginn der Phasenseparation wurde an den drei temperaturabhängigen, die Dispersionen sterisch stabilisierenden Emulgatoren aus der Gruppe der Fettalkoholethoxylate ermittelt. Diese wurden mit Wasser in den angegebenen Zusammensetzungen der Tabelle 7.04 gemischt. Ausgehend von Raumtemperaturbedingungen wurde die Temperatur stufenweise gesteigert und jeweils 12 h zur Einstellung des Phasengleichgewichtes abgewartet. Häufig kündigte sich eine bevorstehende Phasentrennung mit einer Trübung des Gemisches an. Der Einfluß der Gemischzusammensetzung auf die Phasenseparierungstemperatur ist in Abbildung 7.21 aufgetragen.

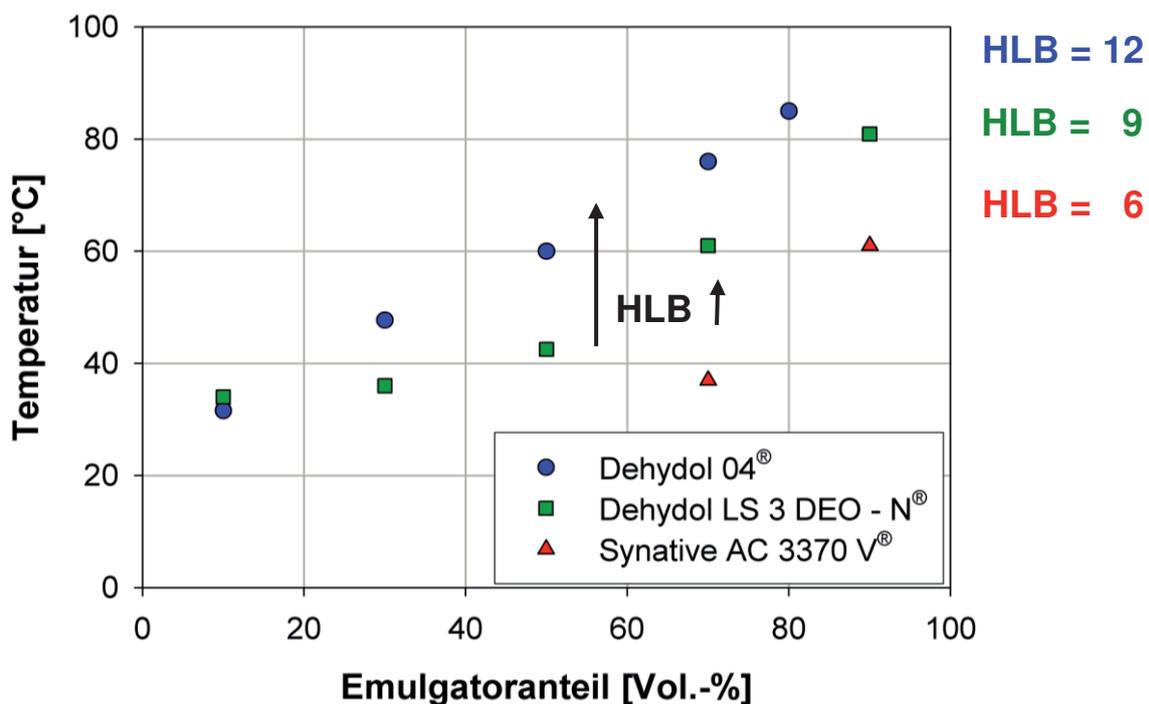


Abb. 7.21: Zusammensetzungsabhängige Binodaltemperaturen der wässrigen Fettalkoholethoxylat (FAEO) - Stoffsysteme unter Atmosphärendruck

Neben den chemischen und physikalischen Eigenschaften des verwendeten Emulgators hat auch dessen Konzentration im Gemisch einen maßgeblichen Einfluss auf die Mindesttemperatur zur Phasenseparierung in eine wasser- und eine emulgatorreiche Spaltphase. Bei

Synative AC 3370 V[®] gelang die Anfertigung eines homogenen einphasigen Ausgangsgemisches unter Raumtemperaturbedingungen nur bei Emulgatorenanteilen von mindestens 70 Vol.-%. Ausgehend von gleichen Emulgatoranteilen im wässrigen Ausgangsgemisch geht aus dem Vergleich der grenzflächenaktiven Substanzen ein Anstieg der Phasenseparierungstemperatur mit steigendem Hydrophiliegrad des Tensids hervor. Aus der Abbildung 7.21 kann entnommen werden, dass die Entmischungstemperatur mit steigendem Emulgatoranteil in der Mischung ebenfalls zunimmt.

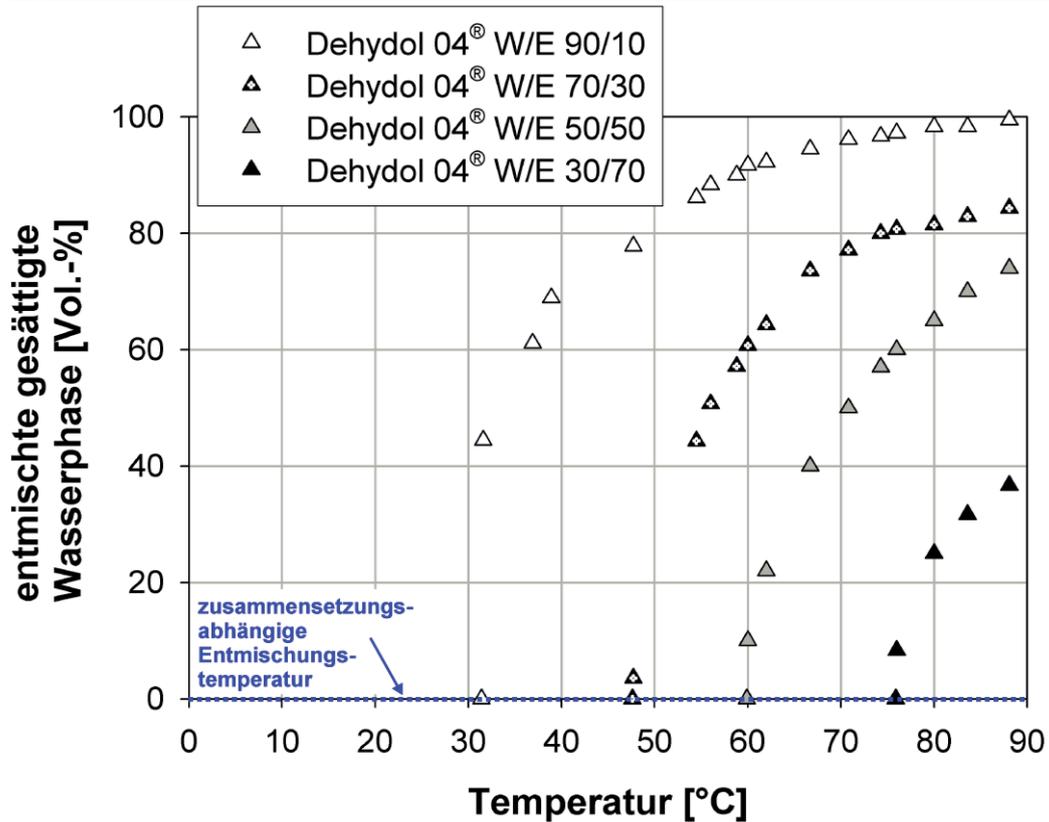


Abb. 7.22: Temperaturabhängige, volumenbezogene Entmischung des Binärstoffsystems Wasser (W) / Dehydol 04[®] (E) bei variierenden Gemischzusammensetzungen

Zur Bestimmung der Entmischungscharakteristik in Abhängigkeit von der eingesetzten Emulgatormenge wurden mit dem Emulgator Dehydol 04[®] wässrige Lösungen verschiedener Konzentrationen vorbereitet. Durch die Steigerung der Temperatur konnte sowohl die zusammensetzungsabhängige Entmischungstemperatur als auch der temperaturabhängige Entmischungsverlauf dokumentiert werden. Je höher der Emulgatorgehalt im wässrigen Gemisch, desto höher die erforderliche Separationstemperatur.

Bereits aus Abbildung 7.20 ging eine Kategorisierung der Emulgatoren in temperaturabhängiges und -unabhängiges Löslichkeitsverhalten in Wasser hervor. Beim Natriumlaurylathersulfat (NLES) Texapon N 70[®] und dem Alkylpolyglucosid (APG) Plantacare 1200 UP[®] können im untersuchten Zusammensetzungsbereich homogene einphasige wässrige Mischungen hergestellt werden, die nahezu temperaturunabhängig vollständig mischbar bleiben.

Die Zugabe von 10 % NLES in Wasser bei $T = 20^{\circ}\text{C}$ führt zu einer transparenten flüssigen Lösung, die gemäß Abbildung 7.23 bis $T = 110^{\circ}\text{C}$ keine Entmischungserscheinungen aufweist. Bei Erhöhung der Emulgatorkonzentration bildet sich eine kaum fließfähige, gelartige Masse, die auch über den untersuchten Temperaturbereich bis $T = 110^{\circ}\text{C}$ nahezu unverändert vorliegt. Eine Phasenseparation aufgrund von Temperaturerhöhung ist in diesem Stoffsystem nicht möglich.

Die Herstellung wässriger Mischungen mit dem aus Zuckerbausteinen aufgebauten Alkylpolyglucosid Plantacare 1200 UP[®] ergibt flüssige, transparente, thermisch nicht trennbare Lösungen.

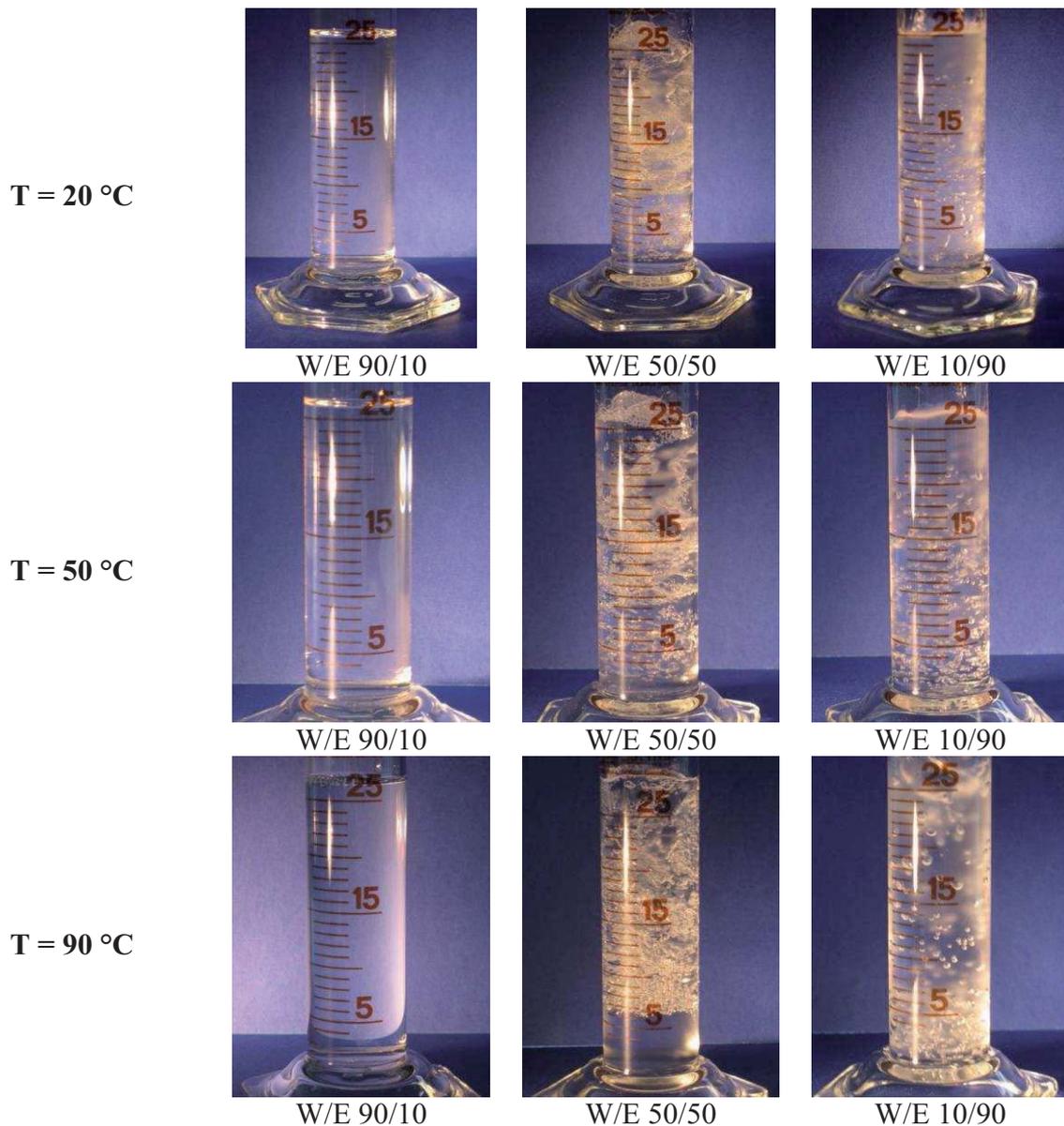


Abb.7.23: Löslichkeitsverhalten des Pseudo-Binärstoffsystems Wasser / Texapon N 70[®] (W/E) bei verschiedenen Temperaturen und Zusammensetzungen

In diesem Unterkapitel wurde gezeigt, dass zwischen temperaturabhängigen und -unabhängigen Löslichkeitsverhalten von Emulgatoren in wässrigem Medium unterschieden werden muss. Dabei üben neben chemischen und physikalischen Eigenschaften der grenzflächenaktiven Substanzen auch die Zusammensetzung der wässrigen Tensidlösungen einen Einfluss auf Entmischungsgrad und benötigtem thermischen Energieeintrag aus.

Grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der Fettalkoholethoxylate weisen als gemeinsames Merkmal eine abnehmende Löslichkeit in Wasser mit steigender Temperatur auf. Für jeden FAEO-Emulgator scheint konzentrationsabhängig eine Mindesttemperatur zu existieren, ab der sich das homogene Gemisch in die Zweiphasigkeit bewegt. Wird die Temperatur weiter gesteigert, bleibt die Phasenseparation erhalten und der Entmischungsgrad nimmt zu. Die erneute Einstellung der Ausgangslöslichkeiten nach Abkühlen der Proben auf Raumtemperatur kennzeichnen die Entmischungen als reversibel und temperaturabhängig.

Natriumlaurylathersulfat (NLES) und Alkylpolyglucosid (APG) sind im untersuchten Konzentrationsbereich vollständig mit Wasser mischbar. Diese Löseeigenschaft scheint durch Änderung der Temperatur nicht beeinflussbar. Es konnte keine Entmischung festgestellt werden.

7.2.2 Löslichkeit Emulgator / Mineralöl BP 400 N[®]

Alle fünf Emulgatoren wurden auf eine thermische Beeinflussung des Löslichkeitsverhaltens in Gegenwart der Mineralölkomponente untersucht. Die experimentelle Vorgehensweise unterscheidet sich nicht von der im vorigen Unterkapitel beschriebenen Methode.

7.2.2.1 FAEO Dehydol 04[®] / Mineralöl

Die Löslichkeit von Dehydol 04[®] in Mineralöl unter Atmosphärenbedingungen ist gering. In Abbildung 7.24 zeigt der Phasenspiegel für ausgewählte Öl / Emulgator-Gemische bei Raumtemperatur nach dem Anrührvorgang nahezu die Ausgangsvolumina an.

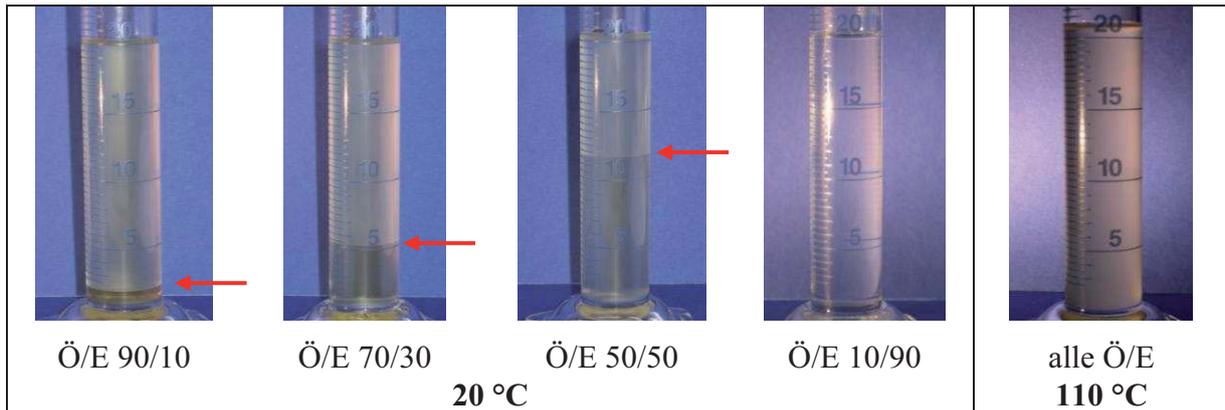


Abb. 7.24: Temperaturabhängiges Phasenverhalten des Systems Mineralöl / Dehydol 04[®] bei unterschiedlichen Zusammensetzungen und Atmosphärendruck

Lediglich in Gegenwart eines 90 Vol.-%igen Emulgatoranteils ergibt sich ein homogenes Gemisch. Die Probe auf der rechten Seite der Abbildung steht stellvertretend für das Phasenverhalten aller Zusammensetzungen bei $T = 110^{\circ}\text{C}$. Die Löslichkeit beider Substanzen nimmt mit zunehmender Temperatur, umgekehrt zum Löseverhalten in wässriger Umgebung, zu. Bei allen Zusammensetzungen konnte Einphasigkeit bei $T = 110^{\circ}\text{C}$ erreicht werden.

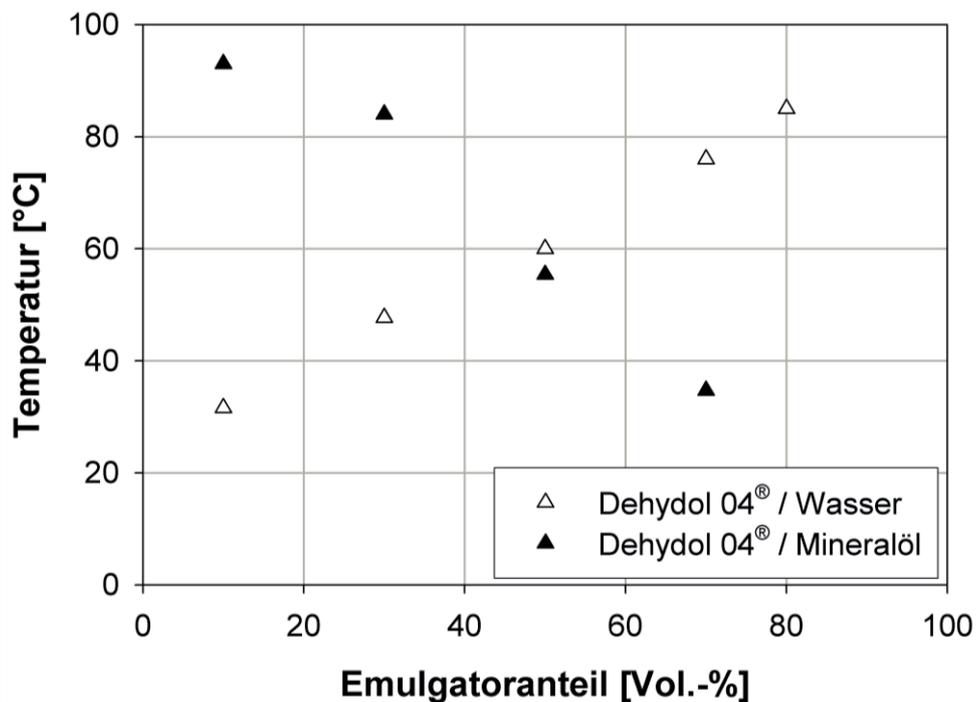


Abb. 7.25: Temperatur- und zusammensetzungsabhängige Phasentrennung des Emulgators Dehydol 04[®] in Gegenwart von Mineralöl bzw. von Wasser

Ein Vergleich der thermischen Beeinflussung der Emulgatorlöslichkeit in beiden Emulsionshauptkomponenten ergibt in zweierlei Hinsicht ein konträres Verhalten. Die Löslichkeit in Mineralöl nimmt mit steigender Temperatur zu, in wässriger Lösung dagegen ab. Auch die konzentrationsabhängigen Entmischungstemperaturen zeigen einen gegensätzlichen Verlauf. Zur Trennung eines ölhaltigen Tensidgemisches sinkt die kritische Entmischungstemperatur nahezu linear mit der Konzentration des Emulgators. Der benötigte Energieeintrag zur Phasenseparierung in wässrigen Emulgatorlösungen nimmt hingegen mit zunehmendem Anteil der grenzflächenaktiven Substanz im Gemisch zu.

7.2.2.2 FAEO Dehydol LS 3 DEO-N[®] bzw. FAEO Synative AC 3370 V[®] / Mineralöl

Die stärker lipophilen Fettalkoholethoxylate Dehydol LS 3 DEO-N[®] und Synative AC 3370 V[®] zeigen ähnliches Phasenverhalten in Gegenwart der öligen Komponente. Bei beiden kann bei $T = 90\text{ °C}$ konzentrationsunabhängig vollständige Mischbarkeit festgestellt werden. Unter Raumtemperaturbedingungen liegen die Mischungen ebenfalls einphasig vor. Ausnahme bildet nur das Binärsystem Dehydol LS 3 DEO-N[®] und Mineralöl BP 400 N[®] in einer Zusammensetzung von 70 % Öl und 30 % Emulgator. Bei $T = 20\text{ °C}$ wurden leichte Ausflockungen beobachtet. Durch die Kenntnisse der abnehmenden Mischbarkeit öliger Emulgatorsysteme mit abnehmender Temperatur aus den Versuchen mit Dehydol 04[®] wurden die Proben 36 h bei $T = 2\text{ °C}$ gelagert. Bei beiden Emulgatoren wurden die Mischungen sehr zähflüssig bis fest, wiesen aber keine Anzeichen von Entmischung auf.

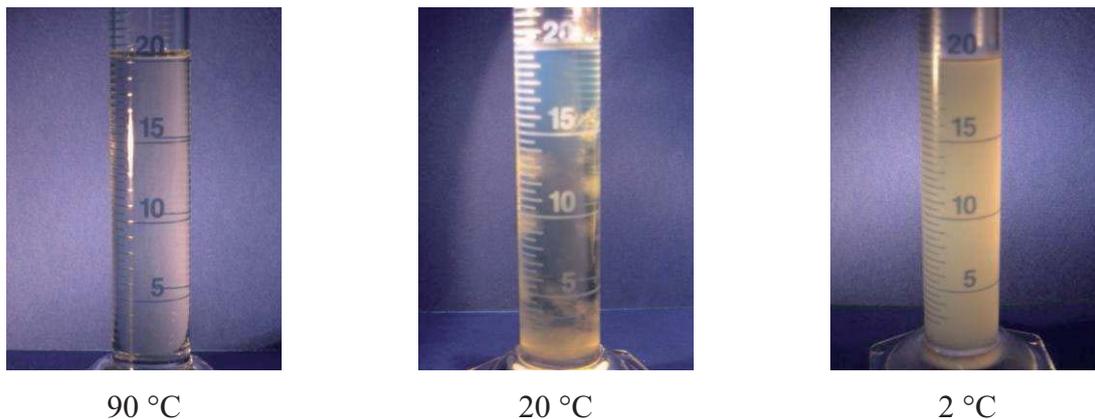


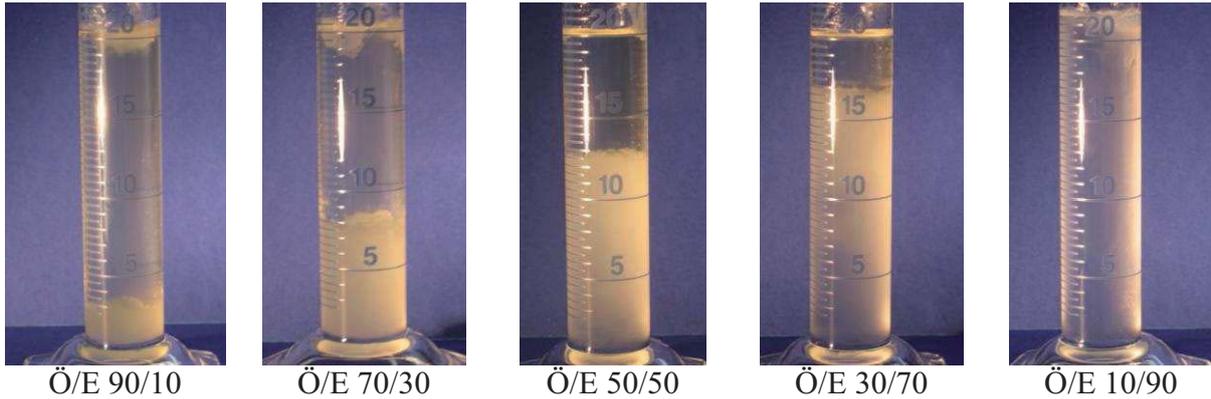
Abb. 7.26: Phasenverhalten der Binärmischung aus Dehydol LS 3 DEO-N[®] und Mineralöl BP 400 N[®] in der Zusammensetzung Ö / E 70 Vol.-% / 30 Vol.-% bei verschiedenen Temperaturen und unter Atmosphärendruck

7.2.2.3 NLES Texapon N 70[®] bzw. APG Plantacare 1200 UP[®] / Mineralöl

Es wurde qualitativ festgestellt, dass die gegenseitigen Löslichkeiten der Emulgatoren ionisches Fettalkoholethersulfat (NLES) Texapon N 70[®] und des nichtionischen Alkylpolyglucosids (APG) Plantacare 1200 UP[®] mit der Ölphase in den beiden koexistierenden Phasen gering sind und im untersuchten Temperaturbereich zwischen $T = 25\text{ °C}$ und $T = 120\text{ °C}$ nahezu unverändert zu sein scheinen. Abbildung 7.27 dokumentiert das von der Gruppe der Fettalkoholethoxylate (FAEO) abweichende Löslichkeitsverhalten des NLES im Öl.

Ähnliche Beobachtungen konnten beim Alkylpolyglucosid-Emulgator gemacht werden. In beiden Fällen setzt sich der Emulgator ab, lediglich bei sehr hohen Emulgatorgehalten können hochviskose und gelartige Systemzustände beobachtet werden.

T = 20 °C:



T = 100 °C:

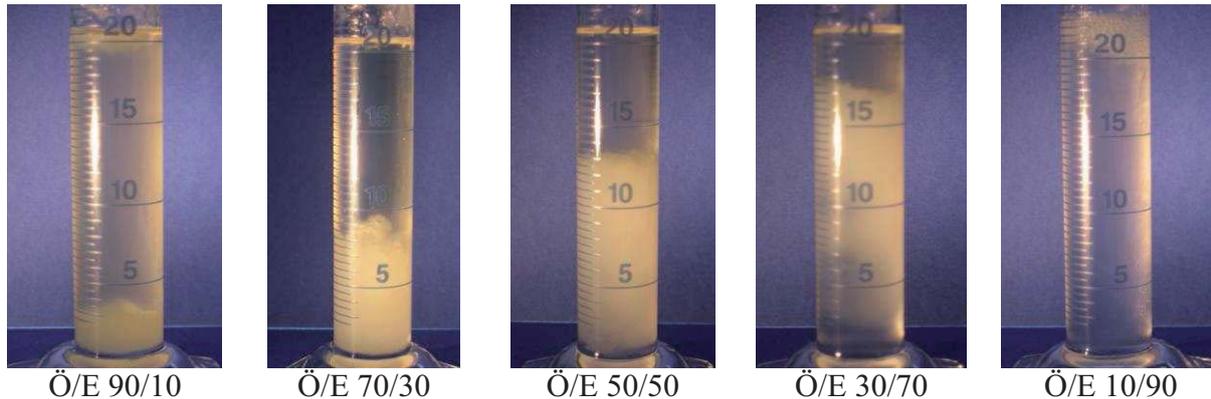


Abb. 7.27: Phasenverhalten des Pseudo-Binärstoffsystems Texapon N 70[®] / Mineralöl BP 400 N[®] unterschiedlicher Zusammensetzungen bei T = 20°C und T = 100°C

In Tabelle 7.05 sind zusammenfassend die gegenseitigen Löslichkeiten in den koexistierenden Phasen der fünf verwendeten Emulgatoren mit jeweils der Wasser- und Ölphase qualitativ bewertet und die temperaturabhängige Löslichkeitsänderung ist tendenziell aufgeführt. Angaben, ob die Löslichkeitsverhalten der Emulgatoren in den beiden Emulsionsvolumenphasen Wasser und Öl Funktionen der Emulgatorkonzentration sind, sind in der Tabelle 7.05 enthalten. Kapitelabschließend sind nochmal die wesentlichen Ergebnisse zu den Löslichkeiten der unterschiedlichen grenzflächenaktiven Substanzen in wässriger bzw. öliger Phase übersichtlich zusammengestellt.

Emulgator		Dehydrol 04 [®] (FAEO)	Dehydrol LS3 DEO-N [®] (FAEO)	Synative AC 3370 V [®] (FAEO)	Texapon N 70 [®] (NLES)	Plantacare 1200 UP [®] (APG)
Wasser	20 °C	++	+	-	++	++
	T ↑	↓	↓	↓	≅	≅
	Konzentrations- abhängigkeit	ja	ja	ja	nein	nein
Öl	20 °C	-	+	++	--	--
	T ↑	↑	↑	↑	≅	≅
	Konzentrations- abhängigkeit	ja	ja	ja	nein	nein
Zeichenerklärung:						
Löslichkeiten :		++ sehr gut	+ gut	0	- schlecht	-- sehr schlecht
Änderungen :		↑ Zunahme		≅ unverändert		↓ Abnahme

Tab. 7.05: Zusammenfassung der Löslichkeitsverhalten der untersuchten Pseudo-Binärstoffsysteme Emulgator in wässriger bzw. öliger Phase

7.3 Dichtebestimmung der Emulsionshauptkomponenten

Mit dem in Kapitel 5.3 beschriebenen Biegeschwinger-Dichtemessgerät wurden die Dichten des Reinstoffes Mineralöl BP 400 N[®] in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes bestimmt.

Zunächst wurden die Dichten der Öl- bzw. Wasserphase unter 1 bar bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Beide Substanzen wurden vorab ca. zwei Tage in Phasenkontakt zur gegenseitigen Sättigung gebracht. Mit den in der Sichtzelle vortemperierten Flüssigkeiten wurde der Biegeschwinger vollständig gefüllt. Jede Messung wurde dreimal wiederholt. Die Dichten der Öl- und Wasserphase sind in Abbildung 7.28 graphisch in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt und dienen als Berechnungsgrundlage in der Auswertung der Tropfenkonturen zur Bestimmung der Grenzflächenspannungen. Unterschiede der Dichtewerte reinen Wassers im Vergleich zu denen von ölgesättigtem Wasser ließen sich nicht feststellen und lagen im Bereich der Messungengenauigkeit.

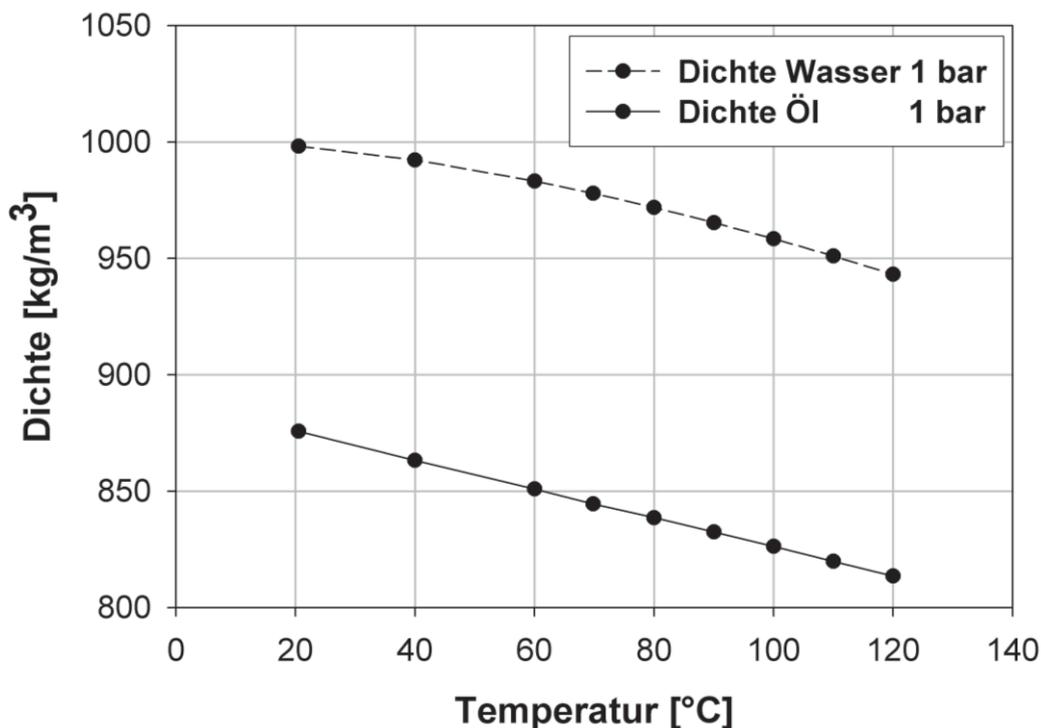


Abb. 7.28: Dichten der gegenseitig vorgesättigten Öl- bzw. Wasserphase in Abhängigkeit der Temperatur unter Atmosphärendruck

Anhand dreier Isothermen wurde die Reinstoffdichte der Emulsionsmodellkomponente Mineralöl BP 400 N[®] jeweils bis $p = 120$ bar mit dreimaliger Wiederholung jeden Messpunktes ermittelt. Die Kenntnis der Dichten beider Emulsionsphasen ist die Voraussetzung zur Berechnung der Grenzflächenspannungen.

Dazu wurde die in Kapitel 5.3.2 beschriebene Messapparatur zunächst mit dem Messfluid vollständig befüllt und homogen temperiert. Die Druckbeaufschlagung konnte durch eine Verkleinerung des Sichtzellenvolumens erreicht werden. Bei geschlossenen Ventilen V1 und V2 wurde mittels des beweglichen hinteren Saphirstempels eine Kompression gegen die ölige Flüssigphase erwirkt.

Die Ergebnisse der Dichtemessung sind in Abbildung 7.29 graphisch aufgetragen. Unter isothermen Bedingungen ist die Abhängigkeit der Dichte vom Druck nahezu linear und leicht zunehmend bei steigendem Druck. Mit steigender Temperatur verschieben sich die Dichtedaten zu kleineren Werten.

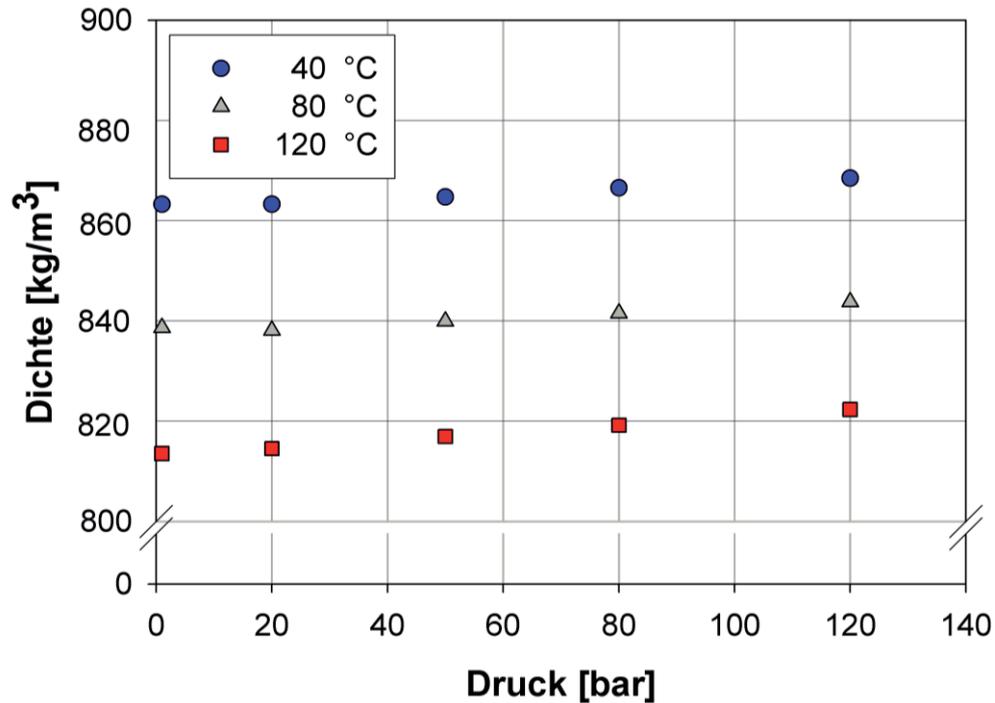


Abb. 7.29: Dichtebestimmung der Emulsionsmodellkomponente Mineralöl BP 400 N[®] bei drei verschiedenen Isothermen und mechanisch aufgebrachtem Druck

Die Dichten des Pseudo-Binärstoffsystems Mineralöl BP 400 N[®] / Propan wurden unter gleichen Temperaturbedingungen bei $T = 40^{\circ}\text{C}$, 80°C und 120°C gemessen. Ermittelt wurden im zweiphasigen Zustandsgebiet die Dichten der flüssigen ölreichen Phase, die unter den drei isothermen Bedingungen propangesättigt in der Sichtzelle vorgelegt wurden. Anhand der Abbildung 7.1 konnte das Gebiet der Zweiphasigkeit abgegrenzt werden. Die Befüllung der Sichtzelle und die erforderlichen Vorarbeiten zur Dichtemessung sind in Kap. 5.3.3 bereits beschrieben.

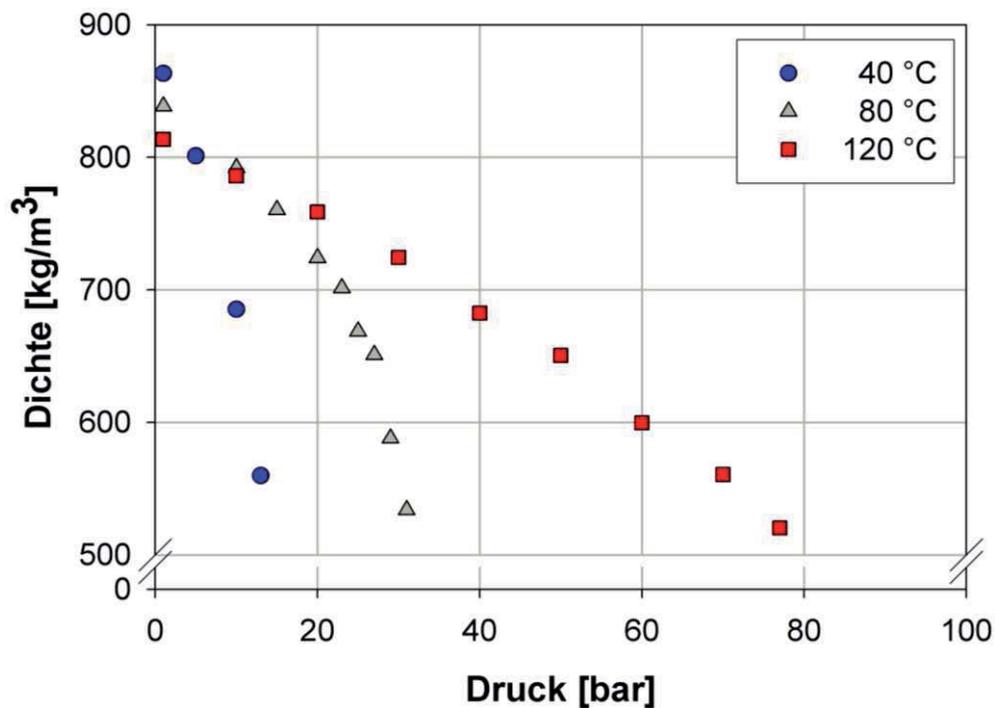


Abb. 7.30: Empirische Dichtebestimmung der flüssigen, ölreichen, gasgesättigten Phase des Pseudo-Binärstoffsystems Mineralöl BP 400 N[®] / Propan im Zweiphasenzustand bei drei Isothermen (40°C , 80°C , 120°C) und verschiedenen Drücken

Im Gegensatz zur Dichtemessung der Reinsubstanz Mineralöl wurde die Druckbeaufschlagung durch die Zugabe von Propan erzielt. Dabei zeigt sich, dass der dichteabsenkende Effekt der Propaneinlösung dem dichtesteigernden Effekt der mechanischen Verdichtung überwiegt. Die Temperatur übt zwei gegensätzliche Effekte aus. Mit steigender Temperatur sinkt die Dichte des Reinstoffs Öl. Allerdings vermindern sich gemäß Abbildung 7.01 mit steigender Temperatur auch die Löslichkeiten von Propan im Öl. Der Löslichkeitseinfluss absinkender Dichte durch eingelöstes Gas hebt den Temperatureffekt auf. Die 40°C-Isotherme zeichnet sich durch eine vergleichsweise hohe Propanlöslichkeit im Öl aus und weist die stärkste Dichteabnahme in Abhängigkeit des Druckes auf. In den Dichtedaten spiegeln sich somit die gemessenen Phasengleichgewichte wieder. Um die gleiche Dichte bei T = 120°C zu erzielen, die das Stoffgemisch unter T = 40°C nahe dem kritischen Systemdruck aufweist, ist eine Drucksteigerung von p = 16 bar auf ca. p = 70 bar erforderlich.

Der Einfluss der Gaslöslichkeit auf die Dichte des gasgesättigten Mineralöls kann mit der Darstellung der berechneten normierten Dichte als Funktion der Massenanteile an Propan beurteilt werden. Die normierte Dichte ρ_n wird nach Gleichung 7.01 definiert:

$$\rho_n = \left(\frac{\rho_{\text{Druck}}}{\rho_{1\text{bar}}} \right)_T \tag{Gl. 7.01}$$

ρ_{Druck} entspricht der Dichte der bei entsprechender Druckstufe gasgesättigten Ölphase, $\rho_{1\text{ bar}}$ entspricht der Dichte reinen Öls bei 1 bar. In Abbildung 7.31 sind die Werte der normierten Dichte als Funktion der Zusammensetzung der gasgesättigten, ölreichen Phase bei 3 verschiedenen Temperaturen gezeigt.

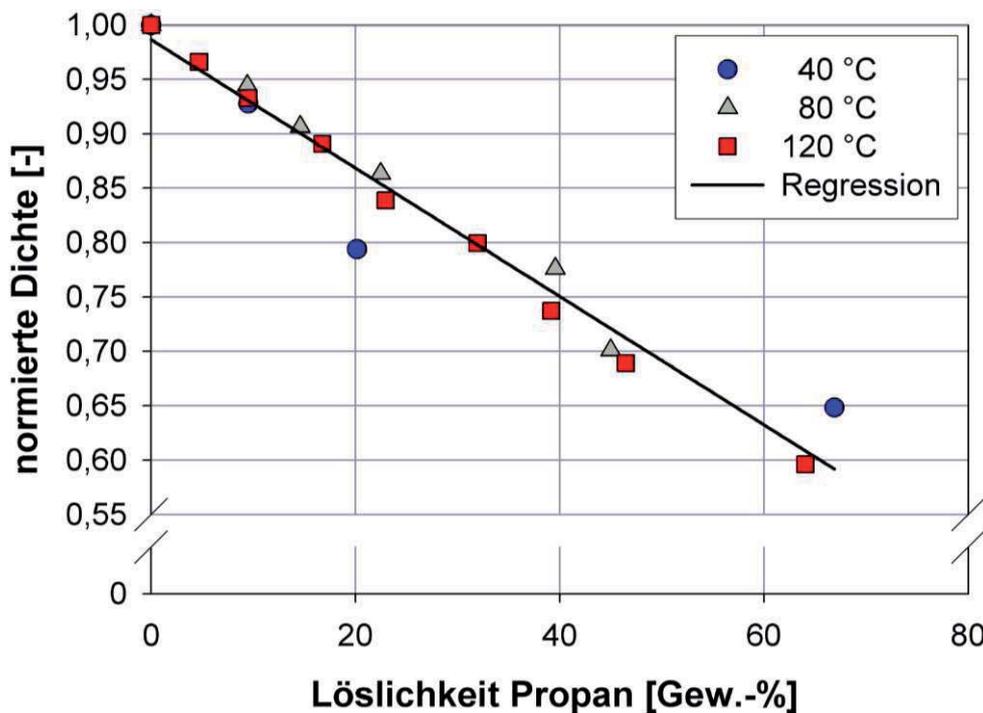


Abb. 7.31: Normierte Dichte des Systems Mineralöl BP 400 N / Propan als Funktion des Massenanteils an Propan

Interessanterweise verhält sich die relative Dichteabnahme durch Propaneinlösung nahezu temperaturunabhängig und lässt sich für alle gemessenen Isothermen durch eine lineare Regressionsgerade beschreiben. Sind also die Reinstoffdichte und auch die Gasbeladung des Öls bei einer weiteren Temperatur bekannt, so kann mit Abbildung 7.31 die Dichte der gasgesättigten Mineralölphase abgeschätzt werden.

Somit stehen die erforderlichen Dichtewerte für die Grenzflächenspannungsmessungen von Öltröpfen im wässrigen Dispersionsmedium zur Verfügung. Die Dichten der Wasserphase wurden mit FLUIDCAL [Wagn 2006] berechnet.

In einem Kontrollversuch wurde der Einfluss gelösten Tensids auf die Dichte des wässrigen Dispersionsmediums geprüft. Unter den bei den Grenzflächenspannungsmessungen zugegebenen Mengen grenzflächenaktiver Substanz befanden sich die Messwerte im Bereich der Messungenauigkeit. Die Auswertung der Grenzflächenspannungsmessungen wurde daher mit Dichtewerten der reinen Wasserphase vorgenommen.

7.4 Grenzflächenspannungen von Öltröpfen in Wasser

Wie in Kapitel 2.5 gezeigt, wird durch Erhöhung der Temperatur die Aufstiegs geschwindigkeit von dispergierten Öltröpfen im wässrigen Medium gesteigert. Mit verdichtetem Propan kann der Einfluss auf Dichte, Viskosität und Tropfengröße der öligen Phase in Richtung Destabilisierung verstärkt werden. Ohne stabilisierende Emulgierhilfsstoffe hergestellte Emulsionen sind allerdings thermodynamisch sehr instabil und spalten sich vergleichsweise schnell in zwei kontinuierliche Phasen ihrer Hauptkomponenten Öl und Wasser. Das in dieser Arbeit entwickelte neuartige Emulsionsspaltverfahren wird deshalb an Modell-Emulsionen getestet, deren Grenzflächen mit Emulgatoren gesättigt sind und dadurch eine höhere Stabilität aufweisen. Die angerührten dispersen Systeme zeigten überwiegend erst nach Wochen erste leichte Entmischungserscheinungen. Die unter Einsatz von Alkylpolyglucosiden und Natriumlauryl ethersulfaten hergestellten Emulsionen unterschieden sich nach drei Jahren Lagerzeit nicht vom Anfangszustand.

Da die Tenside die Emulsionstropfen an den Grenzflächen gegen Agglomeration und Koaleszenz vor irreversibler Systemdestabilisierung schützen, soll in diesem Unterkapitel das Verhalten des Tensids an der Öl-/Wasser-Grenzfläche bei Temperaturerhöhung untersucht werden. Als Parameter werden die Temperatur, die Tensidart und die Tensidkonzentration variiert. Wenn das Tensid eine Schutzfunktion für die Emulsion ausübt, muss diese Eigenschaft durch das Spaltverfahren geschwächt oder ausgeschaltet werden.

7.4.1 Modell-Mineralöl BP 400 N[®] / Wasser-System

Zunächst wurden die Grenzflächenspannungen des pseudo-binären Stoffsystems Mineralöl / Wasser in einem Temperaturbereich von $T = 25^{\circ}\text{C} - 120^{\circ}\text{C}$ gemessen. Die mit einer Kapillare versehene Sichtzelle wird bis ca. $2/3$ des Gesamtvolumens mit Wasser gefüllt und verschlossen. In die zweite Sichtzelle wird Mineralöl vorgelegt und mittels Rohrleitung mit der ersten Hochdrucksichtzelle verbunden. Zunächst werden, wie in Kap. 5.4.2 beschrieben, beide Zellen homogen beheizt. Über das Mikrometerventil wird ein Öltröpfen an der Kapillare erzeugt. Vor dem Messvorgang werden 5-10 Tropfen verworfen, die sich auf der Oberfläche des wässrigen Dispersionsmediums anreichern. Diese Tropfen werden dazu benutzt die Tropfengröße bei Tropfenabriss zu ermitteln. Für die Messung ergibt sich somit die Maximalgröße eines an der Kapillare haftenden Tropfens. Diese maximale Tropfengröße wird im Versuch eingestellt, da hierbei aufgrund der angreifenden Kräfte mit maximaler Abweichung von der Kugelgestalt die höchste Messpräzision erzielt werden kann. Das Messsystem Mineralöl / Wasser stellt die Vergleichsbasis dar, an der die Effektivität der Tensidwirkung und der Temperatureinfluss auf das Tensidverhalten vergleichend ermittelt werden können. In Abbildung 7.32 ist die Grenzflächenspannung des pseudo-binären Systems in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

Die Messungen sind sowohl mit der mittleren als auch mit der kleineren Kapillare ($d_{K,a} = 2,07$ mm bzw. $d_{K,a} = 0,88$ mm) vorgenommen worden. Dabei ergab sich das Problem, dass bei Temperaturerhöhung im Tropfen auftretende Gasblasen Grenzflächenspannungsmessungen

unmöglich machen. Als Lösung erwies sich die Messdurchführung auf einem Stickstoffdruckniveau von 15 bar. Bei diesem Druck kann im untersuchten Temperaturbereich bis 120°C aufgrund der geringen Löslichkeit von Stickstoff in Wasser nach [Mao 2006] und [Batt 1984] von einer vernachlässigbaren Beeinflussung der Grenzflächenspannung ausgegangen werden.

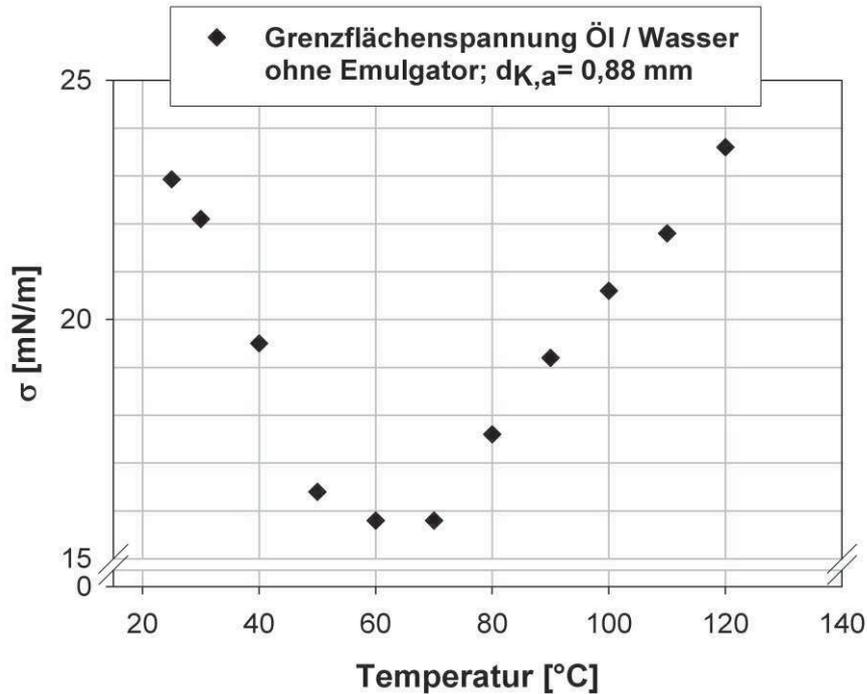


Abb. 7.32: Grenzflächenspannungen des Pseudo-Binärstoffsystems Öltropfen in reinem, bidestilliertem, ölgesättigtem Wasser in Abhängigkeit der Temperatur ohne Emulgatoren unter Atmosphärendruck

In Kapitel 8 wird die Löslichkeit von Ölkomponten in Wasser diskutiert. Um den Messprozess unabhängig von diffusiven Stoffübergängen in bzw. aus dem Öltropfen zu machen, wurden Öl- und Wasserphase in einem Glasgefäß großer Querschnittsfläche mit geringer Schichtdicke übereinander angeordnet. Aufgrund überschlägiger Berechnungen wurde die Wartezeit an die gesamte erforderliche Diffusionszeit zur gegenseitigen Sättigung der Phasen mit 48 h angepasst. Für jeden neuen Messpunkt wurde ein neuer Tropfen an der Kapillare erzeugt, die jeweils ersten Tropfen verworfen.

Die Messwerte lassen eine Abnahme der Grenzflächenspannung mit zunehmender Temperatur bis ca. $T = 70^\circ\text{C}$ erkennen, durchlaufen ein Werteminimum und die Grenzflächenspannung steigt bei weiterer Temperaturerhöhung an. Die Gründe für den unerwarteten Anstieg der Messwerte mit zunehmender Temperatur werden im Diskussionsteil in Kapitel 8 der Arbeit erörtert.

Die Untersuchungen zeigen, dass sich die Grenzflächenspannungen des in dieser Arbeit verwendeten Mehrkomponentensystems Mineralöl BP 400 N[®] gegen die wässrige Matrixphase bei Raumtemperatur unterhalb der Grenzflächenspannungen der enthaltenen Reinstoffkomponenten gegen Wasser befinden. Literaturbekannte Werte der Grenzflächenspannungen von reinen Ölkomponten gegen die wässrige Phase sind, geordnet nach chemisch-ähnlichen Kohlenwasserstoffen, in Tabelle 7.06 zusammengestellt.

	Zusammensetzung BP 400 N [®] lt. Hersteller [Gew.-%]	Beispiele	Summen- formel	$\sigma_{\text{KW-Wasser}}$ *10 ⁻³ [N/m]	Literatur
Paraffine	65,5	Hexan	C ₆ H ₁₄	51,2	[Wolf 1957] [Lech 1992] [Stach 1981] [D'Ans 1992]
		Heptan	C ₇ H ₁₆	50,7	
		Octan	C ₈ H ₁₈	50,9	
		Decan	C ₁₀ H ₂₂	51,2	
Olefine	keine Angabe	Octadecadien	C ₁₈ H ₃₄	14,7	
		Octadecen	C ₁₈ H ₃₆	19,0	
Naphtene	33,1	Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	51,0	
Aromaten	1,4	Benzol	C ₆ H ₆	33,7	
		Toluol	C ₆ H ₅ -CH ₃	35,7	
		Nitrobenzol	C ₆ H ₅ -NO ₂	25,5	
		Chlorbenzol	C ₆ H ₅ -Cl	38,1	
diese Arbeit: Mineralöl BP 400 N [®]				23,0	

Tab. 7.06: Grenzflächenspannungen beispielhafter Ölkomponenten gegen Wasser bei T = 25°C

Das verwendete Mineralöl dieser Arbeit besteht zu ca. 66 % aus Paraffinen. Die Grenzflächenspannung des Gemisches ist jedoch mit 23 mN/m um mehr als 50 % kleiner als der durchschnittliche Wert dieser Kohlenwasserstoffe. Dabei scheint die Gegenwart und Anordnung des aromatischen Komponentenanteils im dispergierten Öltropfen für die abgesenkte Grenzflächenspannung verantwortlich zu sein.

7.4.2 Tensidstabilisierte Ternärstoffsysteme (Öl, Wasser, Tensid)

Die Messungen der Grenzflächenspannungen an tensidbelasteten Ternärssystemen (Wasser / Mineralöl / Tensid) wurden mittels der kleinen Kapillare mit einem Aussendurchmesser von $d_{\text{K,a}} = 0,88$ mm durchgeführt.

Ausschließlich die unter Raumtemperaturbedingung ölgesättigte Wasserphase wurde mit Tensid angereichert, die Ölphase bleibt unverändert. Der wassergesättigte, tensidfreie und temperierte Öltropfen wird mit einem Stickstoffdifferenzdruck von ca. 2 bar zur Kapillare enthaltenden Sichtzelle transportiert. Dort wird er, an der Haftfläche der Kapillare verbleibend, in die tensidbelastete, ölgesättigte und temperierte Wasserphase eingebracht. Sobald das Öltropfenvolumen in die kontinuierliche Wassermatrix injiziert worden ist, wird sich das Tensid sowohl an der Tropfengrenzfläche als auch im Ölvolumen diffusiv entsprechend des Gleichgewichtes anreichern. Bei Verwendung einer Tensidkonzentration, die oberhalb der tensidspezifischen CMC liegt, wird die Tropfenoberfläche an grenzflächenaktiver Substanz gesättigt. Durch das Verhältnis des geringen Öltropfenvolumens zur voluminösen Wasserphase kann die Konzentration an grenzflächenaktiver Substanz in der kontinuierlichen Phase mit vernachlässigbarem Fehler als konstant angenommen werden.

Die Versuche wurden in der Reihenfolge mit steigender Temperatur vorgenommen, beginnend mit Messungen bei Raumtemperatur. Für jedes Messsystem mit einer vorgegebenen Konzentration an Tensid bleibt die Wasserphase erhalten, die somit fortlaufend die Öltropfenvolumina der vorangegangenen Messungen tieferer Temperaturen aufnimmt. Für jedes Temperaturniveau werden neue Öltropfen an der Kapillare generiert, jeder Messpunkt unterliegt einer mindestens dreifachen Wiederholung.

7.4.2.1 CMC-Bestimmung der verwendeten Tenside

Aus Literaturdaten sind drei CMC der verwendeten Tenside entnommen, die kritische Mizellenkonzentration des Natriumlaurylathersulfats (Texapon N 70[®]) wurde experimentell im Rahmen dieser Arbeit bestimmt. Die Bestimmung der Grenzflächenspannung fand dabei unter Raumtemperaturbedingungen statt und entspricht der in Kapitel 5.4.1 beschriebenen Vorgehensweise. Die Konzentration von Texapon N 70[®] in der wässrigen umgebenden Phase wurde schrittweise erhöht, bis die Grenzflächenspannung keine Konzentrationsfunktion des Tensids mehr darstellt. Ab dieser Konzentration sind gemäß Abbildung 4.12 in Kapitel 4.2.4 freie Plätze auf der Oberfläche nicht mehr vorhanden, weitere Tensidzugabe erhöht lediglich die Mizellenkonzentration. Die CMC-Bestimmung des Texapon N 70[®] ist in nachfolgender Abbildung aus der Darstellung der Grenzflächenspannung vorgenommen worden.

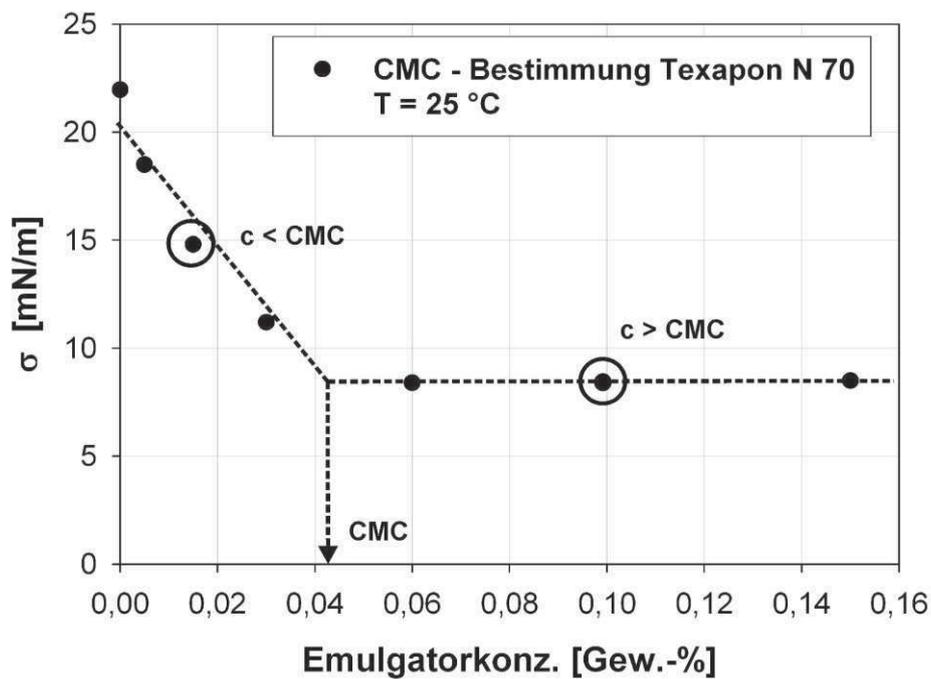


Abb. 7.33: Ermittlung der kritischen Mizellkonzentration (CMC) des Texapon N 70[®] bei T = 25°C aus Messungen der Grenzflächenspannung bei verschiedenen Emulgatorkonzentrationen

Links der CMC ist die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Tensidkonzentration durch eine Ausgleichstangente ersetzt und mit einer waagerechten Tangente im Bereich gesättigter Tropfenoberfläche zum Schnittpunkt gebracht. Links des Schnittpunkts befindet sich die tensidkonzentrationsabhängige Grenzflächenspannung, rechts davon stellt die Grenzflächenspannung keine Funktion der Konzentration an amphiphiler Substanz mehr dar. Gelotet auf die Achse der Emulgatorkonzentration ergibt sich eine CMC von 0,043 Gew.-%. Die mit Kreisen markierten Konzentrationen entsprechen den ausgewählten Tensidzugaben bei der Ermittlung der temperaturabhängigen Grenzflächenspannung tensidbelasteter Dispersionen, so dass zum Vergleich Messungen mit Tensidkonzentrationen sowohl unter- als auch oberhalb der CMC zur Verfügung stehen.

Die CMC-Daten der übrigen verwendeten Tenside sind der Literatur entnommen:

Tensid	CMC [mmol/l]	CMC [Gew.-%]	Messprinzip	Literatur
Dehydol 04 [®]	8,4 ± 0,2	0,26	Titration- Mikrokalorimetrie	[Kira 1997] [Cork 1963]

Tensid	CMC [mmol/l]	CMC [Gew.-%]	Messprinzip	Literatur
Dehydol LS3 DEO-N [®]	Berechnung: 0,075 Messung: 0,052	0,00165	Wilhelmy-Platten-Methode	[Rose 1982] [Huib 1996]
Plantacare 1200 UP [®]	Berechnung: 0,134 Messung: 0,19	0,0056	Tropfen-Gewichtsmethode	[Shin 1961] [Huib 1996]

Tab. 7.07: Literaturdaten zur kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) verwendeter Tenside bei $T = 25^\circ\text{C}$

7.4.2.2 Maximal einsetzbare Tensidkonzentrationen der Stoffsysteme Fettalkohol-ethoxylate / Wasser in den Messungen der Grenzflächenspannungen

Bei Messungen der Grenzflächenspannungen an Stoffsystemen aus Fettalkoholethoxylaten, Wasser und Öltropfenphase treten bei höheren Temperaturen Trübungserscheinungen der umgebenden Wasserphase auf. Aus Messungen der gegenseitigen Löslichkeiten von Tensid und Wasser aus Kapitel 7.2 ist das Auftreten einer oberen Mischungslücke bei einigen Disperssystemen bereits bekannt. Anhand von Messdaten aus der Literatur konnte die Konzentration an Tensid abgeleitet werden, die im Temperaturmessbereich ($T = 20\text{-}120^\circ\text{C}$) nicht ins Zweiphasengebiet führt und somit die Messungen nach optischen Auswerteverfahren der Tropfenkonturen doch noch ermöglicht werden.

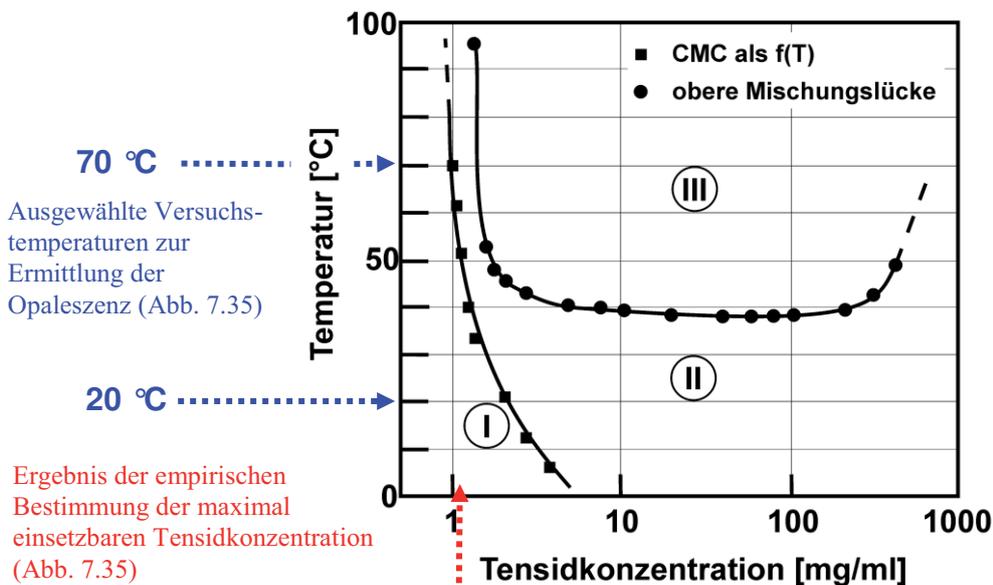


Abb. 7.34: Obere Mischungslücke und CMC als $f(T)$ des Systems C_8E_4 / Wasser [Cort 1982], [Kahl 1989], [Mitch 1983]

In Abbildung 7.34 ist das Phasenverhalten von Dehydol 04[®] (C_8 -Fettalkohol-4-Ethylenoxid-einheiten) und Wasser in Abhängigkeit der Temperatur und der Zusammensetzung dargestellt und in drei Gebiete gegeneinander abgegrenzt.

Der Bereich I, in dem die Tensidmoleküle als gelöste Monomere vorliegen, wird durch die temperaturabhängige CMC-Linie abgegrenzt. Eine isotrope mizellare Tensidlösung liegt im Bereich II vor, der durch die Koexistenzlinie vom Bereich III unterschieden wird. In diesem Zweiphasengebiet stehen eine verdünnte und eine konzentrierte mizellare Lösung miteinander im Gleichgewicht. Wird die untere kritische Entmischungstemperatur (cloud point) von ca. 43°C überschritten, deutet sich durch eine einsetzende Trübung eine Phasenseparierung an.

Das wurde bei den Messungen der Grenzflächenspannungen beobachtet und durch eine Absenkung der Tensidkonzentration umgangen. Das Konzentrationsgebiet links des Zweiphasengebietes bietet sich für die Grenzflächenspannungsmessungen an. Dazu wurde im Wärmeschrank die maximal einsetzbare Tensidkonzentration experimentell ermittelt, die einen Kompromiss zwischen verwendbarer Menge und ausreichender Tropfenkonturerfassung im gesamten Temperaturbereich bis 120°C darstellt. In Abbildung 7.35 ist die empirische Bestimmung der verwendbaren Tensidmenge am Beispiel von Dehydol 04[®] gezeigt.

Aus der Abbildung ist erkennbar, dass für jede Temperatur eine bestimmte maximale Tensidkonzentration existiert, die durch Lichtstreuung hervorgerufene Trübung (Opaleszenz) der kontinuierlichen Wasserphase eine Grenze zur Messung der Grenzflächenspannung mittels optischer Messverfahren darstellt.

T = 20°C:



c = 0,07 Gew.-%



c = 0,1 Gew.-%



c = 0,13 Gew.-%



c = 0,15 Gew.-%



c = 1,0 Gew.-%

T = 70°C:



c = 0,07 Gew.-%



c = 0,13 Gew.-%



c = 0,15 Gew.-%



c = 0,2 Gew.-%



c = 1,0 Gew.-%

T = 120°C:



c = 0,07 Gew.-%



c = 0,1 Gew.-%



c = 0,13 Gew.-%



c = 0,15 Gew.-%



c = 1,0 Gew.-%

Abb. 7.35: Ermittlung der temperaturabhängigen Opaleszenz im Stoffsystem Dehydol 04[®] / Wasser und Ableitung der verwendbaren Tensidkonzentration

Als maximal verwendbare Tensidkonzentration wurde 0,13 Gew.-% Dehydol 04[®], bezogen auf die Wasserphase, gewählt, das entspricht gemäß Tabelle 7.07 der Hälfte des CMC-Wertes bei Raumtemperatur. Mit dieser Konzentration ist eine zur Auswertung ausreichende Tropfenkonturerfassung über den gesamten Temperaturmessbereich bis T = 120°C gegeben. Ähnliche Untersuchungen mit dem Tensid Fettalkoholethoxylat Dehydol LS3 DEO-N[®] ergaben geringere, zur Wasserphase zudosierbare, Mengen grenzflächenaktiver Substanz. Mit sicherem Abstand vor dem Auftreten von Trübungserscheinungen wurde für die Messungen der Grenzflächenspannungen mit 0,005 Gew.-% Tensid ein dreifacher CMC-Wert gewählt [Tabelle 7.07].

7.4.2.3 Fettalkoholethoxylate (FAEO) / Mineralöl / Wasser

In Abbildung 7.36 sind die temperaturabhängigen Messdaten der Grenzflächenspannungen disperser Öltröpfchenphase in wässriger Matrixphase in Gegenwart von Fettalkoholethoxylaten aufgeführt, zum Vergleich wurden die Basisdaten des tensidfreien Systems in das Diagramm integriert.

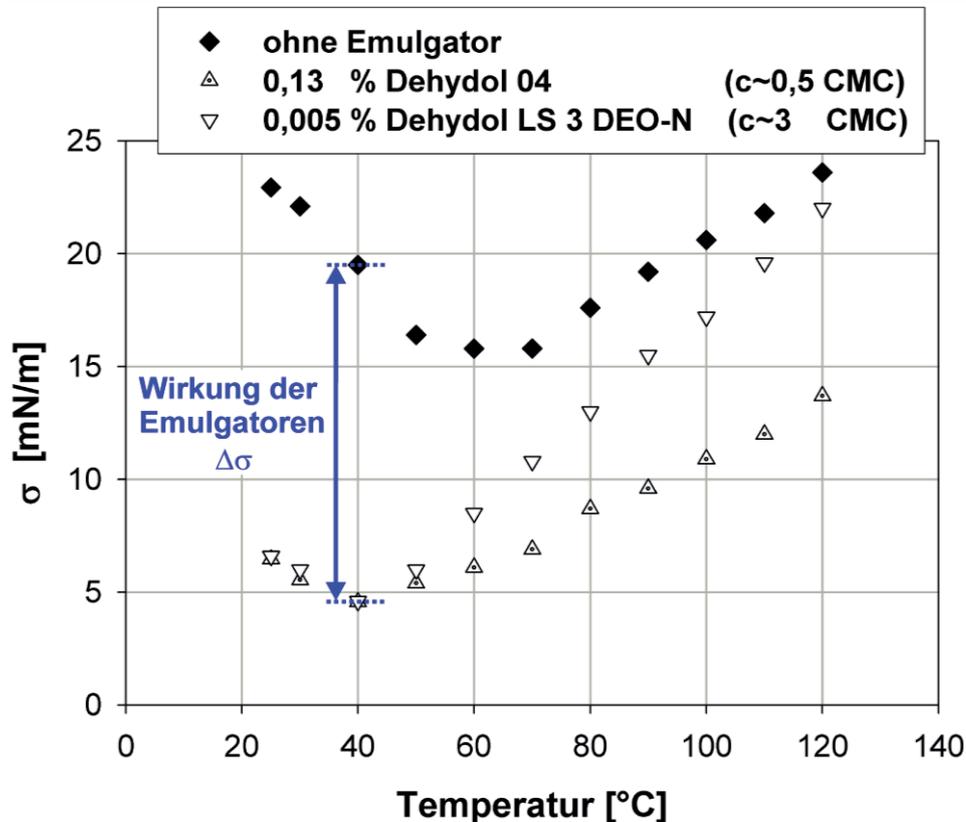


Abb. 7.36: Grenzflächenspannungen Mineralöl / Wasser in Gegenwart bzw. Abwesenheit von grenzflächenaktiven Fettalkoholethoxylaten

Die Zugabe der grenzflächenaktiven Substanzen unter Raumtemperaturbedingung führt in beiden Fällen zu einer Absenkung der Grenzflächenspannung. Zur Dispergierung von Mineralöl in wässriger Matrix ist somit in Gegenwart von Tensid weniger Arbeit erforderlich. Die temperaturbeeinflussten Differenzen der Grenzflächenspannungswerte $\Delta\sigma$ zwischen reinem und tensidbeladenem System beschreiben die Effektivität der stabilisierenden Tensidwirkung. Beispielhaft ist in Abbildung 7.36 für 40°C die grenzflächenspannungsabsenkende Wirkung der Tenside skizziert. Beide Tenside erzielen bei $T = 25^\circ\text{C}$ unter den zudosierten Mengen die gleiche Wirkung, jedoch sind beim Dehydol 04[®] nur die Hälfte der möglichen Grenzflächenplätze tensidbesetzt. Würde die Tensidkonzentration an Dehydol 04[®] auf CMC-Bedingungen gesteigert werden, resultiert die minimal erzielbare Grenzflächenspannung, die für die Dispersion die maximale Stabilität gegen Koaleszenz und Destabilisierung bedeutet. Bis $T = 40^\circ\text{C}$ senkt sich die Grenzflächenspannung beider Systeme leicht ab. Die Effektivitätsbetrachtung als $\Delta\sigma$ zeigt allerdings bereits erste Einbußen in der Wirksamkeit.

Der Vergleich beider Fettalkoholethoxylate mit unterschiedlichen HLB-Werten visualisiert jedoch unterschiedliches Tensidverhalten mit zunehmender Temperatur oberhalb von $T = 40^\circ\text{C}$. Das Tensid mit einem HLB-Wert von 9 zeigt eine kontinuierliche Abnahme der Tensidwirkung mit zunehmender Temperatur. Die Grenzflächenspannungswerte nähern sich immer mehr denen des unbeladenen Systems an. Eine Extrapolation des Kurvenverlaufs über die gemessene Maximaltemperatur hinaus lässt vermuten, dass bei ca. $T = 140^\circ\text{C}$ die Wirkung der Minorkomponente vollständig aufgehoben sein wird. Offenbar kann also das tensidbela-

dene System in ein Systemverhalten des tensidfreien Stoffsystems überführt werden, wenn die disperse Mischung auf ein entsprechend hohes thermisches Niveau gebracht wird.

Das mit Dehydol 04[®] stabilisierte System zeigt ab ca. $T = 60\text{ °C}$ keine Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung mehr. Die Kurvenverläufe der Spannungsmesswerte für tensidbe- und -unbeladene Öl-/ Wassergemische sind annähernd parallel. Die Tensidwirkung scheint auch mit zunehmender Temperatur nicht komplett kompensierbar.

7.4.2.4 Natriumlauryl ethersulfat (NLES) / Mineralöl / Wasser

Das ionische Tensid Texapon N 70[®] wurde in zwei verschiedenen Konzentrationen eingesetzt. Entsprechend Abbildung 7.33 ergibt sich gemäß Messungen dieser Arbeit ein CMC-Wert unter Raumtemperaturbedingungen von $c_{\text{CMC}} = 0,043\text{ Gew.-%}$. Die beiden Messreihen wurden somit mit ca. $1/3\text{ CMC}$ und ca. 2 CMC , also tensidun- und -gesättigter Tropfenoberfläche durchgeführt. Die Abnahmen der Grenzflächenspannungen bei 25 °C deuten auf eine Anreicherung der grenzflächenaktiven Substanz auf der Tropfengrenzfläche hin. Der experimentell ermittelte CMC-Wert wird hier insofern bestätigt, als dass die Verwendung der höheren Tensidkonzentration zu einer weiteren Absenkung der grenzflächenverkleinernden Triebkraft führt. Somit vermag $0,015\text{ Gew.-%}$ Tensid nicht die gesamte Tropfenoberfläche zu sättigen und liegt demnach unterhalb der tensidspezifischen CMC.

Vergleichbar des Einsatzes der Fettalkoholethoxylate führt die Verwendung der kleineren Tensidmenge zu einem Minimum der Grenzflächenspannung bei 40 °C und verläuft dann parallel zu den Werten der unstabilierten Anordnung. Dabei tritt die Differenz im temperaturabhängigen Effektivitätsvergleich ab $T = 70\text{ °C}$ nicht mehr aus einem Abstandsbereich von ca. 2 mN/m heraus. Unter Beachtung der Messgenauigkeit ist die Tensidwirkung ab $T = 70\text{ °C}$ in dieser Konzentration lediglich schwach wirksam bzw. nahezu unwirksam.

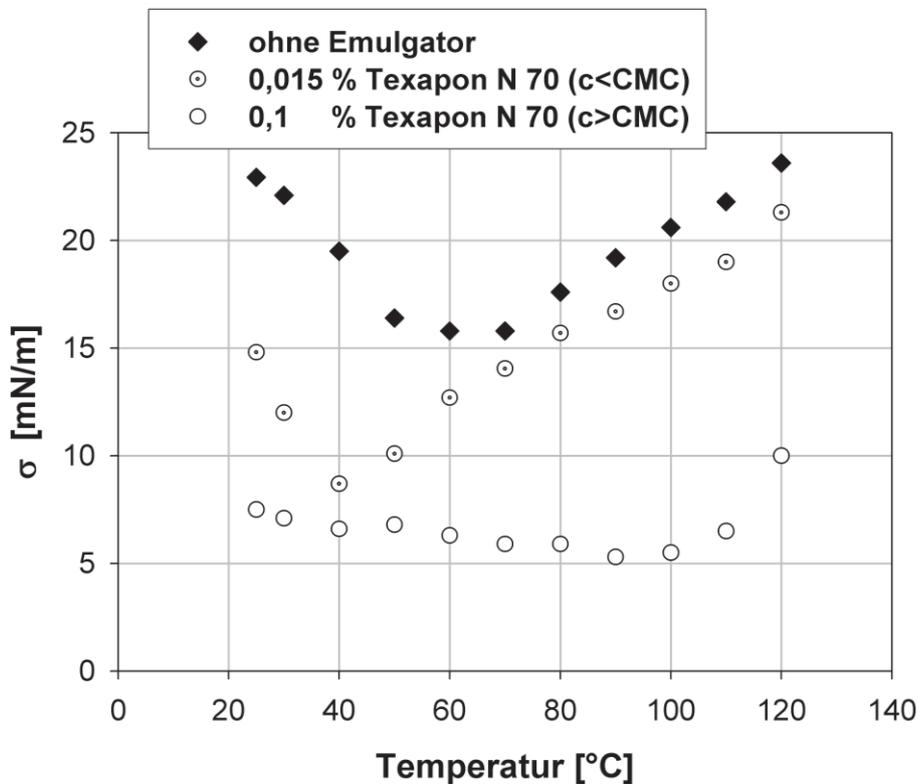


Abb. 7.37: Grenzflächenspannungen Mineralöl/Wasser in Gegenwart des Natriumlauryl-ethersulfats Texapon N 70[®] in verschiedenen Konzentrationen

Interessanterweise verläuft die Funktion der Grenzflächenspannung unter Verwendung des Tensids bei höherer Konzentration ($c_T > \text{CMC}$) nahezu konstant im untersuchten Temperaturbereich. Ausschliesslich bei $T = 120^\circ\text{C}$ kann eine Zunahme der Systemgrenzflächenspannung und somit eine Abnahme der Tensidwirksamkeit an der Tropfenberührungsfläche mit der umgebenden Wasserphase festgestellt werden. Es scheint wahrscheinlich, dass bei Verwendung einer Tensidkonzentration oberhalb der CMC keine Temperaturabhängigkeit mehr gegeben ist und die Grenzflächenspannung ebenfalls nahezu unabhängig von der Grenzflächenspannung der reinen Tropfensubstanz ist. Somit führen die konstanten Grenzflächenspannungswerte bei Tensidkonzentrationen oberhalb der CMC zu einem Anstieg der Effektivitätsbeurteilung $\Delta\sigma$ des Tensids bei Temperaturen oberhalb von $T = 70^\circ\text{C}$.

7.4.2.5 Alkylpolyglucoside (APG) / Mineralöl / Wasser

Die tropfenumgebende Wasserphase wurde in zwei Messreihen in der Art angereichert, dass die Tensidbeladung einmal unterhalb und in der zweiten Messreihe oberhalb der CMC liegt. Die kritische Mizellbildungskonzentration beträgt in diesem System nach Tabelle 7.07 etwa 0,0056 Gew.-%. Abbildung 7.38 enthält die gemessenen Grenzflächenspannungswerte der Öltropfen gegenüber der Wasserphase in Gegenwart beider Tensidkonzentrationen.

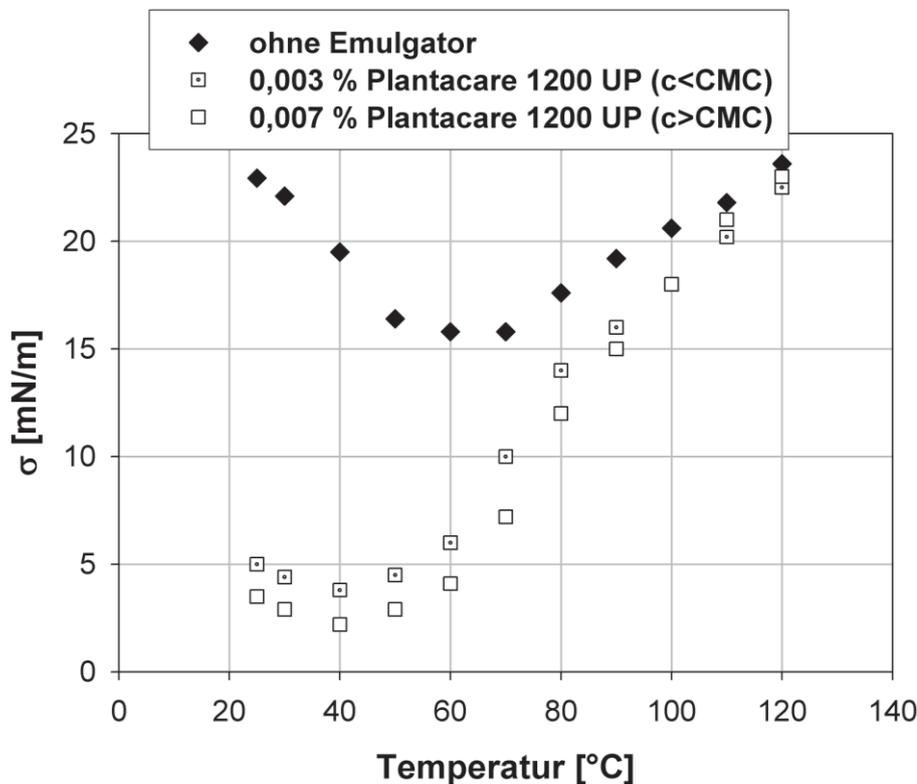


Abb. 7.38: Grenzflächenspannungen Mineralöl / Wasser in Gegenwart des Alkylpolyglucosids Plantacare 1200 UP[®] in verschiedenen Konzentrationen

Die Wirkung des Tensids $\Delta\sigma$ bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich aus dem Vergleich der Grenzflächenspannungen zwischen dem tensidunbelasteten Binärstoffsystem (Öltropfen in Wasserphase) mit den Messwerten des tensidhaltenden ternären Disperssystems.

Die geringe Differenz zwischen den Messwerten in Gegenwart unterschiedlicher Tensidkonzentrationen deutet auf die Nähe zur CMC hin, denn die Verwendung der doppelten Tensidmenge bringt kaum Auswirkungen in der Absenkung der Grenzflächenspannung hervor. Der Verlauf der Messwerte zeigt ebenfalls ein Minimum der Grenzflächenspannung bei $T = 40^\circ\text{C}$. Die experimentellen Werte beider vorgegebener Konzentrationen zeigen einen ähnlichen Ver-

lauf, wobei die Messwerte der Konzentrationsvorgabe $c > \text{CMC}$ im Abstand von ca. 2 mN/m zu niedrigeren Spannungswerten verschoben sind, der Abstand verringert sich jedoch mit zunehmender Temperatur. In gleicher Temperaturabhängigkeit büßen die Tensidmoleküle an Wirkung und Effektivität ein. Beide Messreihen demonstrieren eine Zunahme der oberflächenverkleinernden Triebkraft durch nachlassende Wirkung oder Konzentration der Tensidmoleküle auf der Tropfengrenzfläche. Dem Verlauf der Messdaten folgend kann vermutet werden, dass bei ca. 130°C die Wirkung des Tensids im System vollständig erlischt. Die tensidangereicherte Dispersion ist ab dieser Temperatur in identischer Weise den systemdestabilisierenden Einflüssen ausgesetzt wie das tensidunbeladene Grundstoffsystem Mineralöl / Wasser.

Wäre das grenzflächennahe Tensidverhalten der Emulgatoren vorhersagbar und deren temperaturabhängige Effektivität literaturbekannt, wären Dispersionen herstellbar, die über ihre Einsatzdauer und unter der Einsatztemperatur stabil sind. Zugleich könnten diese eventuell mit einer Möglichkeit für ihre ökologisch und ökonomisch sinnvolle Entsorgung durch Phasenseparierung in Gegenwart verdichteter Gase ausgestattet werden. Somit könnte bereits während der Emulsionsherstellung eine Recyclingmöglichkeit für deren Aufbereitung im gealterten, kontaminierten Zustand implementiert werden.

7.5 Grenzflächen - Überschusskonzentration und Tensid - Platzbedarf

Die Belegung der systeminternen Phasengrenze mit grenzflächenaktiven Molekülen steht gemäß der Gibbs'schen Adsorptionsisothermen (Gl. 4.25) im Zusammenhang mit dem Grad der Grenzflächenspannungsänderung bei Variation der Tensidkonzentration. Diese sind aus Messungen dieser Arbeit aus Kapitel 7.4.2 zugänglich. Je mehr Tensid zum dispersen Öl-/Wasser - System gegeben wird, desto mehr grenzflächenaktive Moleküle befinden sich auf der Grenzfläche und desto geringer ist der Platz jedes einzelnen Moleküls. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass sich die Tensidkonzentration unterhalb der CMC befindet. Die Tensidmoleküle der Grenzfläche stehen im Gleichgewicht mit frei in der Lösung beweglichen Tensidmolekülen. Mit steigender Temperatur hingegen nimmt der Sättigungsgrad an der Oberfläche ab. Die Effektivität der Tensidwirkung lässt gemäß der Messungen des vorigen Unterkapitels bei steigenden Temperaturen nach, die Grenzflächenspannungswerte unterscheiden sich immer weniger vom dispersen Stoffsystem ohne Emulgator.

Der minimale Platz jeden Moleküls stellt sich bei Sättigung der Oberfläche ein. Bei Zugabe einer Tensidkonzentration, die mindestens der systemspezifischen CMC entspricht, stehen die Tensidmoleküle des wässrigen Dispersionsmediums mit denen der Grenzfläche und denen zu Mizellen agglomerierten im Gleichgewicht. Die maximale Anzahl von Tensidmolekülen auf der Grenzfläche bleibt dabei dauerhaft bestehen. Der minimale Platzbedarf eines Tensids gibt Aufschluss über die Geometrie des Moleküls und seiner Wechselwirkungen zu Nachbarmolekülen.

Aus den abgeleiteten Betrachtungen der Grenzflächenspannungswerte in Abhängigkeit der Tensidkonzentration aus Kapitel 4.2.4 wurde ein Zusammenhang zwischen der Grenzflächenkonzentration Γ_T [mol/m²], der Temperatur T [K], der Grenzflächenspannung σ [N/m] sowie der Tensidkonzentration c_T [kmol / l] in Gleichung 4.25 mathematisch beschrieben.

Die Molekulargewichte \tilde{M}_T der verwendeten grenzflächenaktiven Substanzen werden zur Umrechnung der massen- in die stoffmengenbezogenen Konzentrationen benötigt und sind in nachfolgender Tabelle 7.08 zusammengestellt:

Tensid	Molekulargewicht \tilde{M}_T [g/mol]
Dehydol 04 [®]	306 ¹⁾
Dehydol LS3 DEO-N [®]	318 ¹⁾
Texapon N 70 [®]	382 ²⁾
Plantacare 1200 UP [®]	420 ²⁾

¹⁾ Berechnungen vorliegender Arbeit ; ²⁾ Herstellerangaben

Tab. 7.08: Aus den Strukturformeln der verwendeten Tenside berechnete bzw. Herstellerangaben entnommene Molekulargewichte

Aus den Messungen der Grenzflächenspannungen wurde für die Tenside eine Funktion zur Tensidkonzentrations-Abhängigkeit der Grenzflächenspannung aufgestellt. Für die Tensidkonzentration c_T wurden jeweils CMC-Werte eingesetzt. Somit handelt es sich bei dem berechneten Platzbedarf eines Tensids an der Tropfenoberfläche um eine minimal erforderliche Fläche.

Vom zugegebenen Tensid wurden nur die laut Herstellerangaben enthaltenen Prozentangaben aktiver Substanzen in die Rechnung implementiert. Folgende Reinheiten liegen vor:

Tensid	nicht-grenzflächenaktiver Anteil
Dehydol 04 [®]	< 0,3 % (Wasseranteil)
Dehydol LS3 DEO-N [®]	< 0,3 % (Wasseranteil)
Texapon N 70 [®]	32 %
Plantacare 1200 UP [®]	48 % (Wasseranteil)

Tab. 7.09: Prozentualer Gehalt an nicht-grenzflächenaktiver Substanz eingesetzter Tenside laut Herstellerangaben

Aus den Messwerten der Grenzflächenspannungen lassen sich die Grenzflächenkonzentrationen im gesamten Konzentrationsbereich bis CMC bestimmen. In nachfolgender Tabelle sind die berechneten Werte des Differentialquotienten $(\delta\sigma / \delta c_T)_{p,T}$ aufgeführt. Beispielhaft wurde für die Tenside der minimale Platzbedarf näherungsweise ermittelt, den jedes Molekül auf der Grenzfläche beansprucht. Die Tenside sind um den Anteil nicht-grenzflächenaktiver Substanz bereinigt.

Tensid	$(\delta\sigma / \delta c_T)_{p,T}$	Grenzflächenkonzentration Γ_T [mol/m ²]	min. Platzbedarf A_T [Å ²]
Dehydol 04 [®]	-3.883,85	1,33849E-05	12,41
Dehydol LS3 DEO-N [®]	-312.589,6	6,712E-06	24,74
Texapon N 70 [®]	-18.890,97	5,93258E-06	41,16
Plantacare 1200 UP [®]	-314.353,85	7,98396E-06	39,99

Tab. 7.10: Berechnung der maximalen Grenzflächenkonzentration Γ_T und des minimalen Platzbedarfs A_T der Emulgatoren bei gesättigter Phasengrenzfläche

Die negativen Differentialquotienten deuten auf eine Anreicherung der grenzflächenaktiven Substanz an der Tropfengrenzfläche hin.

In Tabelle 7.11 sind zum Vergleich die wenigen in der Literatur verfügbaren minimalen Flächenausdehnungen von Tensiden bei gesättigter Phasentrennfläche zusammengestellt. Dabei zeigt sich, dass die Größenordnung des berechneten tensidspezifischen Platzbedarfs der

grenzflächenaktiven Substanzen dieser Arbeit mit den Werten von Tensiden ähnlicher Molekülstrukturen aus der Literatur übereinstimmt.

Tensid	chem. Struktur	Temperatur [°C]	Platzbedarf A_T [$\dot{\text{A}}^2$]	Literatur
Ethylenglykolmonobutylether (Alkylpolyglykoether)	C_4E_1	25	35	[Roth 2003]
Genapol UDD-079 [®] (Fa. Hoechst)	$C_{9-11}E_6$	5	36	[Dabi 2002]
		25	36	
		45	37	
		53	39	
Technisches Tensid	$C_{11}E_7$	25	45	[Folm 2001]
Octyl-glucosid	C_8G	25	42	[Shin 1961]
Decyl-glucosid	$C_{10}G$	25	47	
Dodecyl-glucosid	$C_{12}G$	25	36	
n-Alkyl-trimethylammoniumbromid (C8-TAB), kationisch	$C_{11}H_{26}BrN$	25	45	[Asna 1996]

Tab. 7.11: Literaturbekannter Platzbedarf A_T ausgewählter Emulgatoren

Der Anstieg des Platzbedarfs von FAEO- (C_nE_m) -Tensiden mit steigender Temperatur wurde ebenfalls von anderen Autoren beobachtet und mit der steigenden thermischen Agitation der Moleküle an der Oberfläche erklärt [Rose 1982].

8. Diskussion der Ergebnisse

8.1 Löslichkeitsbetrachtungen von Kohlenwasserstoffen in wässrigem Medium

Die geringen Löslichkeiten von Kohlenwasserstoffen (Öle, Propan und Emulgatoren) in Wasser kann mit den thermodynamischen Betrachtungen dieses ersten Unterkapitels verstanden werden. Ableiten wird sich aus den Erkenntnissen ebenfalls eine Erklärung für die unterschiedlichen Löslichkeitscharakteristiken der in dieser Arbeit verwendeten Emulgatoren der Fettalkoholethoxylate (FAEO), des Alkylpolyglucosids (APG) und des anionischen Natriumlaurylethersulfats (NLES) in den Emulsionshauptkomponenten Mineralöl und Wasser.

Das vielfältige Organisationsverhalten wässriger Lösungen sowie der Aufbau eines raumerfüllenden Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes verleiht dem Wasser neben eigentümlichen makroskopischen Eigenschaften eine besondere Position in der Reihe der Lösungsmittel. Insbesondere die Möglichkeit der Einlagerung unpolarer Gastteilchen (wie Kohlenwasserstoffe) in das Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen ist ein zentraler Aspekt vorliegender Arbeit. Die Löslichkeit von Propan in Wasser sowie die molekulare Aufnahmekapazität von Kohlenwasserstoffen aus der Emulsionsölphase sind näher zu betrachten. Letztlich stellen auch die Emulgatoren modifizierte und substituierte Kohlenwasserstoffe dar.

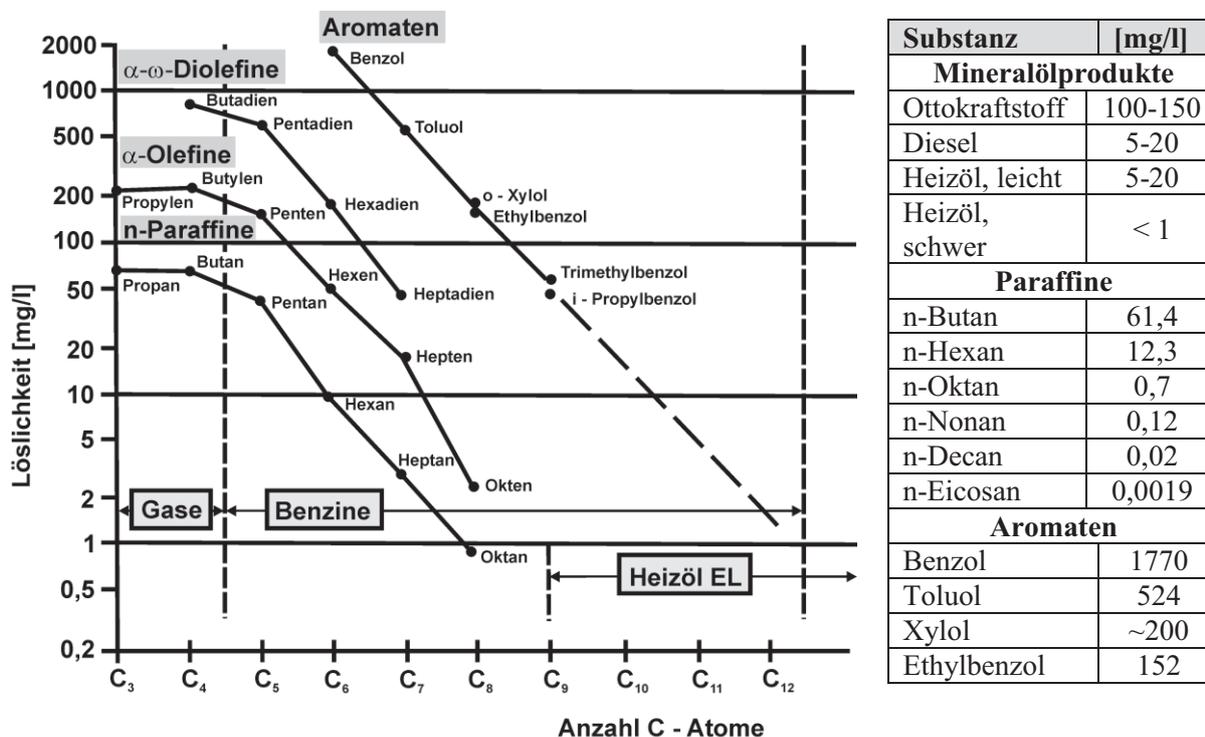


Abb. 8.01: Löslichkeiten chemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe bei Raumtemperatur in wässriger Matrixphase in Abhängigkeit der Anzahl der Kohlenstoffatome [Hell 1996], [Mont 2000], [BUA 1997], [Sche 1996], [Toxn 1999], [Zesch 1993], [Koll 2006]

Gemäß der graphischen Abbildung 8.01 sind die Löslichkeiten von kettenförmigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen (Paraffine) in Wasser am geringsten. Der zunehmende Grad ungesättigter, öligter Verbindungen führt zu höheren Konzentrationen löslicher lipophiler Substanzen im koexistierenden wässrigen Medium. Augenfällig ist ebenfalls die Abnahme der Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in Wasser mit steigender Anzahl der C-Atome, somit der Molekülmasse. Aromatische Verbindungen zeigen im Vergleich zu den gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen den hydrophilsten Charakter, für diese Substanzen weist Wasser die höchsten Aufnahmekapazitäten auf.

Die Phasengleichgewichte des Systems Propan / Wasser wurden bereits in den Abbildungen 7.02 und 7.03 vorgestellt. Die geringen Löslichkeiten von $< 0,1$ Gew.-% Propan in Wasser bei Temperaturen bis 120°C und im Druckbereich zwischen 1 und 220 bar verringern sich bei benzinähnlichen Kettenlängen (z.B. Oktan) ca. um den Faktor 75.

Die generell niedrige Löslichkeit apolarer Substanzen im polaren wässrigen Medium kann durch Literaturdaten zur Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in Wasser belegt werden. Die durch das Lösen apolarer Moleküle induzierte Entropieabnahme steht in Gegenrichtung zum thermodynamisch angestrebten Maximum der Entropie. Die Absenkung der Entropie durch Einlösung apolarer Gastteilchen lässt sich als molekulare Strukturierung veranschaulichen. Gastmoleküle können als Strukturbildner beschrieben werden. In Abbildung 8.02 ist das Einlagern eines C_{12}E_6 -Fettalkoholethoxylats (FAEO) in wässriger Lösung bei 350 K dargestellt. Zu erkennen ist die das Tensidmolekül umgebende Wasserphase in Form einer netzartigen Verknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Bindungen der ersten und zweiten Hydrathülle dunkler ausgeführt. Die Etherkette versucht ansatzweise eine helikale Struktur anzunehmen [Pasc 1998].

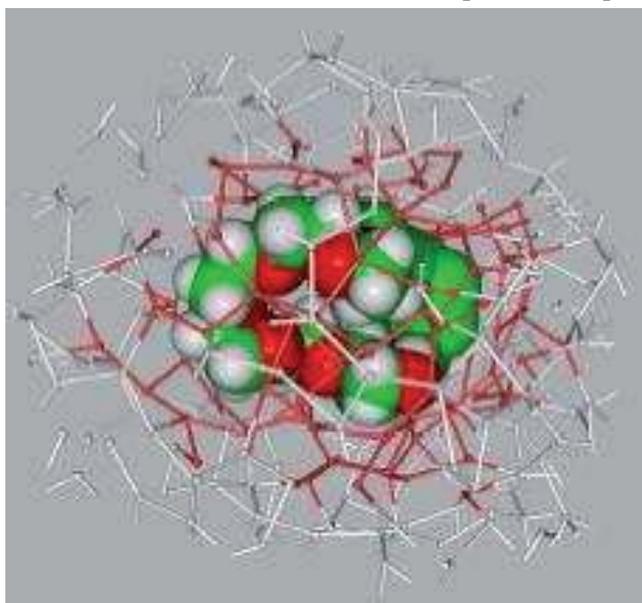


Abb. 8.02: Konformation des C_{12}E_6 -Tensids in wässriger Lösung bei 350 K [Pasc 1998]

Mittels der thermodynamischen Beschreibung des chemischen Potentials des Solvatationsvorgangs kann eine Quantifizierung der entropischen und enthalpischen Beiträge erfolgen. Sowohl in Öl-/Wasser-Dispersionen als auch in der Versuchsanordnung zur Messung der Grenzflächenspannung (Kapitel 5.4.) eines Öltropfens in wässriger Matrixphase stehen Öl- und Wasserphase über eine Grenzfläche miteinander in Kontakt. Eine dritte Komponente wie beispielsweise zudosiertes Propan oder eine Kohlenwasserstoffkomponente des Ölanteils lässt sich mittels dessen chemischen Potentials in beiden Phasen (W:Wasser; KW: Kohlenwasserstoff) wie folgt beschreiben:

$$\mu_{\text{W}} = \mu_{\text{KW}} \quad (\text{Gl. 8.01})$$

Gleichung 8.01 beschreibt eine Forderung der Gleichgewichtsbedingung gemäß Gleichung 4.06, nach der thermodynamisches Gleichgewicht erst bei Erreichen der Löslichkeitsgrenze besteht. Dabei kann für den gelösten Kohlenwasserstoff im Wasser folgender Ausdruck für das chemische Potential formuliert werden:

$$\mu_{\text{W}} = \mu^{\circ}_{\text{W}} + RT \ln X_{\text{W}} + RT \ln f_{\text{W}} \quad (\text{Gl. 8.02})$$

Der Bezugspunkt für das Standard-Potential μ°_{W} wird so gewählt, dass alle Wechselwirkungen des isolierten Kohlenwasserstoffmoleküls im Wasser in dieser Größe enthalten sind. X_{W}

beschreibt die molare Konzentration der gelösten Substanz in der Wasserphase. Der letzte Term auf der rechten Seite der Gleichung repräsentiert den Exzessanteil des chemischen Potentials, also die Wechselwirkungen der gelösten Moleküle untereinander. Aufgrund der geringen Konzentrationen an gelöster Substanz im wässrigen Medium kann dieser Term vernachlässigt werden. Entsprechend Gleichung 8.02 kann ebenso ein Ausdruck für das chemische Potential des eingelösten Stoffes in die Ölphase formuliert werden.

Dabei ist die interessante Größe die Differenz zwischen der freien Energie des Kohlenwasserstoffs aus den Wechselwirkungen mit den Lösungsmitteln beider Phasen:

$$\mu^{\circ}_{\text{KW}} - \mu^{\circ}_{\text{W}} = RT \ln \left(\frac{X_{\text{KW}}}{X_{\text{W}}} \right) + RT \ln \left(\frac{f_{\text{KW}}}{f_{\text{W}}} \right) \quad (\text{Gl. 8.03})$$

Diese Standardsolvatationspotentiale setzen sich aus partiellen molaren Standardsolvatationsenthalpien und -entropien zusammen:

$$\mu^{\circ}_{\text{KW}} - \mu^{\circ}_{\text{W}} = (H^{\circ}_{\text{KW}} - H^{\circ}_{\text{W}}) - T(S^{\circ}_{\text{KW}} - S^{\circ}_{\text{W}}) \quad (\text{Gl. 8.04})$$

Wird ein Kohlenwasserstoff aus seiner reinen Phase (KW) in die wässrige Phase transferiert, so ergibt sich nach Gleichung 8.01 und dem Molenbruch X_{W}^* bei Sättigung:

$$\ln X_{\text{W}}^* = \frac{(\mu^{\circ}_{\text{KW}} - \mu^{\circ}_{\text{W}})}{RT} \quad (\text{Gl. 8.05})$$

Demnach kann gemäß Gleichung 8.05 aus empirisch zugänglichen, temperaturabhängigen Löslichkeitswerten von Kohlenwasserstoffen im Wasser X_{W}^* auf die Differenz der partiellen Enthalpie und Entropie geschlossen werden. Kohlenwasserstoffspezifisch lässt sich $\ln X_{\text{W}}^*$ graphisch als Funktion von $(1/T)$ auftragen. Gleichung 8.05 eingesetzt in 8.04 zeigt, dass die Geradensteigung den Enthalpiedifferenzen $(H_{\text{W}}^{\circ} - H_{\text{KW}}^{\circ})$ entspricht, währenddessen die Differenzen der Solvatationsentropien $(S_{\text{W}}^{\circ} - S_{\text{KW}}^{\circ})$ sich aus den Achsenabschnitten ergeben sollten. Tabelle 8.01 enthält thermodynamische Parameter zur Überführung von Kohlenwasserstoffen (KW) aus reinen organischen Phasen ins Wasser (W) unter Raumtemperaturbedingung. Die Aussagen und der Trend dieser Tabelle lassen sich auf die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen (Ölkomponenten, Propan, Emulgatoren) übertragen.

Kohlenwasserstoff		$\mu_{\text{W}}^{\circ} - \mu_{\text{KW}}^{\circ}$ [KJ / mol]	$H_{\text{W}}^{\circ} - H_{\text{KW}}^{\circ}$ [KJ / mol]	$S_{\text{W}}^{\circ} - S_{\text{KW}}^{\circ}$ [J / K · mol]
Ethan	C ₂ H ₆	16,3	-10,5	-87,9
Propan	C ₃ H ₈	20,5	- 7,1	- 92
Butan	C ₄ H ₁₀	24,7	- 3,3	- 96
Pentan	C ₅ H ₁₂	28,7	- 2,1	- 105
Hexan	C ₆ H ₁₄	32,4	~ 0	- 109
Benzol	C ₆ H ₆	19,3	+2,1	-59

Tab. 8.01: Thermodynamische Parameter zur Überführung von Kohlenwasserstoffen ins Wasser [Tanf 1979], [Stach 1981]

Anhand der Daten kommt die zunehmende Strukturierung der Lösung durch eingelagerte apolare Gastmoleküle zum Ausdruck. Die Abnahme der partiellen Entropie bei der Überführung eines KW aus seiner KW-Phase ins Wasser drückt sich in den negativen Solvatationsentropiedifferenzen $(S_{\text{W}}^{\circ} - S_{\text{KW}}^{\circ})$ aus. Diese nimmt mit zunehmender Kettenlänge des Kohlenwasserstoffs zu. Ähnlich zu Gleichung 8.02 lässt sich für die gesamte partielle Entropie des KW in der Wasserphase W Gleichung 8.06 formulieren.

$$S_w = S_w^0 - R \ln X_w \quad (\text{Gl. 8.06})$$

Unter Vernachlässigung des zweiten Terms der Gleichung 8.06, der den Verteilungsmöglichkeiten der gelösten Moleküle im verfügbaren Raum Rechnung trägt, ist S_w^0 der Entropieanteil, der wegen der Strukturänderung im Lösungsmittel durch den Einbau des gelösten Moleküls zu berücksichtigen ist. In Wasser gelöste Kohlenwasserstoffe wirken als Strukturbildner.

Interessanterweise liegt auch ein negativer Beitrag der Solvatationsenthalpien ($H_w^0 - H_{KW}^0$) vor, umso mehr, je kürzer das Alkan ist. Das würde einem Gewinn an freier Energie beim Transfer eines apolaren Moleküls in die polare Wasserphase entsprechen. Mit zunehmender Kettenlänge reduziert sich der Beitrag und wird für das Hexanmolekül nahezu Null. Negative Enthalpiedifferenzen weisen auf einen exothermen Prozess beim KW-Transfer aus der KW-Phase ins Wasser hin. Daraus lässt sich eine starke Van der Waals - Anziehung zwischen den KW-Molekülen und Wasser vermuten, aus den Differenzen in den Enthalpiebeträgen kann die geringe Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in Wasser nicht erklärt werden.

Gemäß Tabelle 8.01 wird mit zunehmender Kettenlänge des KW die exotherme Enthalpieänderung durch die Änderung der Entropie überkompensiert. Damit wird die freie Energie der Überführung positiv.

Die Differenz der Standardsolvatationspotentiale der aufgeführten Kohlenwasserstoffe spiegelt sich in ihren Löslichkeiten im wässrigen Medium wieder. Die Löslichkeit sinkt mit zunehmender Kettenlänge des Kohlenwasserstoffs.

Der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit zeigt sich bereits in den Abbildungen 7.02 und 7.03 in der leichten Zunahme der Propanlöslichkeit in Wasser mit Temperaturanstieg. Ein ähnlicher Verlauf findet sich in der Literatur auch für den aromatischen Kohlenwasserstoff Benzol [Gill 1976], [Arno 1958], [Fran 1963]. Gemäß Gleichung 8.04 führt die Steigerung der Temperatur zur löslichkeitsbegünstigenden Verkleinerung der Differenzen der Standardsolvatationspotentiale $\mu_w^0 - \mu_{KW}^0$ und damit zur verstärkten Aufnahmekapazität apolarer Gastmoleküle (Kohlenwasserstoffe, Propan, Emulgatoren niedrigen HLB-Wertes) in der wässrigen Matrixphase.

Die Differenz des chemischen Standardpotentials und somit der freien Solvatationsenergie kann für die unverzweigten, gesättigten Alkane nach einer Geradengleichung beschrieben werden [Tanf 1979]:

$$\mu_{KW}^0 - \mu_w^0 = -10,18 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} - 3,69 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \cdot k_{C-\text{Atome}} \quad (\text{Gl. 8.07})$$

$k_{C-\text{Atome}}$ entspricht in der Gleichung der Anzahl der Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoff. Der lineare Zusammenhang zwischen der freien Energie und des Molekulargewichtes des öligen Gastmoleküls kann anhand der Werte der Tabelle 8.01 bestätigt werden. Der steigenden Anzahl an Kohlenstoffatomen entspricht eine Zunahme jeweils einer (-CH₂-) - Einheit, somit einer bestimmten molekularen Oberflächenzunahme. Die freie Solvatationsenergie entspricht also proportional genau der Grenzfläche, die die Gesamtheit der eingelagerten Gastmoleküle der wässrigen Umgebung bietet.

Die Minimierung der Moleküloberflächen ist qualitativ die Triebkraft für hydrophobe Wechselwirkungen, also dem Bestreben hydrophober Moleküle, zu aggregieren. Die Verringerung der Oberfläche durch die Bildung von Assoziaten bedeutet gleichzeitig die Abnahme der Anzahl verminderter Entropiezustände der Wassermoleküle im Hydratbereich. Die assoziatbedingte Oberflächenverkleinerung bedeutet demnach einen positiven Entropiebeitrag zur hydrophoben Wechselwirkung assoziierter Teilchen, die Triebkraft zur Agglomeration.

Angenommen, dass die Änderung der Solvatationsentropie und -enthalpie annähernd ähnlich verlaufen, bedeutet ein Anstieg der Temperatur eine Verkleinerung der freien Energie und somit eine Stabilisierung der gebildeten hydrophoben Assoziatstrukturen.

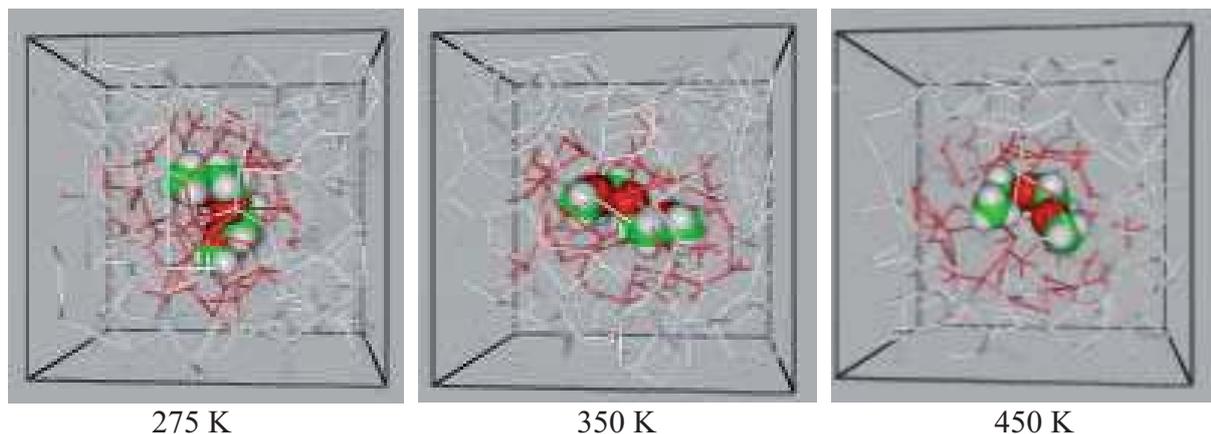


Abb. 8.03: Darstellung des Wasserstoffbrücken-Netzwerks innerhalb von FAEO (EO3) / Wasser-Konfigurationen für drei verschiedene Temperaturen [Pasc 1998]

In obiger Abbildung wird ein optischer Eindruck der temperaturabhängigen Netzwerkausbildung auf Basis von Wasserstoffbrückenbindungen vermittelt. Dabei nimmt das anfangs symmetrische Netzwerk der Hydrathülle um das FAEO-Tensid mit zunehmender Temperatur ab und liegt bei 450 K nur noch fragmentarisch mit wenig gebundenen Wassermolekülen vor.

Somit sind die temperaturabhängigen Löslichkeiten der Tenside im Wasser (Kap. 7.2.1) erklärbar. Abhängig von den HLB-Werten der Emulgatoren wurde laut Abbildung 7.20 eine tensidspezifische untere Entmischungstemperatur LCT festgestellt. Je höher der HLB-Wert, desto hydrophiler das Tensid und desto mehr thermische Energie ist zur Ausbildung einer zweiten wasserreichen Phase erforderlich. Offenbar existiert eine Grenztemperatur, ab der sich Tensidassoziate durch Entropiegewinn und ein Minimum an freier Energie bilden, freier werdendes Hydratwasser bildet die zweite Phase. Dieses Entmischungsverhalten und das Vorhandensein einer oberen Mischungslücke mit unterer kritischer Entmischungstemperatur scheint für die Fettalkoholethoxylat (FAEO)-Tensidgruppe in Gegenwart von Wasser charakteristisch. Dabei ist die Mindesttemperatur zur Tensidassoziatbildung umso höher, je hydrophiler das Tensid ist. Vermutlich liegt eine stärker bindende Wechselwirkung zwischen dem hydrophilen Tensidkopf und umliegender Wassermoleküle mit zunehmendem HLB-Wert vor, resultierend in einer Hydrathülle vergrößerten Durchmessers. Die thermische Freisetzung von Hydratwasser aus der tensidumgebenden Solvathülle, also der Übergang einer wässrigen Tensidlösung in die Zweiphasigkeit, erfordert somit eine umso höhere Temperatur, je hydrophiler das Tensid unter Raumtemperaturbedingung ist.

Synative AC 3370 V[®] (FAEO, HLB = 6) ist nicht vollständig mit Wasser mischbar, die untere Entmischungstemperatur beim Dehydol LS3 DEO-N[®] (FAEO, HLB = 9) beträgt gemäß Abbildung 7.20 ca. $T = 52^{\circ}\text{C}$ und liegt beim Dehydol 04[®] (FAEO, HLB = 12) bei $T = 57^{\circ}\text{C}$. Weiterer Temperaturanstieg führt durch forcierte Assoziatbildung der grenzflächenaktiven Moleküle zu weiterer Entmischung und bestätigt die vermutete Temperaturabhängigkeit der Hydratwasserfreisetzung als zweite Phase. Es kann vermutet werden, dass die hydrophoben Wechselwirkungen bei hoher Temperatur durch abnehmende wässrige Molekularstrukturbildung schwächer werden. Damit nimmt der resultierende Entropiegewinn ΔS ab und die Triebkraft zur Zusammenlagerung hydrophober Gastmoleküle sinkt. Die verwendeten Tenside, die nicht FAEO-basiert wässrige Lösungen bilden, weisen kein Zweiphasengebiet auf und charakterisieren sich durch temperaturunabhängige vollständige Mischbarkeit mit Wasser. Im untersuchten Temperaturbereich bis 120°C können bei wässrigen Tensidlösungen weder beim Natriumlaurylathersulfat (NLES) Texapon N 70[®] noch beim Alkylpolyglucosid (APG) Plantacare 1200 UP[®] temperaturbedingte Entmischungen festgestellt werden.

Auf die Struktur der Wassermolekülanordnung wird auch durch den Systemdruck Einfluss genommen. Dabei stellte [Lang 1992] mittels NMR-Studien das Einbüßen der vernetzten Strukturen in Gegenwart höherer Drücke fest, vergleichbar eines Temperaturanstiegs. Hydrophobe Wechselwirkungen und die Tendenz zur Assoziatbildung sollten somit bei Druckanstieg abnehmen.

Das temperatur- und druckbeeinflusste Löslichkeitsverhalten FAEO-basierter wässriger Lösungen unterliegt neben den o.g. thermodynamischen Parametern zusätzlich dem chemischen Aufbau (HLB) der grenzflächenaktiven Substanz (Abbildung 7.20) und dessen Konzentration in der wässrigen Matrixphase (Abbildungen 7.21 und 7.22). Die hydrophoben Wechselwirkungen scheinen also von den unterschiedlichen Polaritäten einzelner Tensidmolekülgruppen abhängig zu sein.

Um die Voraussetzungen zur Spaltbarkeit von Emulsionen untersuchen zu können, den Einfluss von Temperatur und die Zugabe verdichteten Propanes zu erforschen sowie die komplexen Vorgänge an der Grenzfläche disperser Systeme verstehen zu können, wurden Modell-Testsysteme verwendet. Dabei weist das ausgewählte Mineralöl als Grundöl keine Additive auf, die wässrige Phase ist destilliert und nur reine Tenside wurden verwendet. Häufig beruhen in den industriellen Anwendungen die Stabilität und spezifische KSS-Eigenschaften auf Mischungen vieler grenzflächenaktiver und inhibitorischer Zusätze. In dieser Arbeit wurden der Spaltmechanismus und die temperatur- und propaninduzierten komplexen Grenzflächeneffekte durch idealisierte Modellsysteme untersucht und aufgeklärt.

8.2 Erforderliche pseudo-ternäre Phasenverhalten für erfolgreiche Emulsionsspaltungen

Aus den Untersuchungen der Auswirkung temperaturbedingter Entmischung der wässrigen Dehydol 04[®]-Lösung auf die strukturellen und energetischen Aspekte des Hydratationsvorganges konnte ein Gibbs'sches Phasenprisma des ternären Systems abgeleitet werden. Dabei kann Dehydol 04[®] als repräsentativer Vertreter der mit Ethylenoxid-Einheiten (EO) modifizierten grenzflächenaktiven Tensidmolekülen (FAEO) angesehen werden, die in dieser Arbeit verwendet werden.

In den beiden nachfolgenden Darstellungen 8.04 und 8.05 ist das Phasenverhalten des ternären Systems (Wasser, Öl, FAEO-Tensid) zunächst idealisiert auf zwei pseudo-binäre Stoffsysteme (Wasser, FAEO-Tensid und Öl, FAEO-Tensid) aufgeteilt worden. Die geringen gegenseitigen Löslichkeiten des dritten Zweistoffsystems Öl/Wasser sind bereits diskutiert worden. Wesentlich für diese Arbeit sind die Phasenverhalten der Hauptemulsionskomponenten Öl und Wasser in Gegenwart des Tensids. Diese beiden Binärstoffsysteme werden später zwei der drei Dreiecksseiten des Gibbs'schen Phasendreiecks bilden. Dazu wurde der Öl- bzw. Wasseranteil zwischen 0 und 100 % in Gegenwart des Tensids Dehydol 04[®] variiert.

Die Wasser / Tensid - Mischungen verschiedener Zusammensetzungen wurden bei Raumtemperatur $T = 25^{\circ}\text{C}$ homogen vermischt und zeigen in jedem Konzentrationsverhältnis vollständige homogene Mischbarkeit. Die Temperatur im Wärmeschrank wurde schrittweise solange erhöht, bis sich in einer der Proben eine weitere Phase abzeichnete. Die Entmischungstemperaturen wurden in Abhängigkeit der jeweiligen Tensidkonzentrationen ermittelt.

Die Starttemperaturen der Entmischungsversuche bei den Öl- / Tensidmischungen wurden bei $T = 120^{\circ}\text{C}$ gewählt. Auf diesem Temperaturniveau ließen sich alle angefertigten Zusammensetzungen homogen vermischen. Ein schrittweises Absenken der Temperatur führte in den Proben zur Entmischung, die ebenfalls in Abhängigkeit derer Zusammensetzung notiert wurden. Folgende pseudo-binäre Systemverhalten konnten empirisch ermittelt werden:

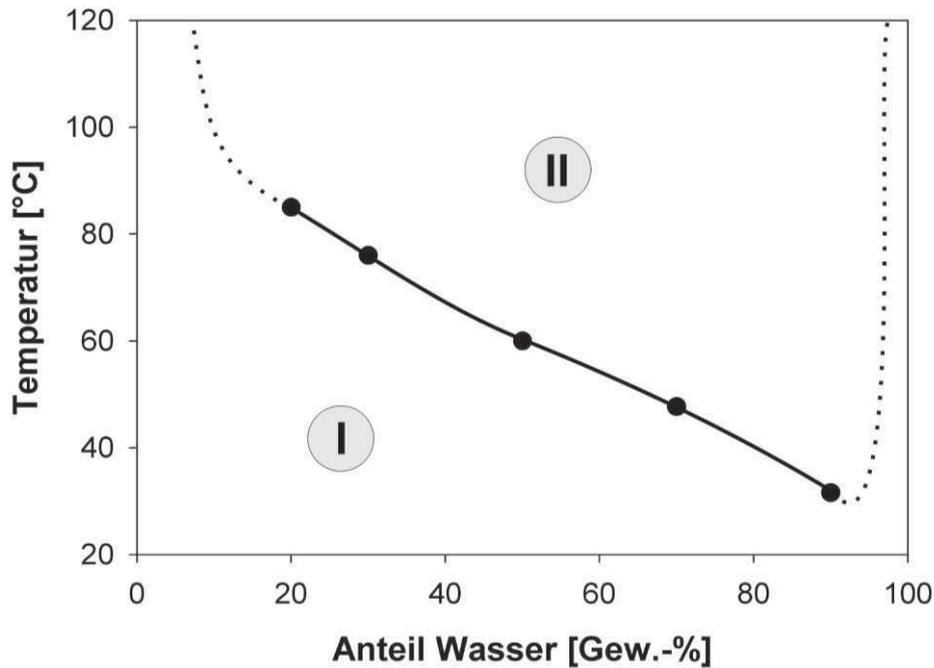


Abb. 8.04: Phasenverhalten des binären Stoffsystems Dehydol 04[®] / Wasser in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration und der Temperatur

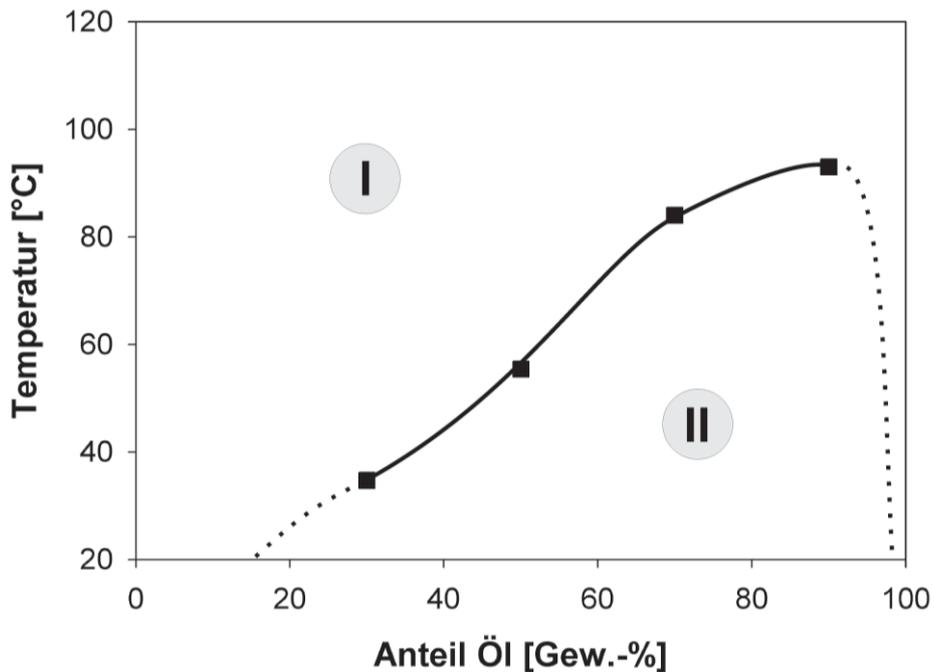


Abb. 8.05: Phasenverhalten des pseudo-binären Stoffsystems Dehydol 04[®] / Mineralöl BP 400N[®] in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration und der Temperatur

Beide Binärsysteme weisen geschlossene Mischungslücken auf. Die untere kritische Entmischungstemperatur in wässriger Tensidlösung ist zu hohen Wasserkonzentrationen verschoben, die obere kritische Entmischungstemperatur von FAEO-Tensiden in Gegenwart von Öl hingegen zu hohen Ölkonzentrationen. Dabei entsprechen die durchgezogenen Linien der Verbindung der Messpunkte, die schraffierten Linien den theoretischen qualitativen Binodalverläufen außerhalb des optisch erfassbaren Messbereichs.

Abbildung 8.04 gibt das Phasenverhalten einer wässrigen Tensidlösung wieder, das stellvertretend für die in dieser Arbeit verwendeten Fettalkoholethoxylate (FAEO) steht. Eine obere, geschlossene Mischungslücke mit unterer kritischer Temperatur konnte festgestellt werden.

Im Temperaturbereich unterhalb der kritischen unteren Entmischungstemperatur ist Dehydrol 04[®] vollständig mit Wasser mischbar. Der Einphasenbereich wird mit steigender Temperatur von der Binodalen eines Zweiphasengebietes begrenzt, die im Schnittpunkt mit horizontal verlaufenden Konnoden die Zusammensetzungen der koexistierenden wasserreichen und tensidreichen Phasen in Abhängigkeit der Temperatur beschreibt. In den beiden Randbereichen kann eine Mindestlöslichkeit ähnlich einer unendlichen Verdünnung vermutet werden. Die Messwerte bestätigen das theoretisch beschriebene Verhalten, dass bei höheren Temperaturen die Nachbarschaft eines Solutemoleküls (beispielsweise eines FAEO - Tensids) für ein Wassermolekül zunehmend an Attraktivität einbüßt. In diesem Zusammenhang kann eine abnehmende Tensidhydrophilie konstatiert werden.

Wahrscheinlich kann das Auftreten der oberen Mischungslücke in der wässrigen Tensidlösung aus einer Bilanz zweier Kräfte erklärt werden. Zum einen liegt eine anziehende Van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Mizellen in wässriger Lösung vor, zum anderen verursacht die Hydratation der Mizellen über die polaren Ethoxyketten eine gegenseitige Abstossung der Mizellen. Angenommen, dass bei tieferen Temperaturen vermutlich die abstoßenden Hydratationseffekte überwiegen, so ist die stabile, homogene, mizellare Lösung verständlich. Wenn es in Folge von Temperatursteigerungen zu einer Abnahme des Hydratationsgrades kommt, überwiegen vermutlich die Van der Waals-Wechselwirkungen. Daraus würde sich eine mögliche Erklärung der zweiphasigen Ausscheidung einer konzentrierten mizellaren Lösung ableiten lassen. Weiter lässt sich schlussfolgern, dass offenbar im Bereich der unteren kritischen Entmischungstemperatur eine Balance zwischen diesen beiden Effekten besteht.

Die Mindesttemperatur zur Zweiphasenbildung sinkt mit zunehmendem Wasseranteil. Pro Tensidmolekül ist eine höhere Anzahl Wassermoleküle gebunden. Mit zunehmendem Durchmesser der Hydrathülle werden die zwischenmolekularen Kräfte schwächer. Energieeintrag in dieses System führt daher früher zur Abspaltung von Hydratwasser und der Bildung einer Exzess-Wasserphase.

Die Versuche in Gegenwart von Öl zeigen ein umgekehrtes Löslichkeitsverhalten. Das unter Raumtemperaturbedingungen in zwei koexistierenden Phasen vorliegende Stoffsystem kann durch Temperaturerhöhung in Einphasigkeit gebracht werden. Für die Steigerung der gegenseitigen Löslichkeit ist bei gegebenem Öl eindeutig und ausschließlich das temperaturabhängige Tensidverhalten verantwortlich.

Offenbar büßt demnach das Tensid durch die Temperatursteigerung an Hydrophilie ein und wird lipophiler. Daraus kann gefolgert werden, dass sich die mit Ethoxyeinheiten (EO) modifizierten grenzflächenaktiven Fettalkohole (FAEO) gezielt und reversibel in ihren Eigenschaften beeinflussen lassen. Die hydrophilic-lipophilic-balance (HLB) ist für diese Tensidklasse demnach temperaturabhängig. Für Dehydrol 04[®] besteht bei Raumtemperatur mit einem HLB-Wert von 12 eine gute Wasserlöslichkeit. Mit Steigerung der Temperatur verlieren die hydrophilen Molekülanteile zunehmend an Bedeutung, der HLB-Wert nimmt ab.

Damit bedingt das Tensid bei steigender Temperatur eine Umkehr im gebildeten Emulsionstyp. Die Phase der besseren Tensidlöslichkeit bildet die umgebende Matrixphase, unter Raumtemperaturbedingung also die Wasserphase (Ö/W-Emulsionstyp). Der Tensidfilm krümmt sich mit dem Bestreben minimaler Biegeenergie um die Phase, mit der die amphiphile Substanz eine höhere Grenzflächenspannung aufweist. Diese Tenside durchlaufen bei der Phaseninversionstemperatur PIT gemäß Kapitel 2.2.6 einen Zustand, der ihnen weder eine bevorzugte Wasser- bzw. Öllöslichkeit verleiht, noch einen bevorzugt stabilisierten Emulsionstyp vorgibt. Bei der PIT wird somit eine Ausgewogenheit zwischen Öl- und Wasserlöslichkeit bzw. Hydrophilie und Lipophilie erreicht.

Bei weiterer Steigerung der Temperatur findet eine zunehmende Entkopplung des Tensids aus der netzwerkartigen Hydrathülle statt und die Tensidgeometrie weist der lipophilen Kohlen-

wasserstoffkette einen höheren Platzanteil zu. Abbildung 8.06 fasst diesen Sachverhalt in schematischer Darstellung der Tensidgeometrie zusammen.

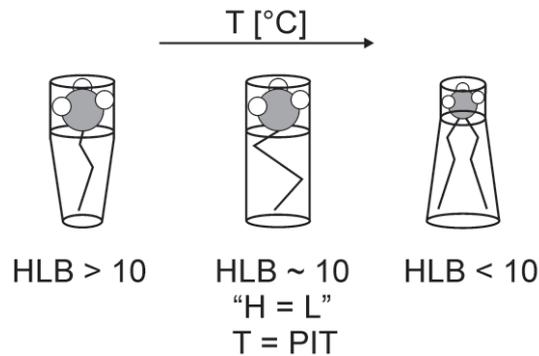


Abb. 8.06: Temperaturbedingte Abnahme der Hydrophilie des polaren Tensidkopfes

Wird während der Temperatursteigerung mechanische Energie in das Öl/Wasser-Gemisch eingebracht, so ändert sich der Emulsionstyp von einem Ö/W- in einen W/Ö-Typ. Einzig die Temperatursteigerung führt bei, durch diesen Tensidtyp stabilisierten, Dispersionen zu einer Tensidgeometrie, die die erforderliche Tensidfilmkrümmung um die disperse Ölphase immer schlechter einnehmen kann. Die Folge ist eine Destabilisierung der Emulsion. Offenbar stehen effektive, hydrathüllenbedingte Tensidgeometrien und die Dispensionsstabilität in engem Zusammenhang. Demnach müsste die größte Stabilität dann erzielbar sein, wenn die Aneinanderreihung vieler Tenside exakt die Krümmung der dispersen Grenzphase beschreibt. Im Umkehrschluss bedeutet das für das entwickelte Spaltverfahren, die Geometrie der grenzflächenaktiven Substanz möglichst „unpassend“ zur Grenzfläche zu beeinflussen.

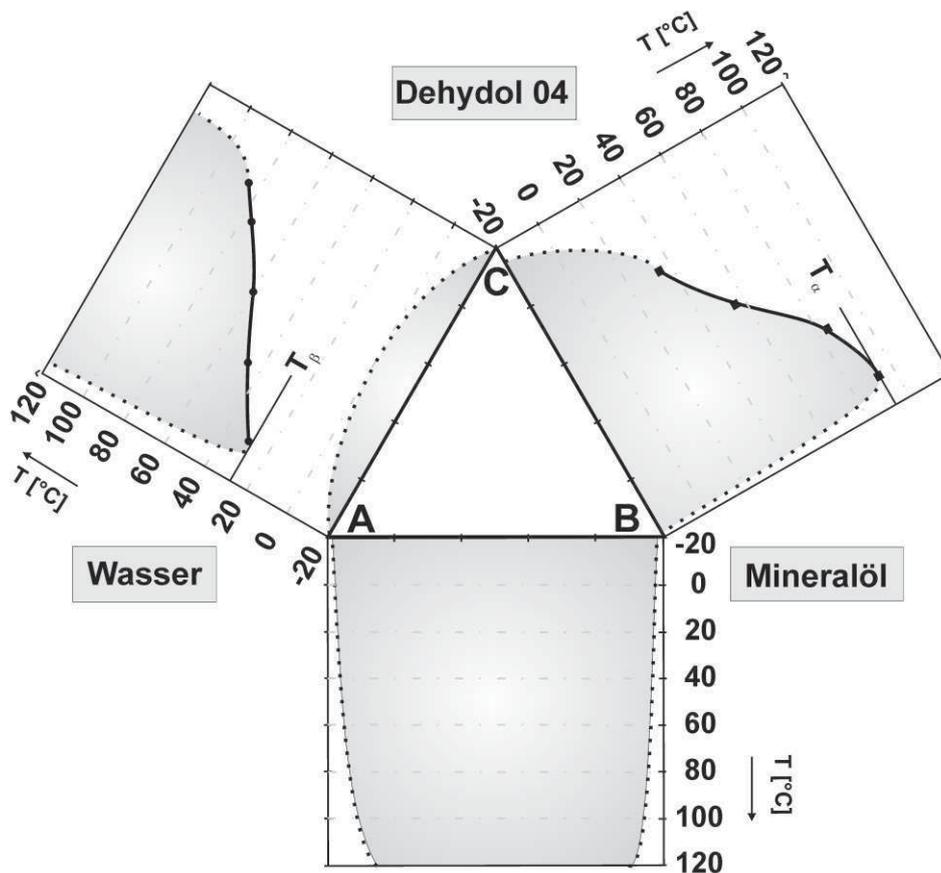


Abb. 8.07: Aufgeklapptes schematisches Phasenprisma des Systems Wasser / Mineralöl / Dehydol 04[®] (FAEO)

In Abbildung 8.07 sind die Phasenverhalten aller drei Pseudo-Binärstoffsysteme als Rahmen des Gibbs'schen Phasenprismas in aufgeklapptem Zustand dargestellt. Dabei wird auf der Dreiecksseite AB die gegenseitige Löslichkeit des Binärsystems Öl / Wasser aufgetragen, das Wasser-/ Tensidsystem findet sich auf der Dreiecksseite AC. Die obere Mischungslücke beruht auf Messwerten dieser Arbeit, die untere auf der Vermutung, dass Temperaturen unterhalb von 0°C zur Entmischung des Tensids aus der gefrorenen wässrigen Phase führen. Mit dem auf der Strecke BC aufgetragenen Mineralöl / Tensid - Phasenverhalten wird der Prismarahmen vervollständigt.

Die Temperaturempfindlichkeit des Ternärstoffsystems überwiegt bei weitem dem systemdestabilisierenden Einfluss des Druckes. Die Abhängigkeit der Phaseninversionstemperatur vom Druck erfolgt im Anschluss an die Betrachtung der Temperature Auswirkungen auf das komplexe disperse Gesamtsystem.

Die drei pseudo-binären Systeme Wasser-Tensid, Öl-Tensid und Wasser-Öl werden mit einem Gibbs'schen Dreiecksdiagramm zu einem ternären Gemischverhalten kombiniert, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck. Als Ordinate des Phasenprismas wird der einflussreichere Parameter Temperatur gewählt. Übereinander angeordnete ternäre Phasendiagramme zeigen die Änderungen im temperaturabhängigen Phasenverhalten des Stoffsystems auf.

Alle drei binären Systeme besitzen aus thermodynamischen Gründen eine untere Mischungslücke. In der Regel liegt die „Upper critical temperature (UCT)“ der Lücke des Systems „Öl-Wasser“ weit über $T = 100^\circ\text{C}$.

Die Position der kritischen Temperaturen T_α (Öl-Tensid) und T_β (Wasser-Tensid) sind stoffsystemspezifisch und variieren in Abhängigkeit vom Tensid und von der Hydrophobie des Öls. Für das Pseudo-Binärsystem Öl/Tensid lässt sich aus den Entmischungsversuchen des Kapitels 7.2.2 folgendes schlussfolgern: Je größer die Differenz zwischen der Hydrophilie des Tensids und der Hydrophobie des Öls, desto höher liegt die UCT T_α . Je stärker somit das Tensid eine konvexe Grenzflächenkrümmung mit nach außen gerichteten hydrophilen Kopfgruppen aufweist, umso mehr Energie muss aufgewendet werden, um dem Tensid einen lipophilen Charakter zu verleihen. Somit erfolgt beim Dehydol 04[®] (FAEO, HLB = 12) im Vergleich zum Dehydol LS3 DEO-N[®] (FAEO, HLB = 9) die Umkehrung der Grenzflächenkrümmung auf einem höheren Temperaturniveau. Hinzu kommt, dass mit zunehmender Hydrophobie des Öls (z.B. aromatische anstatt paraffinische Öle) das Tensid durch zunehmende Temperatursteigerung weiter in den Bereich kleinerer HLB-Werte verschoben werden muss, um in jedem Mischungsverhältnis vollständig mit dem Öl mischbar zu sein.

Die UCT der unteren Mischungslücke des Stoffsystems Wasser-Tensid liegt offenbar um oder unter $T = 0^\circ\text{C}$. Jedoch weist dieses Binärssystem eine zweite, obere Mischungslücke auf, deren untere kritische Temperatur (LCT) T_β die obere Grenze der einphasig vorliegenden wässrigen Tensidlösung darstellt. Die chemische Natur des Tensids, insbesondere dessen Verhältnis lipophiler und hydrophiler Tensidmolekülanteile, bestimmt die Temperatur T_β . Diese kann dabei umso höher vermutet werden, je hydrophiler die grenzflächenaktive Substanz ist. Mit zunehmendem HLB-Wert des Tensids muss die verbesserte Wasserlöslichkeit durch weitere Temperatursteigerung zu abnehmenden HLB-Werten, also zunehmender Bedeutung der lipophilen Molekülanteile verschoben werden.

Daraus lässt sich folgern, dass die UCT T_α und die LCT T_β umso mehr zu höheren Temperaturen verschoben sind, je hydrophiler das Tensid ist. Das bedeutet weiter, dass bei vorgegebener Ölkomponente durch die Wahl eines FAEO-Tensids eine Beeinflussung der beiden Entmischungstemperaturen T_α bzw. T_β nicht unabhängig von der jeweils anderen kritischen Systemtemperatur erfolgen kann. Offenbar verschiebt sich der für die Destabilisierung und Spaltung disperser Systeme bedeutsame Bereich zwischen abnehmender Wasser- und zunehmender Öllöslichkeit parallel und gleichsinnig, dabei mit zunehmender Tensidhydrophilie zu höheren Temperaturen.

In Tabelle 8.02 sind die Abhängigkeiten beider kritischen Entmischungstemperaturen T_α und T_β von den Öl- und Tenseideigenschaften zusammengefasst.

Substanzen		Änderung		Einfluss auf:	
				T_α	T_β
Tensid	FAEO-Struktur: CiEj	i ↑	hydrophoberes Tensid	↓	↓
		j ↑	hydrophileres Tensid	↑	↑
Öl	Kohlenwasserstoffkettenlänge: k	k ↑	hydrophoberes Öl	↑	-
	Hydrophobie des Öls	↑	hydrophoberes Öl	↑	-

Tab. 8.02: Beeinflussung der UCT T_α und der LCT T_β durch die Variation des Öls und des Tensids

Bei vorgegebenem Öl können durch die Wahl des FAEO-Tensids beide Entmischungstemperaturen gleichsinnig und gleichzeitig beeinflusst werden. Ein hydrophoberes Tensid senkt beide Temperaturen ab, ein hydrophilerer Vertreter dieser Tensidklasse führt hingegen erst bei höheren Temperaturen zur Zweiphasigkeit wässriger Tensidlösungen und einphasigen Öl-Tensidmischungen. Diese Abhängigkeit beweist sich an den Löslichkeitsversuchen der FAEO-Tenside unterschiedlicher HLB-Werte in Wasser und Öl gemäß Kapitel 7.2.

Ist hingegen das Tensid vorgegeben, so lässt sich durch die Wahl des Öls nur noch Einfluss auf T_α ausüben und somit nur auf den Beginn der vollständigen Mischbarkeit von Öl und Tensid. Eine Steigerung von T_α ist entweder durch die Verwendung eines längerkettigeren Paraffins oder eines Öls mit hydrophoberen Eigenschaften (Aromaten, Olefine) erreichbar.

Es wird sich zeigen, dass beide Entmischungstemperaturen sowie deren Abstand zueinander ausschlaggebend sind zur Bestimmung der Mindesttemperatur einer erfolgreichen Emulsionspaltung.

Mit den Phasenverhalten der drei Pseudo-Binärsysteme ist der Rahmen des Phasenprismas bekannt und kann um die Gibbs'schen Ternär-Dreiecksdiagramme in Abhängigkeit der Temperatur ergänzt werden. Das ist qualitativ in Abbildung 8.08 durchgeführt. Dabei wurde das Ternärstoffphasenverhalten aus den beiden unteren Mischungslücken (Öl-Tensid, Öl-Wasser), der oberen der Dreiecksseite (Wasser-Tensid) sowie den Spaltversuchen an den Test-Modellemulsionen aus Kapitel 6.3 erarbeitet.

Das Phasenverhalten bei $T = 25^\circ\text{C}$ zeichnet sich durch zwei Mischungslücken zwischen Wasser und Mineralöl sowie Mineralöl und Tensid aus. Dem gegenüber steht eine wässrige Tensidlösung, eine vollständige Mischbarkeit von Tensid im Wasser. In einem überwiegenden Zusammensetzungsbereich der drei Emulsionskomponenten liegt ein zweiphasiges System vor, dessen Zusammensetzungen sich aus dem qualitativ skizzierten Verlauf der Konnoden ergeben. Im Zweiphasengebiet steht eine nahezu reine, ölfreiche Exzessphase mit einem Wasser-Tensidgemisch im Gleichgewicht. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit des Tensids werden unter Raumtemperaturbedingungen favorisiert Ö/W-Dispersionen stabilisiert. Wird bei steigender Temperatur die LCT T_β überschritten, weist das Phasenprisma in allen drei Binärstoffsystemen eine Zweiphasigkeit auf.

Wird die Temperatur auf $T = T_u$ gesteigert, so geht aus den drei sich berührenden binären eine ternäre Mischungslücke (Dreiphasengebiet) hervor, die sich ins Phasenprisma erstreckt. Die Konnoden der von der Dreiecksseite A-B ausgehenden Mischungslücke verlaufen vermutlich leicht geneigt zu B hin, stehen somit näherungsweise senkrecht zu den etwa parallel zur A-C Seite angeordneten Konnoden der wässrigen Tensidlösung.

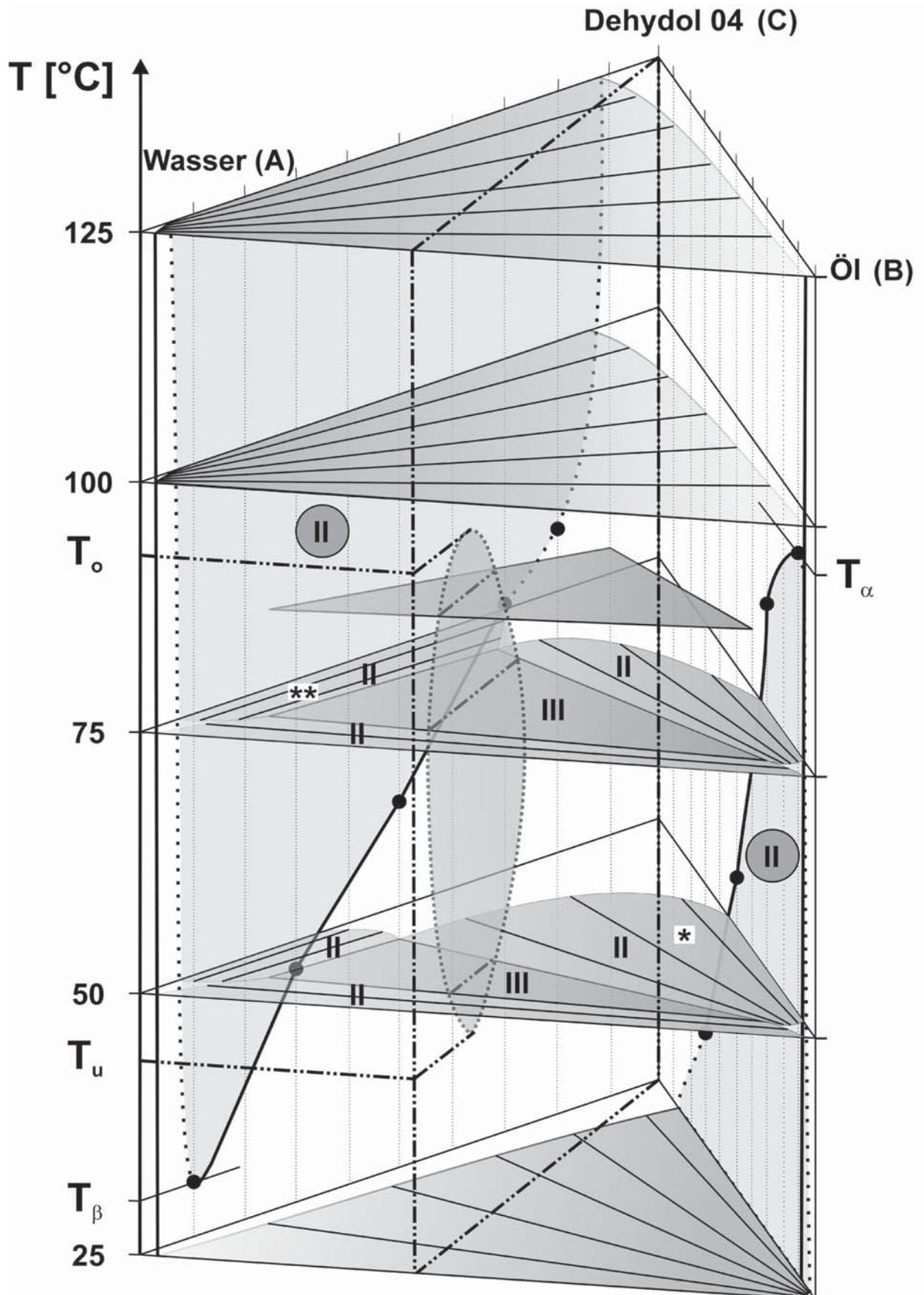


Abb. 8.08: Phasenprisma des pseudo-ternären Stoffsystems Mineralöl / Wasser / Dehydrol 04[®] (FAEO) mit Variation der Temperatur

Gemische innerhalb dieses Dreiphasengebietes zerfallen in drei Phasen vorgegebener Konzentration entsprechend der Dreiecksspitzen. Somit steht je eine Öl- und eine Wasserphase mit einer tensidreichen Emulsionsphase im Gleichgewicht. Die Dreiecksseiten der ternären Mischungslücke müssen aus thermodynamischen Gründen jeweils an ein aufgespanntes Zweiphasengebiet grenzen. In den Dreieckszwickeln des Gibbs'schen Phasendreiecks liegen Einphasengebiete vor, die jeweils in den Eckpunkten des Dreiphasengebietes entspringen.

Mit zunehmender Temperatur wird die Mischungslücke zwischen Öl und Tensid schmaler, während sich die der Seite (Wasser-Tensid) verbreitert. Solange das Gibbs'sche Phasendreieck von drei sich berührenden Binärstoffsystemen auf den Dreiecksseiten umgeben wird, tritt ein Dreiphasengebiet auf. In der schematischen Skizze der Abbildung 8.08 spannt sich somit zwischen T_o und T_u ein Dreiphasenkörper auf, angedeutet durch die eingezeichnete Ellipse.

Die mit steigender Temperatur verbesserte gegenseitige Löslichkeit von Tensid und Öl führt zu einer schrumpfenden Mischungslücke zwischen den beiden Komponenten, die sich bei der UCT T_α von der Dreiecksseite ablöst. Oberhalb von T_α weisen nur noch zwei Binärstoffsysteme eine Mischungslücke auf. Nicht vollständig in jedem Verhältnis homogen miteinander mischbar sind die beiden Stoffsysteme „Öl-Wasser“ und „Wasser-Tensid“. Hingegen gehen durch die gesteigerte Löslichkeit Mineralöl und das Niotensid Dehydol 04® in eine vollständige Mischbarkeit über.

Die Konnoden in den nur von zwei binären Mischungslücken begrenzten Ternär-Phasendreiecken mit durchgehender binärer Mischungslücke unterhalb von T_β bzw. oberhalb von T_α verlaufen nahezu senkrecht zueinander. Somit steht eine tensid- und wasserreiche Lösung bei niedrigen Temperaturen mit einer Exzess-Ölphase, bei Temperaturen oberhalb des Dreiphasengebietes ein öl- und tensidreiches Gemisch mit einer Exzess-Wasserphase im Gleichgewicht.

Die sich mit steigender Temperatur ergebende Änderung der Tensidverteilung aus der Wasser- in die Ölphase geschieht nicht kontinuierlich, sondern über eine dritte tensidreiche Phase. Dieses Phasenverhalten führt zur Bildung des in Abbildung 8.08 dargestellten Dreiphasenkörpers. In Abbildung 8.09 ist ein vertikaler Schnitt durch das Phasenprisma gezeigt. Das Wasser/Öl-Verhältnis α ist dabei konstant.

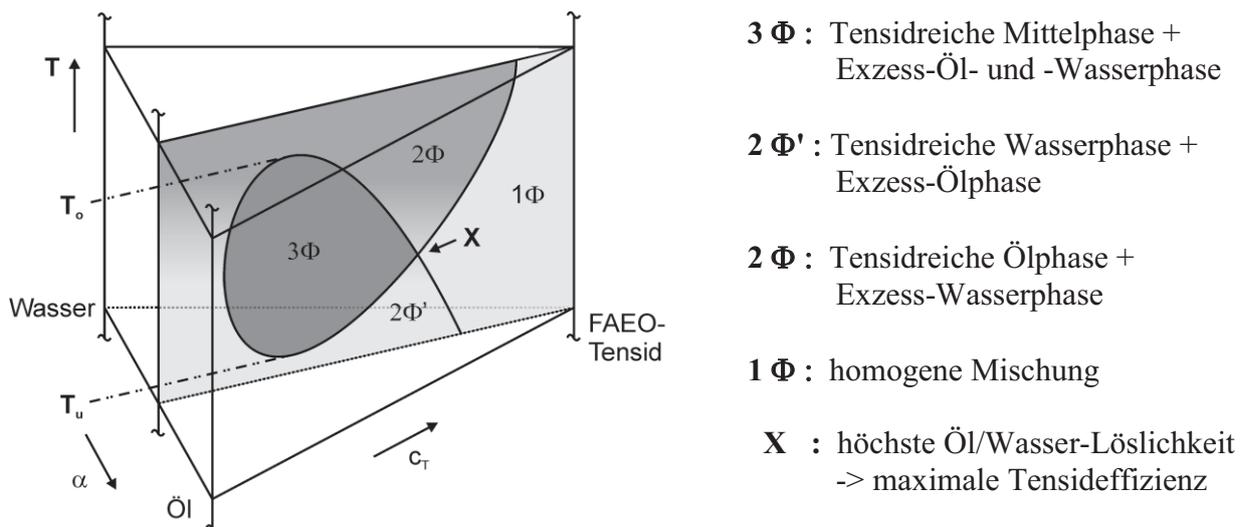


Abb. 8.09: Vertikaler Schnitt durch das Phasendiagramm 8.08 des ternären Stoffsystems bei konstantem Öl-/Wasser - Verhältnis α

Der Querschnitt zeigt das Profil der zentralen Mischungslücke zwischen T_u und T_o . Dieser Dreiphasenkörper (3Φ) wird von Zweiphasengebieten umschlossen. Darin ändert die tem-

peraturabhängige Löslichkeit des Tensids dessen Aufenthaltsort. Bei niedrigen Temperaturen liegt eine verstärkte Wasserlöslichkeit ($2\Phi'$) vor, während des Durchschreitens des Dreiphasenkörpers findet die Einlösung in die Ölphase (2Φ) statt. Im Bereich der hohen Tensidkonzentrationen schließt sich an das Dreiphasengebiet ein Bereich (1Φ) an, in dem Öl, Wasser und Tensid vollständig miteinander mischbar sind. Der mit „X“ markierte Punkt zeigt die maximale Tensideffizienz an, die zu einer höchsten wechselseitigen Öl/Wasser-Löslichkeit führt. Darüber hinaus liefert diese Zusammensetzung „X“ einen Hinweis auf die minimal notwendige Tensidmenge, die erforderlich ist, um eine einphasige, homogene Mischung aus Öl und Wasser zu erhalten.

Mit steigender Temperatur verschiebt sich die ternäre Mischungslücke systematisch, einhergehend mit einer zunehmenden Tensidlöslichkeit in Öl und einer abnehmenden Löslichkeit im Wasser. Dabei nähert sich die Konzentration der wasserreichen Phase zunehmend höheren Wasserkonzentrationen an, die öltreiche Phase hingegen erhält zunehmend Anteile der anderen Komponenten. Interessanterweise wandert demnach die Zusammensetzung der tensidreichen Phase im Uhrzeigersinn von der wasserreichen A- zur öltreichen B-Dreiecksspitze. In Abbildung 8.10 ist dieser Sachverhalt schematisch skizziert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die Dreiphasengebiete ins Diagramm eingetragen.

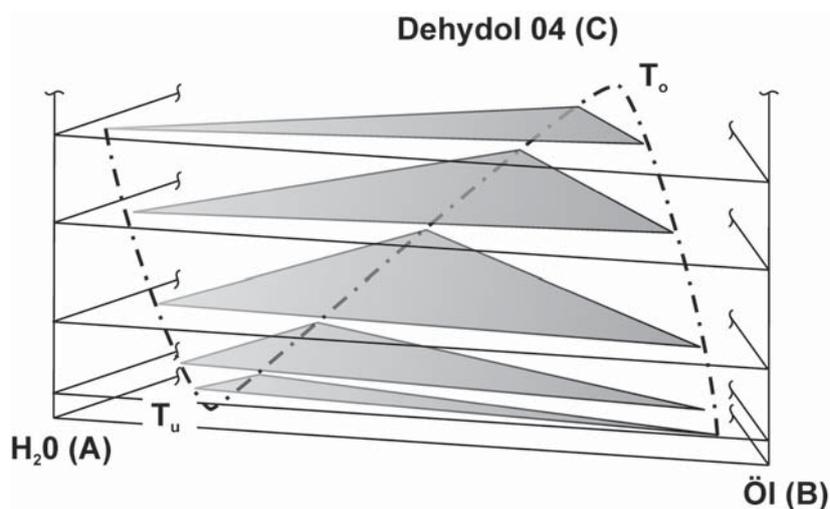


Abb. 8.10: Schematische Änderung der Zusammensetzungen des Dreiphasengebietes in Abhängigkeit der Temperatur anhand der Mischungslücken-Kontur

Bei der Temperatur T_u spannt sich mit der Entmischung einer tensidreichen Phase aus der tensidreichen Wasserphase das Dreiphasengebiet auf. Dieses endet nach Umlaufen der tensidreichen dritten Phase im Uhrzeigersinn durch die Vereinigung der tensid- und öltreichen Phasen. Die Tensidphase verhält sich demnach wie ein Transporter, der die amphiphile Substanz aus der wasserreichen in die öltreiche Phase befördert. In Abbildung 8.11 ist der Phasenwechsel des Tensids aus dem Wasser ins Öl im Temperaturbereich des Dreiphasengebietes ($T_u - T_o$) an der Formänderung des Dreiphasengebietes dargestellt.

Die verstärkte Tensidlöslichkeit in der Wasserphase bei niedrigen Temperaturen, in beiden Phasen im Dreiphasenkörper sowie der lipophilere Tensidcharakter bei höheren Temperaturen finden sich auch in der Abbildung 8.11 wieder.

Ab der Temperatur T_u spannt sich ein Dreiphasengebiet auf, dass sich bei T_o wieder auf ein Zweiphasengebiet reduziert. Dabei läuft die Zusammensetzung der tensidreichen Phase im Uhrzeigersinn um die Mischungslücke herum. Dargestellt sind für zwei verschiedene Zusammensetzungen Z_1 und Z_2 die entsprechenden Dreiphasengebiete und die miteinander im Gleichgewicht befindlichen Systemphasen. Ausserdem enthalten ist die effektive, hydrathüllenbedingte Tensidgeometrie mit der abgeleiteten Grenzschnittkrümmung.

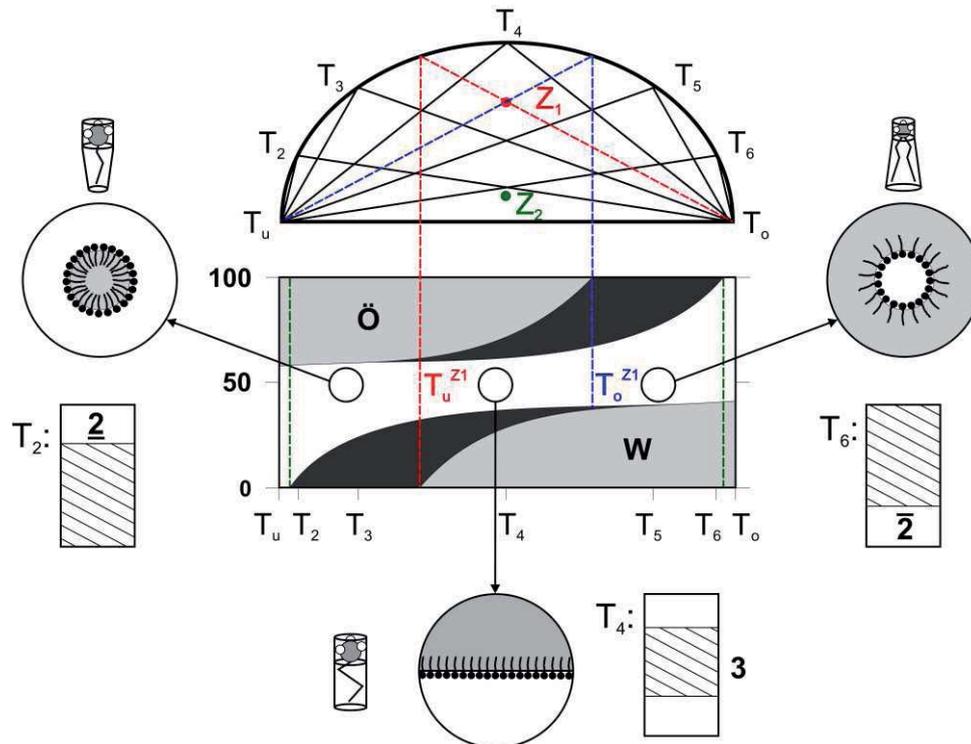


Abb. 8.11: Ausbildung zusammensetzungs- und temperaturabhängiger Dreiphasengebiete

An der beispielhaften Zusammensetzung Z_1 wird der Vorgang des Tensidtransports und der Dreiphasenbildung näher betrachtet. Die Temperaturen in der Abbildung steigen von T_u bis T_o kontinuierlich an. Bei T_2 liegt also bereits ein Dreiphasengebiet vor, die Zusammensetzung des Gemisches befindet sich jedoch ausserhalb der ternären, aber in der angrenzenden binären Mischungslücke. Entsprechend Abbildung 8.08 (*) steht eine ölreiche mit einer tensidreichen, wässrigen Phase ($\underline{2}$) im Gleichgewicht. Die Zahl gibt demnach die Anzahl der vorliegenden Phasen an, die Position des Strichs die Phase der verstärkten Tensidlöslichkeit.

Die grauen Flächen der mittleren Abbildung zeigen das Phasenverhalten des Gemisches in Abhängigkeit der Temperatur an. Bis T_3 besteht eine Zweiphasigkeit. Zwischen T_3 und T_4 wandert die rot markierte Dreiecksseite B-C der ternären Mischungslücke über den Zusammensetzungspunkt Z_1 hinüber. Genau auf diesem Temperaturniveau zerfällt das Gemisch der spezifischen Zusammensetzung Z_1 in die Dreiphasigkeit, eingetragen in der mittleren Graphik mit $T_u^{Z_1}$. Hier bildet sich eine dritte, wässrige Phase mit der höchsten Dichte aus. Das Tensid hat bereits soweit an Hydrophilie der Kopfgruppe eingeübt, dass keine bevorzugte Grenzflächenfilmkrümmung mehr eingenommen wird. Eine mittlere, vermutlich milchige Phase steht mit einer oberen Exzess-Öl- und einer unteren Exzess-Wasserphase im Gleichgewicht.

Die Dreiphasigkeit wird bei Temperatursteigerung solange aufrechterhalten, bis auch die blau markierte Dreiecksseite A-C über den Punkt Z_1 hinwegzieht ($T_o^{Z_1}$). Die Lipophilie des Tensids überwiegt nun, der Packungsparameter des Tensids nimmt Werte $p > 1$ ein und forciert die Bildung einer W/Ö-Dispersion. Unter der Bedingung $T > T_o^{Z_1}$ befindet sich das Stoffsystem wieder in Zweiphasigkeit, jedoch steht jetzt gemäß $\bar{2}$ eine tensidreiche Ölphase mit einer unteren wässrigen Phase im Gleichgewicht. In Abbildung 8.08 ist das maßgebliche Zweiphasengebiet einschließlich der theoretischen Konnodenverläufe mit (**) gekennzeichnet.

Es wird deutlich, dass nicht nur die Eigenschaften der Emulsionskomponenten (Tensidhydrophilie, Ölhydrophobie) sondern auch die Emulsionszusammensetzung maßgebend sind für die Lage und Ausdehnung des Dreiphasengebietes mit deren Begrenzungen T_u^Z und T_o^Z . Zur Veranschaulichung wurde eine zweite willkürlich gewählte Zusammensetzung Z_2 in Abbildung

8.11 eingezeichnet. Das zugehörige Phasenverhalten setzt sich in mittlerer Graphik aus den schwarzen Flächen, einschließlich der grauen Flächeninhalte der Z_1 , zusammen. Das Dreiphasengebiet wird bereits bei niedrigeren Temperaturen erreicht und erst bei vergleichsweise höheren Temperaturen wieder verlassen (grün-gestrichelte Begrenzungslinien). Je näher demnach die Zusammensetzung innerhalb des Dreiphasengebietes an der Dreiecksseite A-B liegt, desto breiter ist der Temperaturbereich einer Systemaufspaltung in drei Phasen. Die verwendeten Emulsionskomponenten Öl (Hydrophobie) und Tensid (Hydrophilie) geben somit durch T_u und T_o die Lage des Dreiphasenkörpers im Prisma vor. Die Ausdehnung des Dreiphasengebietes wird durch die Anteile dieser Komponenten am Gesamtsystem bestimmt.

Das Temperaturintervall T_o-T_u , in dem sich bei der FAEO-Tensidgruppe das Dreiphasengebiet ausbildet, lässt sich auch aus den Untersuchungen der Grenzflächenspannung in den Teilsystemen Öl-Tensid bzw. Wasser-Tensid ermitteln bzw. abschätzen. Nähert man sich beispielsweise durch Temperaturabsenkung dem Temperaturminimum, bei dem gerade noch Dreiphasigkeit gegeben ist, so wird die Grenzflächenspannung zwischen der tensidreichen mittleren und der wasserreichen unteren Phase gemäß Kapitel 4.2.2 stets abnehmen um im Übergang zur Zweiphasigkeit null zu werden. Die Reduzierung der Phasenanzahl am Temperaturmaximum T_o geht mit einer verschwindenden Grenzflächenspannung zwischen der mittleren tensidreichen und der Exzess-Ölphase einher. In Kapitel 8.5 werden die Grenzflächenspannungen der Teilsysteme und die Messungen dieser Arbeit diskutiert.

Der bedeutende Einfluss der Temperatur auf das Löslichkeitsverhalten der Tenside und die Ausbildung des Dreiphasenkörpers ist bereits diskutiert worden. Sowohl die Spaltversuche an den technischen Emulsionen als auch an den Test-Modellemulsionen zeigen, dass zur erfolgreichen Spaltung eine Mindesttemperatur einzuhalten ist und die Gegenwart flüssigen oder überkritischen Propans erforderlich ist. Somit existiert auch ein erforderlicher temperaturabhängiger Mindestdruck. Der Verfahrensdruck ist also an die öl- und tensidspezifische Mindesttemperatur gekoppelt. Es stellt sich die Frage, ob auch umgekehrt eine Abhängigkeit der erforderlichen Temperatur vom Druck besteht. Nachfolgend wird deshalb der Druckeinfluss auf das Phasenverhalten wässriger Tensidlösungen diskutiert. In Abbildung 8.12 ist die druckinduzierte Phasenseparierung einer wässrigen Tensidlösung am Emulgator C_4E_1 , beispielhaft für die in dieser Arbeit eingesetzten FAEO-Tenside, dargestellt.

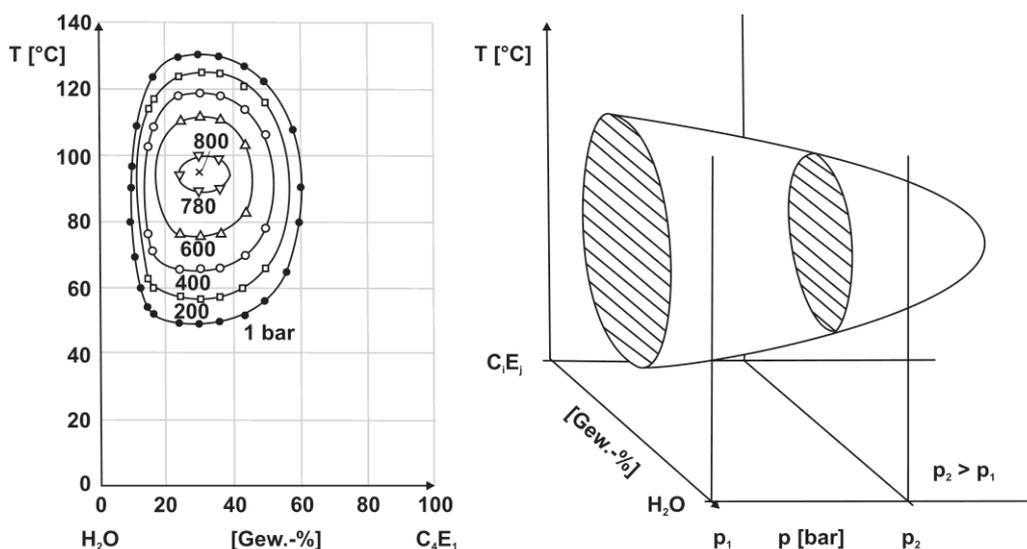


Abb. 8.12: Mischungslücke des binären Systems H₂O-C₄E₁ in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck (rechts: seitliche Schnittansicht) [Schn 1963]

Die oberen Mischungslücken der wässrigen Tensidlösung sind in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck aufgetragen. Die unteren kritischen Entmischungstemperaturen LCT T_{β} bleiben nahezu druckunabhängig zu hohen Wasserkonzentrationen verschoben. Mit stei-

gendem Druck geht eine Zunahme von T_{β} einher. Für dieses Binärstoffsystem kann oberhalb von 800 bar sogar eine vollständige Mischbarkeit festgestellt werden. Gemäß Tabelle 8.02 hat demnach eine Drucksteigerung einen ähnlichen Effekt wie die Verwendung eines hydrophilen Tensids. Für eine Emulsionsspaltung erhöht sich damit die erforderliche Spalttemperatur. Damit besteht auch eine umgekehrte Kopplung der erforderlichen Spalttemperatur vom vorgegebenen Verfahrensdruck. Jedoch ist für das in dieser Arbeit untersuchte Spaltverfahren keine Überschreitung des kritischen Propandrucks von $p_{\text{krit}} = 42,48$ bar erforderlich. Eine druckbedingte Beeinflussung der LCT T_{β} und damit der erforderlichen Spalttemperatur ist somit gering und kann vernachlässigt werden. Neben dem mechanischen Druckeffekt durch zudosiertes Propan ist der Einfluss seiner Löslichkeit in Wasser auf das Phasenverhalten Wasser-Tensid zu prüfen. Aufgrund der geringen gegenseitigen Löslichkeit von Wasser und Propan scheint das jedoch eher unwahrscheinlich und damit vernachlässigbar.

Die Messergebnisse der Spaltversuche an den Modell-Testemulsionen zeigen, dass das temperaturabhängige Löslichkeitsverhalten der Tenside sowie die temperaturabhängige effektive, hydrathüllenbedingte Tensidgeometrie wesentliche Voraussetzungen für eine erfolgreiche Emulsionsspaltung darstellen. Entsprechend Abbildung 7.20 kann mit steigender Temperatur die Abnahme der Tensidlöslichkeit im Wasser nur für diejenigen Tenside beobachtet werden, deren Gegenwart eine Separierung in eine Öl- und Wasserphase zulassen. Gegensätzliches gilt für die Temperaturabhängigkeit der Tensidlöslichkeit im Öl. Nur die Tenside spaltbarer Emulsionen sind mit zunehmender Temperatur aufgrund der abnehmenden Hydrophilie besser öllöslich. Von allen in dieser Arbeit untersuchten Emulgatoren erfüllen nur die FAEO-Tenside diese Kriterien. Mit FAEO stabilisierte Emulsionen sind vollständig und mit hoher Trenkinetik spaltbar. Dazu muss sich die Verfahrenstemperatur oberhalb der tensid- und ölspezifischen minimalen Grenztemperatur befinden und die Emulsionsspaltung in Gegenwart flüssigen oder überkritischen Propans durchgeführt werden.

Mit APG und NLES stabilisierte Emulsionen sind mit dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren in Gegenwart verdichteten Propans nicht spaltbar. Im Folgenden werden, vergleichend mit den Tensiden (FAEO) spaltbarer Emulsionen, Besonderheiten in den Grenzflächeneigenschaften und im Phasenverhalten erarbeitet. In den Kapiteln 7.2.1.4 und 7.2.2.3 konnte bewiesen werden, dass für diese Tenside keine Temperaturabhängigkeit in den gegenseitigen Löslichkeiten mit den Emulsionshauptkomponenten Wasser und Öl bestehen. Die Hydrophilie ($HLB = 14$) bleibt im untersuchten Temperaturbereich bis 120°C bestehen.

Zum Phasenverhalten der APG sind nur wenige Untersuchungen in der Literatur zu finden. In Abbildung 8.13 sind Ergebnisse zum Phasenverhalten eines kurzkettigen n -Octyl- β -D-glucosids (C_8G_1) in Wasser nach [Nils 1996] und [Saky 1994] zusammengefasst.

Bei niedrigen Temperaturen werden in Abhängigkeit des Tensidgehalts eine hexagonale, eine kubische und eine lamellare Phase durchlaufen. Diese Strukturbildungen basieren auf den in Kapitel 2.2.3 vorgestellten Aggregationsverhalten und Selbstorganisationsformen von Tensiden in wässrigen Lösungen. Bis zur CMC liegen die Tenside gelöst im Wasser vor. Aus Energie- und Entropiegründen beginnen dann die Organisationsformen der Mizelle. Bei weiterer Konzentrationssteigerung werden aus den Mizellen Agglomerate gebildet, so wie in Abbildung 8.13 rechts schematisch gezeigt. Aus der Diskenmizelle gehen lamellare Mesophasen hervor, hexagonale Mesophasen setzen sich aus Stäbchenmizellen zusammen. Kugelmizellen formieren sich zu kubischen Tensidagglomeraten. Interessant ist die bis zu einer 60%-igen Tensidkonzentration vorliegende temperaturunabhängige vollständige Mischbarkeit wässriger APG-Gemische. Bei Temperaturen oberhalb $T = 60^{\circ}\text{C}$ gehen sogar die Mesophasen wieder in eine homogene Lösung mit Wasser. Erst oberhalb einer etwa 80%-igen Tensidkonzentration in Wasser organisiert sich die Lösung unabhängig eines Temperatureinflusses in eine lamellare Anordnung.

Die Tensidkonzentrationen in üblichen Emulsionssystemen liegen unter 10 Gew.-%. Übereinstimmend mit den empirischen Befunden dieser Arbeit wird bis zu dieser Konzentration keine Zweiphasigkeit in den wässrigen Tensidgemischen entdeckt.

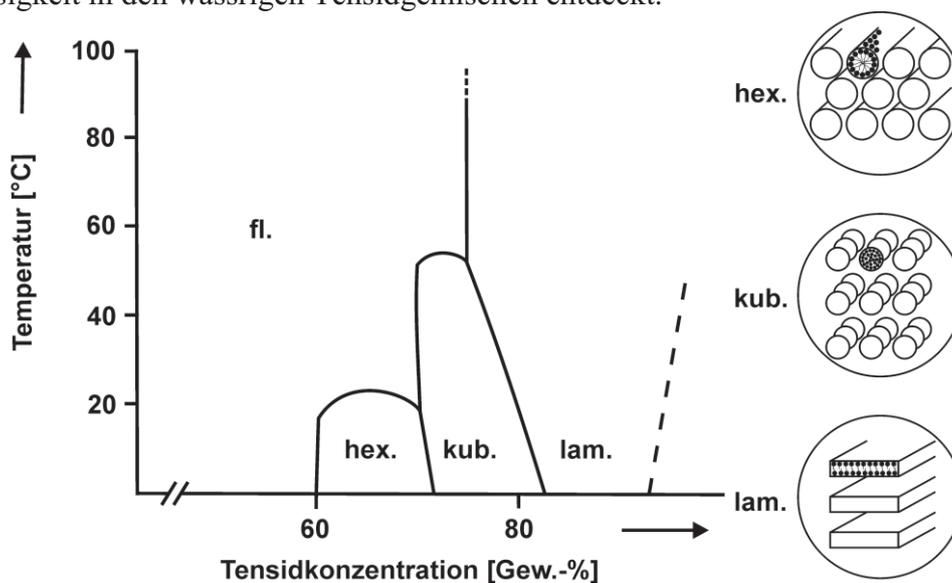


Abb. 8.13: Phasendiagramm von n-Octyl-β-D-glucosid (C_8G_1) in Wasser bei Variation der Temperatur und der Tensidkonzentration

Die gute Tensidlöslichkeit im Wasser und die vergleichsweise geringe Anreicherung in der lipophilen Phase behalten beide Tenside (APG, NLES) temperaturunabhängig bei. Das Phasenprisma dieser Tensidklasse müsste sich im Unterschied zu Abbildung 8.08 durch zwei durchgehende Mischungslücken der Pseudo-Binärsysteme Wasser / Mineralöl und Tensid / Mineralöl auszeichnen. Hingegen wird vermutlich im gesamten Temperaturbereich des Prismas, mit vernachlässigt auftretenden Mesophasen, eine vollständige Mischbarkeit zwischen Wasser und Tensid vorliegen. Im Phasenverhalten dieser ternären Gemische tritt kein Dreiphasengebiet und kein temperaturabhängiger Phasenwechsel des Tensids aus der Wasser- in die Ölphase auf. Eine Änderung der effektiven, hydrathüllenbedingten Tensidgeometrie als Funktion der Temperatur zeichnet sich nicht ab. Die im Vergleich zu den FAEO-Tensiden geringen Löslichkeiten im Propan (NLES: Kapitel 7.1.3.3; APG: Kapitel 7.1.3.4) weisen darauf eindeutig hin. Damit fehlen diesen dispersen Systemen die Voraussetzungen zur Spaltung mit verdichteten Gasen.

Es kommt also im pseudo-ternären Phasenverhalten aus Wasser / Öl / Tensid immer dann zur Ausbildung eines Dreiphasenkörpers, wenn ein generell temperaturabhängiges Phasenverhalten vorliegt. Desweiteren muss sich das Tensid bei niedrigen Temperaturen durch eine gute Löslichkeit in Wasser und durch eine mit steigender Temperatur zunehmenden Konzentration in der Ölphase ausweisen. Dieses Phasenverhalten zeigen alle verwendeten FAEO-Tenside, in Abhängigkeit ihrer Hydrophilie jedoch in unterschiedlichen Temperaturbereichen.

Um auch mit APG oder NLES stabilisierte Disperssysteme durch die Zugabe verdichteten Propans spalten zu können ist die Induzierung eines temperaturabhängigen Phasenverhaltens im Wasser/Tensid- System sowie eine Löslichkeitsvermittlung im Binärstoffsystem Öl/Tensid erforderlich.

Die geringe Tensidlöslichkeit in Öl deutet auf eine hohe UCT T_α hin. Bei den Alkoholen ist bekannt, dass sich ihr Verteilungsgleichgewicht zwischen Wasser und Öl mit zunehmender Kettenlänge zugunsten der Ölphase verschiebt. Erste Vorversuche zur Spaltung solcher Systeme in Gegenwart von Propan zeigen, dass in Gegenwart eines länger-kettigen Alkohols (verwendet wurde Oktanol) sich die Löslichkeit des Tensids im Öl steigern lässt. Gemäß Tabelle 8.03 müsste das zu einer Abnahme der UCT T_α führen. Die Funktion der zusätzlichen

Komponente entspricht also der Verwendung eines kürzerkettigen Öls gemäß Tabelle 8.02. Dadurch wird das Tensid indirekt hydrophober und die Mischungslücke Öl/Tensid sollte sich bei niedrigeren Temperaturen schliessen. Längerkettiger Alkohol erfüllt somit eine Funktion als Löslichkeitsvermittler. Erste Vorversuche lassen vermuten, dass sich in Gegenwart des längerkettigen Alkohols eine Mischungslücke im Binärstoffsystem Wasser / Tensid induzieren lässt. Durch die Zugabe einer vierten Komponente lassen sich also Voraussetzungen zur Bildung eines Dreiphasenkörpers schaffen und machen auch APG- und NLES- stabilisierte Emulsionssysteme phasenseparierbar in Gegenwart verdichteter Gase. Das temperaturinduzierte Löslichkeitsverhalten (FAEO) kann also eventuell durch ein substanzinduziertes Löslichkeitsverhalten in der Weise substituiert werden, dass ein den ethoxylierten Systemen ähnliches Phasenverhalten (2-3-2) auch solche Emulsionssysteme spaltbar macht. Die HLB-Balance der APG- und NLES- stabilisierten Systeme kann demnach vermutlich über den Alkoholgehalt kontrolliert werden.

Substanzen		Änderung	Einfluss auf:	
			T_{α}	T_{β}
Zugabe einer 4. Komponente:				
Alkohol	kurzkettig (wasserlöslich)	gesteigerte Löslichkeit Tensid in Wasser	↑	↑
	längerkettig (öllöslich)	gesteigerte Löslichkeit Tensid in Öl	↓	↓
Salz	lyotrop	sinkende Löslichkeit Tensid in Wasser	↓	↓

Tab. 8.03: Beeinflussung der UCT T_{α} und der LCT T_{β} durch die Zugabe von Alkoholen

Durch die Zugabe wasserlöslicher, kurzkettiger Alkohole kann vermutlich die Tensidlöslichkeit im Wasser gesteigert werden, resultierend in gesteigerten UCT T_{α} und auch LCT T_{β} . Somit könnten beispielsweise Emulsionen temperaturstabiler gegen ungewollte Entmischung beeinflusst werden. Bei der Zugabe kleiner Elektrolytmengen zu APG-Tensiden haben [Fuku 1993] und [Schi 1962] bei kürzerkettigen Alkylpolyglucosiden Trübungsphänomene beobachtet, also Hinweise auf den Beginn einer Phasenseparierung festgestellt. Dieser Elektrolyteffekt senkt vermutlich die Tensidlöslichkeit in Wasser. Damit wären auch APG- und NLES-stabilisierte Systeme durch die Zugabe von verdichtetem Propan phasenseparierbar.

Mit diesen Erkenntnissen lassen sich Stabilitätseigenschaften von Emulsionen gezielt beeinflussen. Mit FAEO stabilisierte Emulsionen sind grundsätzlich spaltbar, die Gegenwart von APG oder NLES hingegen verhindern das. Mit einer geeigneten Auswahl von Tensiden kann die Stabilität disperser Systeme unter bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen gewährleistet bleiben. Durch die Beeinflussbarkeit der UCT T_{α} (Tensid- und Ölauswahl) und der LCT T_{β} (Tensidauswahl) können disperse Systeme unter vorhersagbaren und beeinflussbaren Temperatur- und Druckparametern destabilisiert und phasensepariert werden. Somit kann durch die geeignete Wahl der Tenside bereits bei der Emulsionsherstellung deren Recycling und Aufarbeitung erleichtert werden.

Das abgeleitete Phasenverhalten ternärer Stoffsysteme aus Wasser, Öl und Tensiden temperaturabhängiger Löslichkeiten bietet weitere Anwendungsmöglichkeiten. Beispielsweise ist die Durchführung chemischer Reaktionen in heterogenen, fluiden, dreiphasigen Mischungen auf Basis veränderbarer Reaktionsumgebung und temperaturinduzierter Stoffübergänge denkbar. Die Nutzung der Dreiphasigkeit für Stoffübergänge begründet sich in der gegenseitigen größten Löslichkeit der drei Emulsionskomponenten sowie der niedrigen Grenzflächenspannungen beim Durchschreiten des Dreiphasenkörpers. Die chemischen Reaktionsprodukte könnten direkt in eine disperse Phase „verkapselt“ werden (Aufheizen: in eine W/Ö-Emulsion, Abkühlen: in eine Ö/W-Emulsion).

8.3 Spaltung von Lebensmittelemulsionen

Die Spaltung von natürlichen Emulsionen zur Gewinnung von Speiseölen und -fetten ist ernährungsphysiologisch sinnvoll. Milchfett gehört zu den leicht verdaulichen Fetten. In diesem Unterkapitel werden die Spaltungsversuche an Milch und Milchprodukten (Schlagsahne und Butter) des Kapitels 6.2 diskutiert. Tabelle 8.04 weist die komponentenspezifische Verwertung der Milchinhaltstoffe für die Nahrungsmittelindustrie aus. Der für Lebensmittel eingesetzte Milchfettanteil liegt bei über 90%.

Inhaltsstoffe der Milch	~ Anfall in der EU 2005	Verwertung für Lebensmittel
Milchfett	4 Mio. t	> 90 %
Milcheiweiss	3 Mio. t	~ 50 %
Milchzucker	5 Mio. t	< 25 %

Tab. 8.04: Verwertung der Milchinhaltstoffe für Lebensmittel in der EU 2005 [Fois 2005]

Im Vergleich zu den im vorangegangenen Unterkapitel diskutierten Systemen handelt es sich zwar ebenfalls um dispergierte Stoffsysteme, jedoch sind die grenzflächenaktiven Substanzen von Lebensmittelemulsionen rein biologischer Natur. Diese natürlichen Emulgatoren weisen entsprechend der Kapitel 2.6.2 und 2.6.3 durch die hauptsächliche Proteinstruktur differenzierte Eigenschaften gegenüber den niedermolekularen, technischen Tensiden (FAEO, APG, NLES) auf. Die auf der Grenzfläche adsorbierten, proteinogenen Emulgatoren führen zu einer charakteristischen heterogenen Umhüllung der feindispersierten Fettfraktion.

Die komplexen, hydrophoben Hauptfraktionen Casein- und Molkenproteine stellen das fettropfenumgebende, grenzflächenaktive Hüllmaterial dar, wobei die Caseinkonzentration etwa dem vierfachen Molkenproteinanteil entspricht. Während Caseine aggregiert in einer kolloid-dispersen Verteilung vorliegen, kommen Molkenproteine in Lebensmittelemulsionen molekulardispers vor. Die Ergebnisse der Spaltversuche an Milch und Milchprodukten werden insbesondere in Bezug auf die Grenzflächenstruktur natürlicher Emulsionssysteme diskutiert. Dabei stehen die Einflüsse der temperaturabhängigen Adsorptions-, Desorptions- und Vernetzungsneigung der Emulgatoren auf die Spaltbarkeit dieser natürlichen Dispersionen im Vordergrund.

In Kapitel 2.6.3 ist die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität von Fetttropfchengrenzflächen in der Milch anhand des Indikators „extrahierbarer Freifettanteil“ beurteilt worden. Stellt die Milchfettextraktion keine Funktion der Zeit dar und entspricht die Extraktmenge nicht der Gesamtmenge an enthaltenem Fett, so weist das auf eine lösungsmittel- und fettundurchlässige Tropfengrenzfläche hin. Steigt hingegen die Extraktmenge mit der Extraktionszeit an, so wird zusätzlich zum freien Fettgehalt lipophile Substanz aus dem tensid- und proteinbesetzten Fetttropfen gelöst.

An der Modellsubstanz Rohrahm wurde nach [Fink 1986-b] festgestellt, dass die Extraktion des Milchfettes mit Petrolether zeitunabhängig ist. Der chemische Aufbau von Petrolether ist Propan sehr ähnlich. Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel scheinen nicht grenzflächen-gängig zu sein. Das Extrakt setzt sich deshalb nur aus dem Anteil an freiem, ungeschütztem Fett zusammen. Im Vergleich dazu entläßt die Tropfengrenzfläche zeitabhängig eine vielfache Menge an Fett aus dem Tropfen, wenn Diethylether als Lösungsmittel verwendet wird. Die extrahierte Fettmenge überwiegt dem mit Kohlenwasserstoffen erhaltenen lipophilen Extrakt ca. um den Faktor 15-30. Auch [Bert 1973] weist auf membranschädigenden und damit emulsionsdestabilisierenden Einfluss des Ethers hin. Die Membran scheint in Gegenwart von Diethylether permeabel zu werden.

Die Hitzebehandlung von Lebensmittelemulsionen dient der Abtötung von Mikroorganismen, ändert aber auch die funktionellen Eigenschaften der grenzflächenaktiven Eiweiße. Somit beeinflusst auch die für das Spaltverfahren erforderliche Temperatur durch Denaturierung die

Adsorption und Grenzflächenaktivität von Proteinen. Die thermische Belastung der Emulsion führt ebenso zu intermolekularen Aggregationsprozessen der makromolekularen, proteinogenen Emulgatoren. Auch ändert mechanischer Stress, z.B. Homogenisation, die ursprüngliche, native Grenzflächenbelegung. [Wals 1982] stellte nach dem Homogenisierungsprozess neben der Tropfenzerkleinerung durch die Beladung der Fettkugeln mit Caseinmizellen eine sekundäre Grenzflächenbelegung fest.

Diese Casein-Mizellen legen sich gemäß Abbildung 2.23 der Oberfläche der Fetttropfen an und gewährleisten durch nach aussen gerichtete hydrophile Ketten sterische Repulsion. Mit der Temperatursteigerung in natürlichen Emulsionen steigt der Anteil nichtmizellaren Caseins an der Tropfenoberfläche. Offenbar findet eine zunehmende molekulare Diffusion aus den Mizellen statt. Veränderte Tropfenhüllenzusammensetzungen und Reaktionen der Membranbestandteile untereinander führen manche Autoren im unteren Temperaturbereich ($T < 80^{\circ}\text{C}$) auf Proteindenaturierung zurück, offenbar determinieren Aggregationsprozesse im höheren Temperaturbereich ($T > 80^{\circ}\text{C}$) [Moha 1987, Sing 1995, Lee 2002, Ye 2004].

Makromolekulare, proteinogene Emulgatoren neigen durch intermolekulare Interaktionen sowie kovalente Sulfidbrücken zur Bildung von viskoelastischen Filmen in der Grenzfläche, die sich in höherer Stabilität von Grenzflächenfilmen äußern. In Arbeiten von [Kins 1989] und [Damo 1997] konnten Einflüsse dieser Grenzflächenstruktur auf die Dispersionsstabilität und die Gaspermeabilität durch die Fetttropfenhülle festgestellt werden.

Zur Spaltung von natürlichen Emulsionssystemen mit verdichteten Gasen ist insbesondere die thermische oder mechanische Beeinflussung der Proteinstrukturen, der Grenzflächenbelegung und dessen Adsorptionsverhalten von Interesse, um die disperse Fettphase durch Propanzugabe extraktiv in eine kontinuierliche Ölsplaltphase zu überführen.

Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchung von Fettkugelmembranen beim Erhitzen in Abhängigkeit unterschiedlicher Milieubedingungen sind in Abbildung 2.25 in Kapitel 2.6.3 graphisch dargestellt. Die Zugabe von Salz oder Säuren (pH-Werte < 7) führen bei steigender Temperatur zu einer instabileren Tropfengrenzfläche. Aufgrund der negativen elektrischen Ladung und der Hydratation verfügen die Casein - Mizellen über eine erhebliche thermische und mechanische Stabilität. Daraus lässt sich auch die Destabilisierung durch Ansäuerung erklären. Durch Zugabe von Salzen oder Alkoholen kann eine Fällung der Casein-Mizellen erzielt werden. Der extrahierbare Fettgehalt in basischer Umgebung blieb hingegen im untersuchten Temperaturbereich konstant. Das Spaltverfahren dieser Arbeit zeichnet sich jedoch durch den Verzicht an Chemikalieneinsatz aus. Somit interessiert insbesondere der Temperatureinfluss auf die Permeabilität der Fetttropfenhülle.

Für den in dieser Arbeit verwendeten unvorbehandelten verdünnten Rohrahm in Form von Vollmilch konnte nach Abbildung 2.25 festgestellt werden, dass die Extraktausbeute nur durch Temperatursteigerung auf 140°C gerade 10% der vorhandenen Fettmenge beträgt. Der Fetttropfenmembran kann somit eine erhebliche Festigkeit und Temperaturresistenz zugewiesen werden. Die Hitzestabilität der Membran wird wesentlich von der Stabilität des membranangelagerten Caseins beeinflusst. Milieuverschiebungen zu niedrigen pH-Werten schwächen demnach die Hitzestabilität des Caseins.

Gründe für die Stabilität der homogenisierten Vollmilch sind in der sekundären Anlagerung der Caseine zu sehen, die maßgeblich die Permeabilität der Tropfenhülle bestimmen und erst ab Temperaturen $>130^{\circ}\text{C}$ anfangen zu koagulieren. Caseine verursachen durch die grenzflächennahe Lage die Ausbildung einer Hydrathülle in wässriger Lösung und sind verantwortlich für die Stabilität der Dispersphase gegen Koagulation. Nach [Klos 1981] besteht für die hydrophobe Bindung zwischen Fett und Casein bei 60°C die größte Bindungsenergie.

Höhere Wärmebelastungen resultieren also in einer geschwächten Wechselwirkung zwischen lipophiler Tropfensubstanz und Tensid-Schutzhülle. Gerade die Ausbildung einer sekundären Tropfenhülle mit Aufnahme von Caseinen und weiteren Molkenproteinen verleiht der Milch die thermische Resistenz.

Die Caseine zeigen einen nahezu temperaturunabhängigen Grenzflächenadsorptionscharakter und weisen keine temperaturbedingte Denaturierung auf. Im Gegensatz zu den Serumproteinen ist natives Casein aufgrund der unkomplizierten Tertiärstruktur beachtlich hitzestabil und nicht hitzeagulierbar.

Molkenproteine hingegen sind thermisch denaturierbar. Auf Molkenproteine ausgeübter thermischer Stress führt zu Denaturierungserscheinungen in Form geänderter Protein-Tertiärstrukturen durch Auffaltungen und Aggregation [Dupo 1965]. Diese erwirken in Abhängigkeit vom Temperaturniveau stabilisierende Wirkung. Nach [Germ 1994] werden dabei reaktive Gruppen freigelegt, die Hydrophobizität erhöht und die Schaumbildung gefördert. Durch die Auffaltungs- und Aggregationsreaktionen erhöht sich nach [Hinr 2000] die Wasserbindung der Molkenproteine. Die Temperatursteigerung hat somit kaum Einfluss auf die Grenzflächenkonzentration der Caseine, erhöht aber durch die temperaturempfindliche Proteinanordnung die Schaumbildungsneigung des Systems und bedingt ungünstigere Emulsionspaltungschancen.

Der Einfluss der Temperatur auf proteinstabilisierte Emulsionen unterscheidet sich somit von den in Kapitel 8.2 beschriebenen technischen Emulsionen mit synthetischen Tensiden.

Die Spaltversuche pasteurisierter, homogenisierter Vollmilch in Gegenwart verdichteten Propans zeigen im untersuchten Druck- (1-290 bar) und Temperaturbereich (25-80°C) keine Auftrennung in koexistierende hydrophile und lipophile Spaltphasen. Vielmehr stellte sich bei der Zugabe verdichteten Propans zur Vollmilch eine stabile homogene Schaumphase ein. Die Dispersion von Gasen in Lebensmitteln ist aus vielen Anwendungen bekannt. So zählen Bier, Sekt, Eiscreme, Schlagsahne, Sprühsahne und Kaffeespezialitäten wie Latte Macchiato zu bekannten Beispielen aufgeschäumter Lebensmittelemlusionen. Einige Forscher haben die protein- bzw. fettstabilisierten Schaumstrukturen elektronenmikroskopisch untersucht [Stan 1996]. Eine Schaumbildung ist durch die in Milch vorhandenen Molkenproteine und Caseine möglich.

In Tabelle 8.05 sind die Hauptstrukturelemente der Milch quantitativ aufgelistet. Die potenziell durch die proteinogenen Emulgatoren belegbare Grenzfläche übersteigt die tatsächlich vorliegende Gesamttropfengrenzfläche um ein Vielfaches.

Struktur	Anteil [%]	Anzahl [l ⁻¹]	Durchmesser [nm]	Oberfläche [m ² /l Milch]
Fettkugeln	3,8	1013	100-10.000	70
Caseinmizellen	2,8	1017	10-300	4.000
Molkenproteine	0,6	1020	3-6	5.000
Lipoproteinpartikel	0,01	1017	10	10

Tab. 8.05: Hauptstrukturelemente der Milch [Beli 2001]

In stabilisiertem Schaum müssen grenzflächenaktive Substanzen an den Schaumlamellen als Abgrenzung Wasser / Fett / Luft adsorbiert sein [Ande 1988]. Nach [Prin 1987] geht damit die Bildung eines viskoelastischen Films um die Luftblase einher. In Kontakt zur wässrigen Matrixphase zeigt die im Gegensatz zur nativen Fetttropfenhülle überwiegend aus Casein bestehende Lamelle einen hydrophilen Charakter. Kommt die Membran allerdings in Kontakt mit einem hydrophoben Gas, in der Lebensmittelanwendung meist Luft, so werden calciumsensitive Bereiche freigelegt. Ist Calcium vorhanden, bildet sich in traubenförmiger Anordnung ein „Proteinschutzmantel“ um die Gasblasen. Dieser Vorgang müsste sich in Gegenwart

von Propan demnach verstärkt zeigen. Vernetzte Caseinmoleküle auf der Oberfläche wirken Koaleszenz und Destabilisierungen von Dispersionen entgegen. Die Struktur des entstehenden Grenzflächenfilms bestimmt also maßgeblich die Schaumstabilität. Caseine diffundieren aufgrund ihrer Größe vergleichsweise zügig zur Grenzfläche [Ade 1988, Ward 1997], senken demnach schnell schaubegünstig die Grenzflächenspannung ab, falten sich auf und bedecken in gestreckter Anordnung die Grenzfläche. [Krog 1990] berichtet auch ab einer bestimmten Proteinkonzentration über die Ausprägung von Multilayern, also mehrschichtigen Grenzflächenfilmen. Dabei entspricht diese Proteinbeladung der Grenzflächen aufgrund von Caseinmizellen der 3-5 fachen Menge im Vergleich zur einschichtigen Grenzflächenbeladung [Cour 1999]. Diese Hüllstruktur erscheint durch Auffaltungsprozesse und intermolekulare Interaktionen als dicht gepackt.

In Abbildung 8.14 wird zwischen zwei Theorien zur Klärung der nicht erfolgreichen Spaltung der Ö / W - Emulsion Vollmilch sowie der Bildung von Milchschaum in Gegenwart verdichteten Propan unterschieden. Beide Erklärungen resultieren in der ursächlichen Lamellenbildung des Schaums.

Im linken Bildteil wird von einer für Propan nicht permeablen Fetttropfenmembran ausgegangen. Ähnlich der oben genannten Lebensmittelschäume könnte es zur Anreicherung grenzflächenaktiver Protein- und Caseingebilde auf der Grenzfläche Propan / wässrige Matrixphase kommen. Die Fetttropfen adsorbieren ebenfalls an die Grenzfläche, bleiben aber emulgatorgekapselt. Die Adsorption von Fett an die Grenzfläche ist in Arbeiten von [Ade 1988] und [Pilh 1994] nachgewiesen. Freies Fett agiert, den Veröffentlichungen von [Hall 1981] und [Zayas 1997] zufolge, eher schaumzerstörend. Im linken Randbereich des Bildes 8.14 ist für die propanundurchlässige Fetttropfenmembran die theoretische Struktur einer milchigen Schaumlamelle dargestellt.

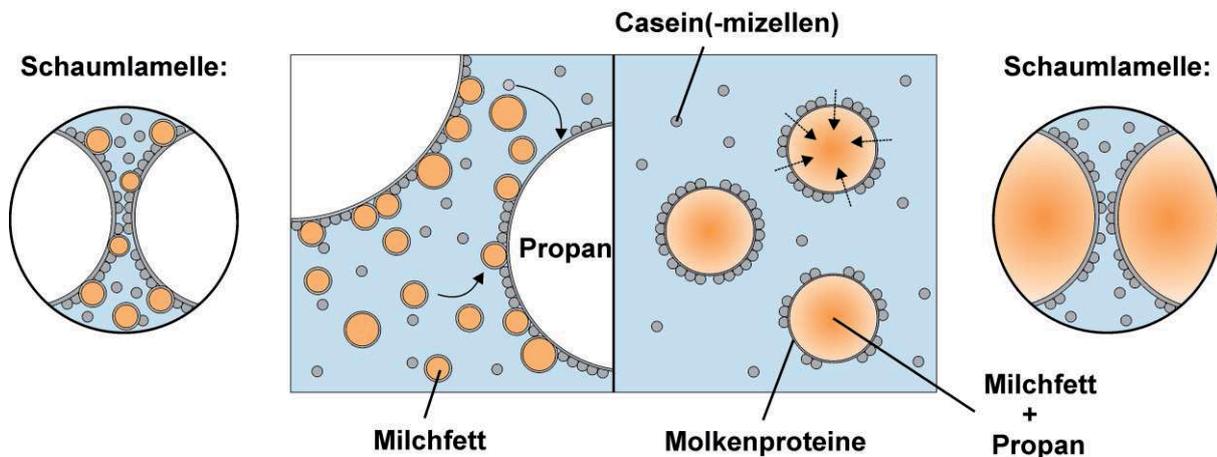


Abb. 8.14: Theoretische Mechanismen der Schaumlamellenbildung in Vollmilch in Gegenwart verdichteten Propan

Die zweite Möglichkeit der Propanwirkung in Milch ist im rechten Abbildungsteil schematisch skizziert. Demnach besteht für Propan die Möglichkeit der Grenzflächenpenetration. Gelöstes Propan im Milchfett verursacht zunehmende Tropfendurchmesser. Die Grenzflächenbelegung der propanhaltigen Fetttropfen bleibt dabei erhalten und verhindert Koaleszenzprozesse. Durch die Reduzierung der Grenzflächenspannung aufgrund eingelösten Propan besteht die Tendenz zur Ausbildung eines Schaumes, die wässrigen Lamellen sind gegenüber dem lipophilen Emulsionsanteil (Milchfett und Propan) durch die Emulgatoren abgegrenzt.

In der Literatur existieren sehr wenige Arbeiten zur Schaummikrostruktur milchiger disperser Systeme mit geringem Fettgehalt (3,5 % Fett). Schäume aus pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch sind in [Borc 2004] licht- und elektronenmikroskopisch untersucht.

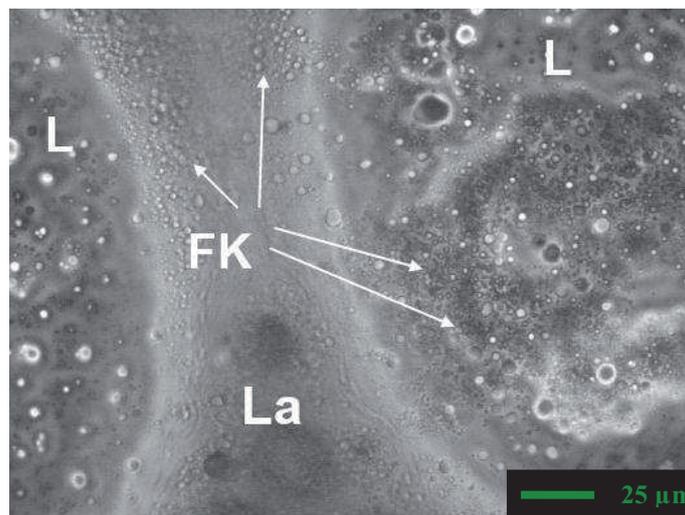


Abb. 8.15: Lichtmikroskopische Aufnahme einer zwischen Luftblasen ausgebildeten Lamelle eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch [Borc 2004]
 L = Luftblase; La = Lamelle; FK = Fettkugel

In der lichtmikroskopischen Abbildung 8.15 wird die Anreicherung der Fettkügelchen (FK) in der Lamelle (La) offensichtlich, grenzflächennah kann eine erhöhte Konzentration des Milchfettes festgestellt werden. Durch die begrenzte Auflösung der lichtmikroskopischen Untersuchungsmethode wurden zur detaillierteren Strukturbeschreibung der Grenzfläche elektronenmikroskopische Arbeiten durchgeführt.

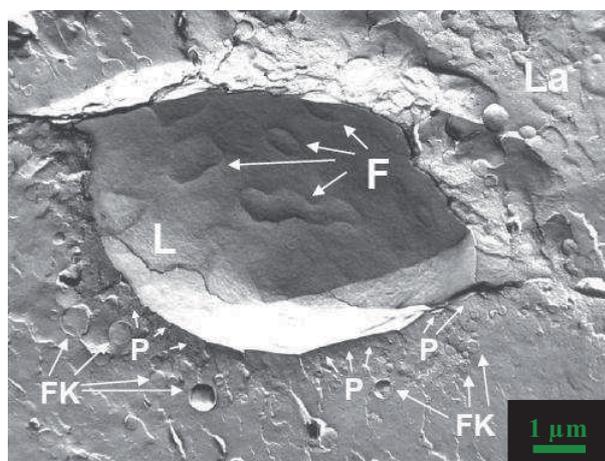
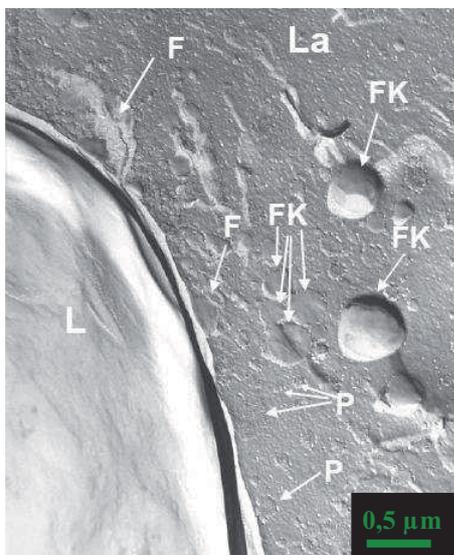


Abb. 8.16: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Grenzfläche Luftblase / Milch eines Schaums aus pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch (3,5 % Fett)
 links : Präparation direkt nach dem Aufschäumprozess
 rechts: Präparation nach 20 Min. Standzeit
 L = Luftblase; La = Lamelle; FK = Fettkugel; F = koalesziertes Fett; P = Protein (Caseinmizellen, Caseinmizellen, denaturiertes Molkenprotein [Borc 2004])

Die Abbildung 8.16 zeigt die Strukturen von Vollmilchschaum zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach dem Aufschäumen. Zeitabhängige strukturelle Unterschiede gehen aus den Untersuchungen nicht hervor. Die Anlagerung von Proteinen findet in Nähe der Grenzfläche statt währenddessen Fettkügelchen im Abstand zwischen 0,5 bis 1 μm von der Luft/Serum-Grenzfläche im Innern der Lamelle anzutreffen sind. Das Ausbreiten koaleszierten Fetts auf

der Luftblasenoberfläche ist als Anlagerung an die Grenzfläche in linker Aufnahme und als Oberflächenbelag im Längsschnitt einer Luftblase im rechten Bild erkennbar. Manche Fettkügelhüllen scheinen also während der Adsorption an die Grenzfläche aufzubrechen und ihr Inhalt spreitet über die mechanisch eingebrachten Luftblasen.

Propanzugabe zur Ö/W-Emulsion Schlagsahne und W/Ö-Emulsion Butter führen auf erhöhtem Temperaturniveau von $T = 80^{\circ}\text{C}$ bzw. 120°C zur Emulsionsspaltung. Bereits in den Herstellprozessen dieser Milchprodukte wird die Stabilität der nativen dispersen Fettphasen der Milch maßgeblich geschwächt und für das Extraktionsmittel Propan erreichbar gemacht.

In Abbildung 8.17 ist Sahne durch die Dispergierung mit Luft zu einem fettstabilisierten Schaum geschlagen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen aufgeschlagener Sahne sind bei unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Zu erkennen sind die Luftblasen und die Fettkügelchen, die sich sowohl an der Hülle der Gasblasen als auch in der kontinuierlichen Phase befinden. Die traubenförmige Zusammenlagerung der Fettkügelchen zu Agglomeraten findet auch in Sahne statt. Die Fettkugeldurchmesser erscheinen im Vergleich zu denen der Milch größer. Zusätzlich liegt in Sahne ein höherer Fettgehalt vor, der zu einer Zunahme des Durchmessers der Fettkugelagglomerate führt.

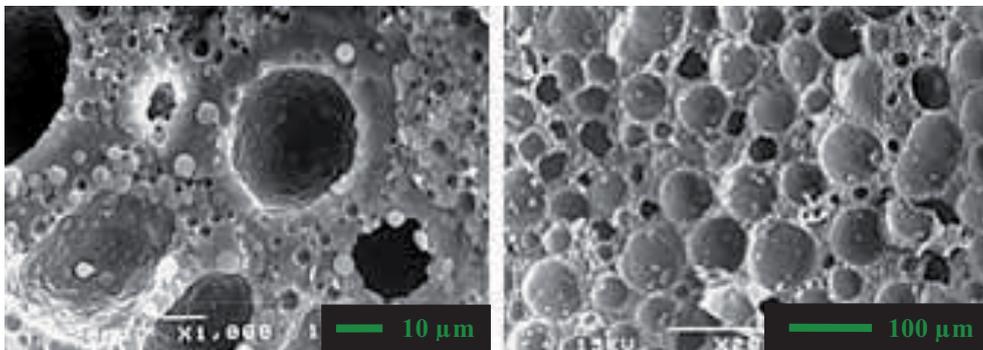


Abb. 8.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Struktur von mit Luft aufgeschlagener Sahne bei unterschiedlichen Vergrößerungen [Rohe 2004]
links: 1000 -fach; rechts: 200 -fach

Die Ö/W-Emulsion Rohrahm stellt einen an Fett aufkonzentrierten Milchbestandteil dar. Luftblasenoberflächen im Rahm beanspruchen Membransubstanz der Fettkugeln, die disperse Phase büßt demnach an stabilisierender grenzflächenaktiver Substanz ein. Bei Sahne kommt es infolge geschädigter Fettkugelmembranen zur Koaleszenz von Fetttropfen. Nach [Kess 1996] bilden sich unerwünschte Butterflocken und gelartige Aufrahmschichten. Es hat demnach bei der Herstellung eine irreversible Entmischung und Destabilisierung der Emulsion stattgefunden. Die größten Membrandestabilisierungen werden im Temperaturbereich zwischen $T = 95^{\circ}\text{C}$ und 135°C anhand des extrahierbaren Freifettgehalts festgestellt. Oberhalb dieses Temperaturintervalls überwiegen hitzeinduzierte Proteinpolymerisationen, die zu einer Vernetzung der Membran führen.

In der W/Ö-Emulsion Butter bildet die zu extrahierende lipophile Substanz die kontinuierliche Matrixphase und ist somit nicht durch eine Emulgatorhülle geschützt. Der 14-16 %ige Wasseranteil stellt neben Luftbläschen und festen Fettpartikeln die disperse Phase dar.

Die Schutzhülle aus Caseinen und Molkenproteinen wird durch die starke mechanische Beanspruchung des Rahms zerstört. Durch die Membranzerstörung kann das flüssige Butterfett austreten und zusammenfließen (Butterkörner).

Die wässrige Phase der W/Ö-Emulsion Butter reichert sich an der Membrankomponente Lipoprotein an und verringert dadurch deren Grenzflächenkonzentration. Zudem beschädigen Fettkristalle während der Butterung durch die mechanische Beanspruchung die Tropfenhülle

an manchen Stellen, so dass es zum Ausfließen flüssigen Fettes aus den Fettkügelchen kommt. Die Buttermilch beschreibt demnach das Brechen der Fettkügelchen sowie die Auftrennung in eine fettreiche Butterkornfraktion und wasserreiche Buttermilchfraktion. Die mechanische Membranzerstörung und die im Herstellprozess bei der Butterung bewirkte Emulsionstypumkehr macht Butter dem Spaltprozess zugänglich. Die bei den synthetischen FAEO-Tensiden zur Spaltung erforderliche Tensidcharakteristik des inversen Löslichkeitsverhaltens und der dadurch induzierten Emulsionstypumkehr einer Ö/W-Emulsion in eine W/Ö-Emulsion wird im Fall des nativen dispersen Systems Butter durch mechanische Einwirkung im Herstellprozess bedingt. Die grenzflächenaktiven Substanzen lagern sich an einer neuen, sekundären Phasengrenze an, jedoch in einer gegenüber der nativen Membranbelegung abweichenden Struktur und Konzentration. Die sekundäre Membranzusammensetzung bedingt eine geringere Membranstabilität aufgrund einer abnehmenden Konzentration an grenzflächenaktiver Substanz, da diese an Luftbläschen adsorbiert und im Wasser gelösten Zustand nicht mehr zur Stabilisierung der Grenzflächen zur Verfügung steht.

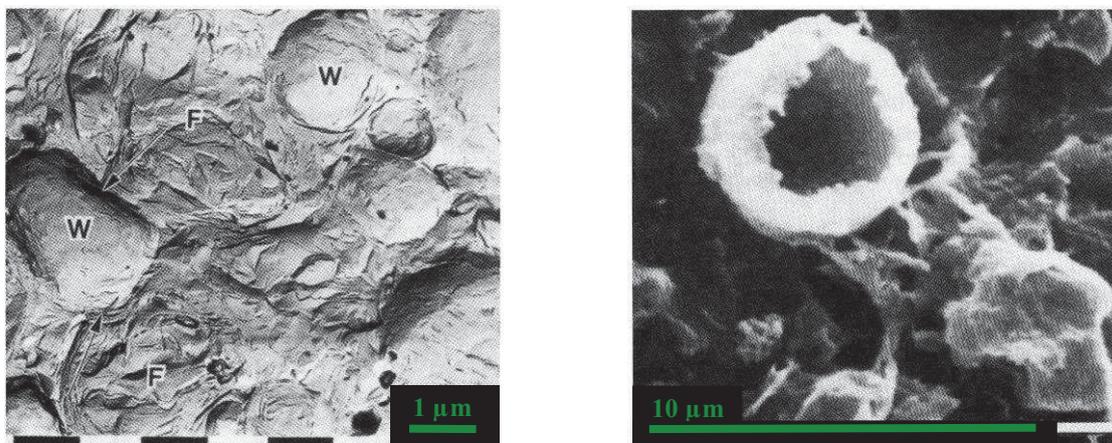


Abb. 8.18: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Butterstruktur [Juri 1988]
links : Gefrierbruch von Butter; F = Fett, W = Wassertropfen
rechts: Kristalline Schale eines ölleeren Fettkörnchens

Abbildung 8.18 stellt die W/Ö-Emulsion Butter als Gefrierbruch in einer Elektronenmikroskopaufnahme dar. Der flüssige Anteil des Milchfettes, in dem Fettkörnchen, Wassertropfen ($d < 10 \mu\text{m}$) und Luftblasen eingeschlossen sind, bildet die kontinuierliche Phase. Das rechte Bild zeigt die kristalline Schale eines angeschnittenen Fettkörnchens, aus dem das flüssige Fett präparationsbedingt ausgetreten ist.

Die Aufnahmen zeigen die Bildung einer kontinuierlichen Fettphase durch starke mechanische Beanspruchung des Rahms, als Zwischenschritt der Butterherstellung. Die Spaltung einer W/Ö-Emulsion mit dem neuartigen Verfahren dieser Arbeit ist möglich. Da keine temperaturinduzierte Abnahme der Tensidhydrophilie erreicht und kein Tensidfilm zwischen Propan und Ölphase überwunden werden muss, lässt sich der Prozess bei niedrigen Temperaturen ($T = 40^\circ\text{C}$ nach Kapitel 6.2.3) durchführen. Zur Extraktion des Fetts ist die Gegenwart von flüssigem Propan erforderlich.

Ein wesentlicher Unterschied zu den synthetischen Emulgatoren dieser Arbeit (FAEO, APG, NLES) ist die Schaumstabilisierung durch Proteine aufgrund der Ausbildung flexibler, kohärenter Filme um die Gasblasen. Die Adsorption von Proteinen an Schaumlamellen setzt die Grenzflächenspannung herab und erleichtert die Bildung neuer Grenzflächen. Die Erwärmung von Emulsionen führt durch die partielle thermische Denaturierung von Molkenproteinen zu verstärkter Schaumbildungsneigung und verschlechterten Spaltungschancen in Gegenwart verdichteter Gase.

Daraus resultieren zwei nicht erfüllte Voraussetzungen, die eine Spaltung der Milch mit verdichteten Kohlenwasserstoffen unmöglich machen: Die Temperatur bewirkt weder eine Änderung der Löslichkeit nativer Emulgatoren in den Hauptphasen Fett und Wasser, noch ändert sich spaltungsbegünstigend die effektive Proteingeometrie. Stattdessen resultiert das disperse System in Gegenwart flüssigen Propan, vergleichbar dem APG und dem NLES, in einer beständigen, spaltungsstabilen Schaumphase. Bei den synthetischen Tensiden (APG, NLES) konnte die temperaturunabhängige gute Tensidlöslichkeit in Wasser für die Schaumbildung verantwortlich gemacht werden. Darüber hinaus verleihen die proteinogenen Emulgatoren den natürlichen Emulsionssystemen durch hitzestabile und nicht-koagulierbare Caseine thermische Resistenz. Partielle thermische Denaturierung von Molkenproteinen führt zu verstärkter Schaumbildung, die im nachfolgenden Unterkapitel näher betrachtet wird.

8.4 Schaum- und Gelbildung disperser Systeme

Schaum- und Gelbildung in dispersen Systemen wirken sich hemmend auf eine beabsichtigte Phasenseparation aus, dienen jedoch bei FAEO-Tensiden zur Abschätzung einer Mindesttemperatur zur Emulsionsspaltung in Gegenwart verdichteter Gase. In diesem Unterkapitel wird diskutiert, auf welchen Grundlagen die Schaumbildung basiert und welche Rückschlüsse auf die Tenseigenschaften und das Spaltverfahren geschlossen werden können. Mit APG bzw. NLES stabilisierte Emulsionen können sich durch die Bildung einer Schaumphase einer Phasenseparation erfolgreich entziehen.

Schäume stellen eine Dispersion von Gas in einer Flüssigkeit dar, wobei die flüssige Phase die kontinuierliche Phase konstituiert [Wals 1989]. Die Agglomerate aus Gasblasen sind durch dünne Flüssigkeitslamellen voneinander getrennt [Bike 1973]. Voraussetzung einer Schaumbildung ist das Vorhandensein gelöster grenzflächenaktiver Substanzen in der aufzuschäumenden fluiden Phase. Schäume sind als Zweiphasensysteme definiert, bei denen ein Gas in einer kontinuierlichen Matrix von Lamellensystemen dispergiert ist.

Das schaumförmige Gebilde kann aus gasgefüllten, kugelförmigen oder polyederförmigen Zellen bestehen, welche durch Lamellen voneinander getrennt sind. In Abbildung 8.19 sind ausgewählte Morphologien von Schäumen dargestellt.

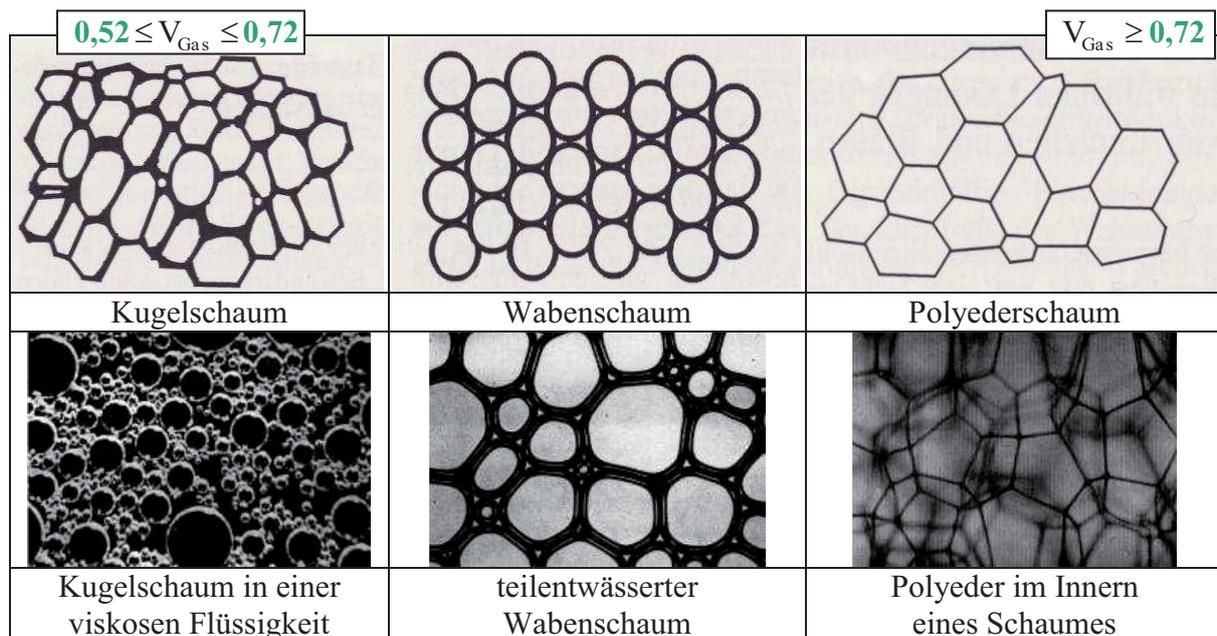


Abb. 8.19: Unterschiedliche Morphologien von Schäumen [Dörf 1994], [Römp 2004] in Abhängigkeit des Volumenanteils des Gases V_{Gas} [Penz 2005]

Die Schaumarten können kontinuierlich ineinander übergehen. Durch Dispersionsmittel voneinander getrennte kugelförmige Blasen kennzeichnen den Kugelschaum ($V_{\text{Gas}} < 72 \%$). Beim Wabenschaum sind die zwischen den Schaumzellen liegenden Zwischenräume kleiner als beim Kugelschaum. Die engste Packung liegt im Polyederschaum vor, der das Dispersionsmedium zu Lamellen deformiert und zurückdrängt. Die Zellwände weisen eine Dicke von ca. 4-600 nm auf und sind über die Zellstege zu einem netzwerkartigen räumlichen Gerüst aufgespannt.

Ähnlich ist der Aufbau von Gelen, jedoch ist die, in den durch Lamellen abgeteilten Räumen, eingelagerte Substanz flüssig. Aufgrund der großen Oberfläche und des damit verbundenen Energieinhaltes sind Schäume thermodynamisch instabil und neigen zum Zerfall. Ostwald-Reifung (Δp über eine Schaumlamelle) und der Abfluss interlamellarer Flüssigkeit, resultierend in der Ausdünnung der Lamellen, sind Erklärungsansätze für den Alterungsprozess von Schäumen. Die Schaumstabilität lässt sich auf den Gibbs- und Marangonieeffekt zurückführen, der die Stabilität mit dem Ausgleich von Konzentrationsschwankungen an Tensidmolekülen gemäß Kapitel 2.3 begründet und das Lamellensystem als elastische Membranen [Isen 1978] beschreibt.

Tensidschäume weisen ein hohes Adsorptionsvermögen auf, das in Wasch- und Reinigungsvorgängen ausgenutzt wird. Gegenüber zahlreichen erwünschten und forcierten Schaumbildungen in technischen Prozessen verhindert das Auftreten von Schaum und Gel in Gegenwart verdichteten Propan den Emulsionsspaltprozess. Bei der Beobachtung des Phasenverhaltens zeichnete sich in manchen pseudo-quaternen Systemen aus Mineralöl, Wasser, Tensid und Propan eine Gelphase ab. Das Gel ist dabei so konsistent und viskos, dass eine Emulsionsspaltung durch Sedimentation der dispersen Tropfen unmöglich ist. Bei mit FAEO-Tensiden stabilisierten Emulsionen lässt das mit steigender Temperatur abnehmende Gelvolumen Rückschlüsse auf die tensid- und ölspezifische Mindestspalttemperatur zu.

Bei der Zudosierung von Propan zum APG Plantacare 1200 UP[®] wurde, wie in Kapitel 7.1.3.4 beschrieben, in der Hochdrucksichtzelle eine konsistente, weiße, klebrige und höher viskose Masse festgestellt. Tabelle 5.08 zufolge beträgt der Wassergehalt des verwendeten technischen Tensids etwa 48 %. Mit dem Wassergehalt des Tensids liegt ein ternäres Stoffsystem vor. Propan füllt, als lipophile Komponente, die oben beschriebenen Schaumkammern und stellt damit die dispergierte Phase im System dar. Das Tensid senkt schaumbegünstigend die Grenzflächenspannung des dispersen Systems ab. Die Schaumlamellen als kontinuierliche Phase werden durch den Wasseranteil gebildet. Das Tensid wirkt an der Grenzfläche Schaumzelle und -lamelle grenzflächenspannungssenkend.

In nachfolgender Abbildung ist schematisch ein Schaumaufbau skizziert. [Eber 1989] konnte aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen und mikroskopischen Untersuchungen das Vorliegen polyedrischer Grundbausteine ableiten. Die Aufklärung der Gelstrukturen in Gegenwart verdichteter Gase erweist sich als schwierig. Sicher ist jedoch, dass die Ursache für die enorme Haltbarkeit dieser thermodynamisch instabilen Systeme in den Eigenschaften der Grenzfläche zwischen wässriger Tensidlösung und Kohlenwasserstoffphase begründet liegt.

Eine wie in Abbildung 8.20 skizzierte Zusammensetzung einer schaumigen Systemmorphologie lässt das Propan neben der Aufgabe der Schaumzellenfüllung als einen Ersatz der öligen Emulsionskomponente verstehen. Damit wird dem hydrophoben Tensidteil die grenzflächenaktive Ausrichtung erleichtert. Die hydrophilen Tensidköpfe bilden mit dem Wasseranteil des Tensids Plantacare 1200 UP[®] ein netzwerkartiges, räumliches Lamellengerüst.

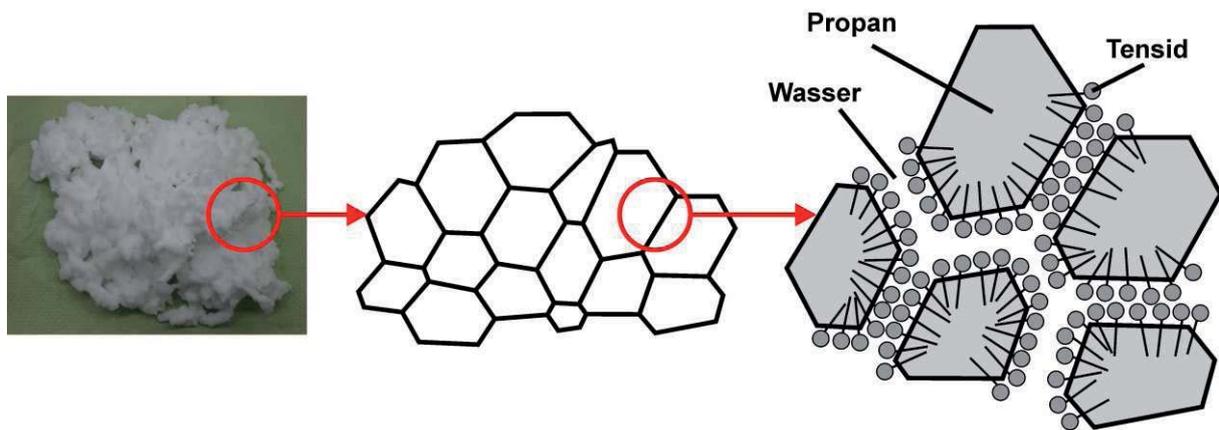


Abb. 8.20: Tensidanordnung an den Grenzflächen des Zweiphasensystems Schaum mit wässriger Tensidlösung als Lamellensubstanz und Propan als disperser Phase

Für die Stabilität des Schaumes sind das Flüssigkeitsvolumen, der Tensidgehalt und die Temperatur entscheidend. Neben der Systemtendenz zur Oberflächenverkleinerung kann eine Instabilität des Schaumes durch Einflussnahme auf die Tensideigenschaften erzielt werden.

Somit kann beispielsweise durch Zugabe ö unlöslicher, hydrophober Partikel eine gezielte Desorption der schaumstabilisierenden Tensidmoleküle erreicht werden [Prin 1972]. Auch chemische Agenzien mit schaumzerstörender Wirkung sind literaturbekannt. Ohne die Zugabe weiterer Substanzen bleibt die Möglichkeit der thermischen Modifizierung der grenzflächenaktiven Substanz, um die Tensidlöslichkeit in einer der Emulsionshauptphasen gegenüber der Grenzflächenadsorption zu steigern. Durch die Zugabe von Propan zu APG Plantacare 1200 UP[®] ist eine über Stunden andauernde Schaumbeständigkeit zu beobachten. Als Voraussetzung zur Schaumzerstörung muss der HLB-Wert des Tensids thermisch beeinflussbar sein. Beim APG-Tensid kann allerdings durch die Steigerung der Temperatur keine abnehmende Hydrophilie des Tensidkopfes erzielt werden. Zum einen konnte die Schaumbeständigkeit auch noch bei hohen Temperaturen ($T = 120^{\circ}\text{C}$) festgestellt werden, zum anderen fand sich keine Zunahme der Tensidlöslichkeit im Propan bei höheren Temperaturen. Das Tensid scheint thermisch unempfindlich zu sein, weist demnach einen konstanten HLB-Wert auf.

Schlussfolgernd lässt sich feststellen, dass sich schaumartige, gashaltige, großvolumige Systeme bei Zugabe von Propan bilden, wenn das Tensid einen entsprechend hohen HLB-Wert aufweist. Die grenzflächenaktive Substanz macht die Phase zur dispersen Phase, mit der sie die höhere Grenzflächenspannung aufweist. Der Tensidfilm krümmt sich bei propanbeaufschlagten wässrigen Tensidlösungen um die Propanphase, wenn eine hohe Wasserlöslichkeit des Tensids vorliegt. Die Schaumbildung von Tensidsystemen mit hohen HLB-Werten ist somit der Bildung von Ö/W-Emulsionen vergleichbar.

Daraus lässt sich ableiten, dass es bei temperaturabhängigen Tensideigenschaften möglich sein müsste, Einfluss auf die Schaumstabilität zu nehmen. Ein von der Temperatur abhängiges Löslichkeitsverhalten weisen die verwendeten FAEO auf. Aufgrund des HLB-Wertes von 12, dem höchsten der drei verwendeten grenzflächenaktiven Substanzen dieser Tensidgruppe, wurde Dehydol 04[®] gewählt. Im Gegensatz zum APG Plantacare 1200 UP[®] zeichnet sich dieses Tensid gemäß Kapitel 8.2 durch ein temperaturinduziertes, inverses Löslichkeitsverhalten, einhergehend mit einer temperaturabhängigen effektiven, hydrathüllenbedingten Tensid-geometrie aus. Die Tensidlöslichkeit im Wasser sinkt mit steigenden Temperaturen.

Zu einer Gemischzusammensetzung aus 50 % Mineralöl und 50 % Wasser wurde 1,5 Gew.-% des FAEO-Tensids Dehydol 04[®] zugegeben und nach dem in Kapitel 5.7.2 beschriebenen

vereinheitlichten Anrührverfahren dispergiert. Um einen eventuellen Druckeinfluss auszuschließen, wurde der bewegliche Saphirstempel in der Hochdrucksichtzelle so positioniert, dass die Emulsion in ein minimales Innenvolumen gegeben wurde. Bei einer Starttemperatur von $T = 65^{\circ}\text{C}$ wurde mittels zudosiertem Propan in der Sichtzelle ein Druck von $p = 35$ bar eingestellt. In nachfolgender Abbildung sind Aufnahmen aus der Sichtzelle zusammengestellt, die entsprechende Gelbildung in Gegenwart flüssigen Propan zeigen. Die vorgelegte Emulsion wird stufenweise gesteigerten Temperaturen bei jeweils 1 h Wartezeit ausgesetzt.

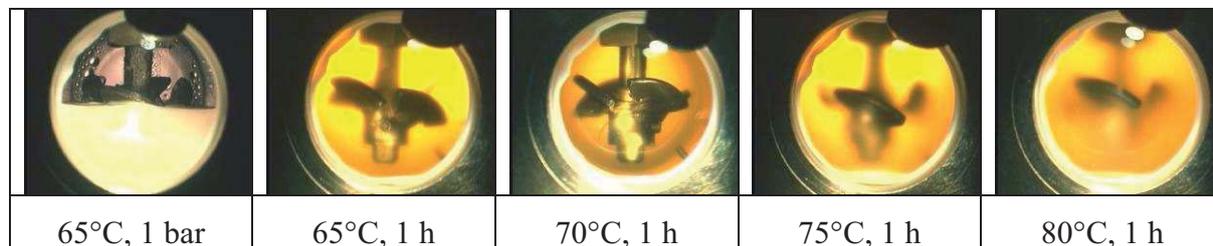


Abb. 8.21: Gelbildung einer mit Dehydol 04[®] (E) stabilisierten Emulsion durch Propanzugabe bei unterschiedlichen Temperaturen auf konstantem Druckniveau von $p = 35$ bar, Ö / W / E : 49,25 / 49,25 / 1,5 Gew.-%

Einheitlich lässt sich nahezu temperaturunabhängig eine beständige Gelphase erkennen. Die mit steigender Temperatur zunehmende Trübung deutet auf eine fortschreitende Entmischung hin. Wahrscheinlich handelt es sich bei der Trübung um Brechungseffekte des Lichts an flüssigen Propan / Öl - Kompartimenten inmitten einer gelartigen Wasser / Tensid - Matrix. Abbildung 8.22 dokumentiert das Phasenverhalten der gleichen Emulsion aus Abbildung 8.21 bei weiterer Temperatursteigerung, der Druck wird durch die Vergrößerung des Zellvolumens konstant bei $p = 35$ bar belassen. Die Aufnahmen wurden nach der angegebenen Zeit nach Ausschalten des Rührers auf jeweils neuem Temperaturniveau angefertigt.

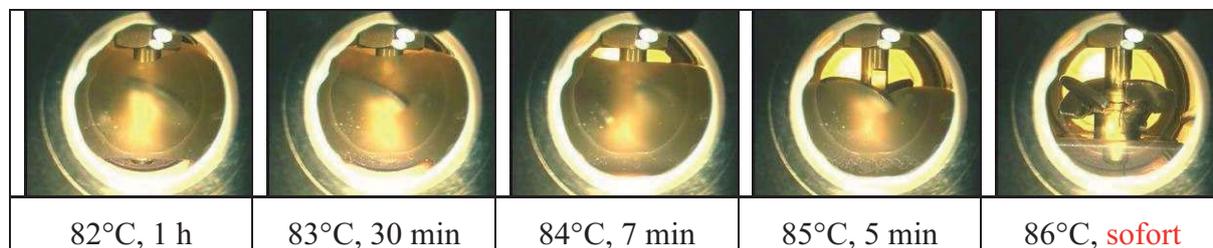


Abb. 8.22: Zeit- und temperaturabhängige Destabilisierung gelartiger Emulsions-/ Propan-Gemische aus Öl / Wasser und Dehydol 04[®] (E) in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Druck von $p = 35$ bar
Ö / W / E : 49,25 / 49,25 / 1,5 Gew.-%

Es zeigt sich, dass das thermische Aufbrechen von Schaumlamellen in Gegenwart von Emulgatoren mit temperaturabhängigen Eigenschaften möglich ist. Die Geschwindigkeit der Destabilisierung nimmt mit steigender Temperatur zu. In immer kürzeren Zeitabständen können fortgeschrittene Entmischungen beobachtet werden. Bei $T = 86^{\circ}\text{C}$ ist unmittelbar nach Ausschalten des Rührers eine Phasenseparierung festzustellen. Um auszuschließen, dass die sofortige Phasenseparation bei $T = 86^{\circ}\text{C}$ nicht auf dem vorab mehrstündigen Aufenthalt unter erhöhten Temperaturen beruht, wurde der Versuch mit einer gleichen Dispersion wiederholt. Diese wurde direkt auf einem Temperaturniveau von $T = 86^{\circ}\text{C}$ mit Propan bei $p = 35$ bar beaufschlagt. Auch in diesem Fall stellt sich eine sofortige Phasenseparation in eine Öl-/ Propan- und eine Wasserphase ein. Zur Spaltung von mit Dehydol 04[®] stabilisierten dispersen Systemen ist also eine Mindesttemperatur von $T = 86^{\circ}\text{C}$ einzustellen. Aufgrund der benötigten Öl- und Tensidlöslichkeit ist die Gegenwart von flüssigem oder überkritischem Propan erforderlich.

Offenbar wird die Hydrophilie des Tensidkopfes mit zunehmender Temperatur geschwächt, somit die Tensidverankerung der Schaumzellvolumina in dem Wasserlamellennetzwerk gelöst. Das Wasser wird dabei vermutlich vergleichbar des Schaumalterungsprozesses durch Kapillarkräfte aus den Lamellen zunächst in Netzwerknotenpunkte gezogen. Bei Verwendung der beiden anderen FAEO (Dehydol LS3 DEO-N[®], Synative AC 3370V[®]) wurde auf diesem Temperaturniveau keine Gelbildung festgestellt. Somit existiert vermutlich für jedes Tensid mit temperaturabhängigen Eigenschaften eine Minimaltemperatur, die das Gelnetzwerk soweit schwächt, dass unmittelbar nach dem Rühren aufgrund der extraktiven Wirkung des Propanes eine Auftrennung der Emulsion in eine Wasser- und eine Ölphase stattfindet. Das erforderliche Temperaturniveau ergibt sich aus dem in Kapitel 8.2 dargestellten Phasenverhalten pseudo-ternärer Disperssysteme in Abhängigkeit der Tensidhydrophilie und der Ölhydrophobie. Das Tensid verlässt vermutlich die Grenzfläche, um sich aufgrund der zunehmenden Hydrophobie in der Öl- / Propanphase anzureichern. Solche gelartigen Dispersionen können als biliquid foams beschrieben werden [Sebb 1987, Berg 1987], bestehend aus einer diskontinuierlichen Kohlenwasserstoffphase und einer kontinuierlichen wässrigen Tensidphase in Lamellenmorphologie.

Abbildung 8.23 skizziert den Destabilisierungsmechanismus schematisch. Voraussetzung ist die temperaturabhängige Modifikation der effektiven Tensidgeometrie durch die abnehmende Hydrophilie des Tensidkopfes. Dadurch wird, wie in der Abbildung durch die grünen Pfeile angedeutet, die Löslichkeit des Tensids in der propanreichen öligen Volumenphase gesteigert. Zusätzlich weicht die temperaturabhängige Tensidgeometrie zunehmend von der Krümmung der Schaumzellkompartimente ab. Dadurch nehmen die Grenzflächenspannung und damit die Tendenz des Systems zur Oberflächenverkleinerung durch Phasenseparierung zu.

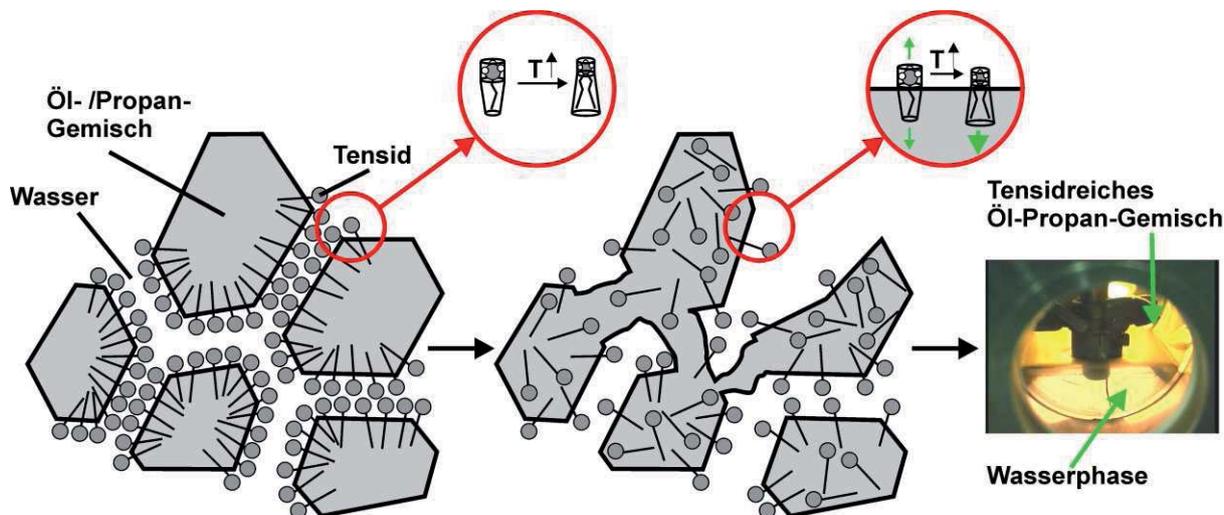


Abb. 8.23: Schematische Darstellung der Geldestabilisierung durch temperaturabhängige Tensidmodifikation

Offenbar ist die Aufnahmefähigkeit an Kohlenwasserstoffen in Schaum bzw. Gelstrukturen immens. Es sind Beladungen von über 99 % ölähnlicher Substanzen in beständiger Gelmatrix aus wässriger Tensidlösung bekannt [Prin 1988]. Solche Gelsysteme werden als HIPRE (high internal phase ratio emulsions) bezeichnet. Nach [Eber 1989] steigt der Massenbruch aus organischer und wässriger Phase mit der maximal in Gelstrukturen implementierbaren Kohlenwasserstoffmenge etwa mit der Quadratwurzel der verwendeten Tensidkonzentration an. In der Vergangenheit wurde über Einsatzgebiete dieses Transportsystems in der tertiären Ölförderung [Ross 1996] und über feste Brennstoffformen (Brennpasten) nachgedacht.

Da der disperse Volumenanteil bei dichtester Kugelpackung nur 74 % beträgt, kann vermutet werden, dass die Aufnahmekapazität nur bei von der Kugelform abweichenden, deformierten,

raumerfüllenden Netzwerken erzielt wird. Die punktförmigen Berührungen von Tropfen werden durch polyedrische Grenzflächen abgelöst. Offenbar ändert somit die Zugabe von Propan die Struktur des dispersen tropfenförmigen Emulsionssystems. Die Spaltbarkeit disperser Systeme in Gegenwart verdichteter Gase basiert auf der Entkopplung kohlenwasserstoffreicher Agglomerate von tensidbesetzten Wasserlamellen. Dieser Vorgang ist bei der Phasenseparierung von Ö/W-Emulsionen als auch der Entmischung von schaum- oder gelartigen Dispersionen in Gegenwart von Propan vergleichbar. Maßgebend für eine erfolgreiche Spaltung ist die Schwächung der Tensidgrenzflächenbelegung. Die bloße Propanzugabe reicht dazu nicht aus. Voraussetzung der Phasenseparierung ist somit eine temperaturabhängige Tensidlöslichkeit. Diese nimmt bei steigenden Temperaturen im Wasser ab und invers dazu im Öl zu. Wie in Abbildung 8.23 gezeigt, kommt es durch Temperaturanstieg zu einer Konzentrationsverschiebung des Tensids von der Grenzfläche in die lipophile Volumenphase. Die grenzflächen Spannungssenkende Gegenwart des verdichteten Propans wirkt sich diffusionsbegünstigend auf den beschleunigten Tensidtransport von der Grenzfläche in die ölige Volumenphase aus. Die Schwächung des Lamellennetzwerkes führt schließlich aufgrund angestrebter Oberflächenverkleinerung zur Vereinigung disperser Phasenanteile, der Beginn einer irreversiblen Phasenseparation.

8.5 Interpretation der Grenzflächenspannungen

Gemäß den Abbildungen 8.08 und 8.10 existieren in Pseudo-Ternärstoffsystemen aus Mineralöl, Wasser und Tensid zwischen T_U und T_O drei Phasen. Unterhalb von T_U ist gemäß Kapitel 8.2 das Tensid überwiegend im Wasser gelöst, die tensidreiche, wässrige Phase steht mit einer Exzess-Ölphase im Gleichgewicht. Bei Überschreitung von T_O bildet sich eine Exzess-Wasserphase aus, die Tensidlöslichkeit im Öl nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Grenzflächenspannung $\sigma_{\text{Wasser-Tensid}}$ beginnt bei T_U mit einsetzender Entmischung beider Substanzen mit dem Wert null und nimmt dann mit der Temperatur unter abnehmender Tensidlöslichkeit im Wasser, zu. Die Löslichkeit der grenzflächenaktiven Substanz in lipophiler Phase ist bei niedrigen Temperaturen gering, resultierend in hohen Grenzflächenspannungen. Somit startet $\sigma_{\text{Öl-Tensid}}$ bei Umgebungstemperatur mit hohen Werten und verschwindet bei höheren Temperaturen, wenn sich homogene Mischbarkeit zwischen Öl und Tensid einstellt. Die mit steigender Temperatur zunehmende Grenzflächenspannung in der wässrigen, tensidgesättigten Phase resultiert aus der abnehmenden Löslichkeit des Tensids im Wasser. Gegenätzlich dazu verhält sich die Grenzflächenspannung zwischen tensidgesättigter Ölphase und Tensid.

Die Grenzflächenspannungen der Stoffsysteme $\sigma_{\text{Wasser-Tensid}}$ und $\sigma_{\text{Öl-Tensid}}$ weisen demnach temperaturabhängig einen spiegelbildlichen Verlauf auf, die Spiegelachse steht senkrecht zur Temperaturachse. Im linken Abbildungsteil 8.24 sind die vermuteten exponentiellen Verläufe der Grenzflächenspannungen der Teilsysteme farbig eingezeichnet. Die gemessenen Löslichkeiten des Tensids in der Öl- und Wasserphase sind in Abhängigkeit der Temperatur auf der rechten Seite der Abbildung dargestellt. Die Pfeile symbolisieren in beiden Teilabbildungen den Übergang von vollständiger Mischbarkeit in die Zweiphasigkeit der Emulsionsteilsysteme, rot markiert für die Ölphase und der blau gefärbte Pfeil für die wässrige Matrixphase.

Die resultierende Grenzflächenspannung des Vielkomponentensystems Emulsion zwischen der Öl-, Wasser- und Tensidphase ist in der linken Teilabbildung in schwarz eingezeichnet. Sie entspricht ausserhalb des Dreiphasenkörpers in der Zweiphasigkeit jeweils $\sigma_{\text{Öl-Tensid}}$ unterhalb von T_U bzw. oberhalb von T_O $\sigma_{\text{Wasser-Tensid}}$. Im Bereich der größten gegenseitigen Löslichkeiten des ternären Stoffgemisches Öl-Wasser-Tensid (in Abbildung 8.09 mit X gekennzeichnet) finden sich für die Grenzflächenspannungen $\sigma_{(\text{Öl}+\text{Tensid})-(\text{Wasser}+\text{Tensid})}$ die niedrigsten Werte. Das deckt sich mit Beschreibungen in der Literatur, in denen Phaseninversionstempe-

raturen mit sehr niedrigen Grenzflächenspannungen einhergehen [Lade 2003]. Das Grenzflächenspannungsminimum zwischen den Hauptemulsionskomponenten liegt gemäß Abbildung 8.11 in diesem Temperaturintervall in der bevorzugten Tensidfilmkrümmung mit unendlichem Biegeradius begründet.

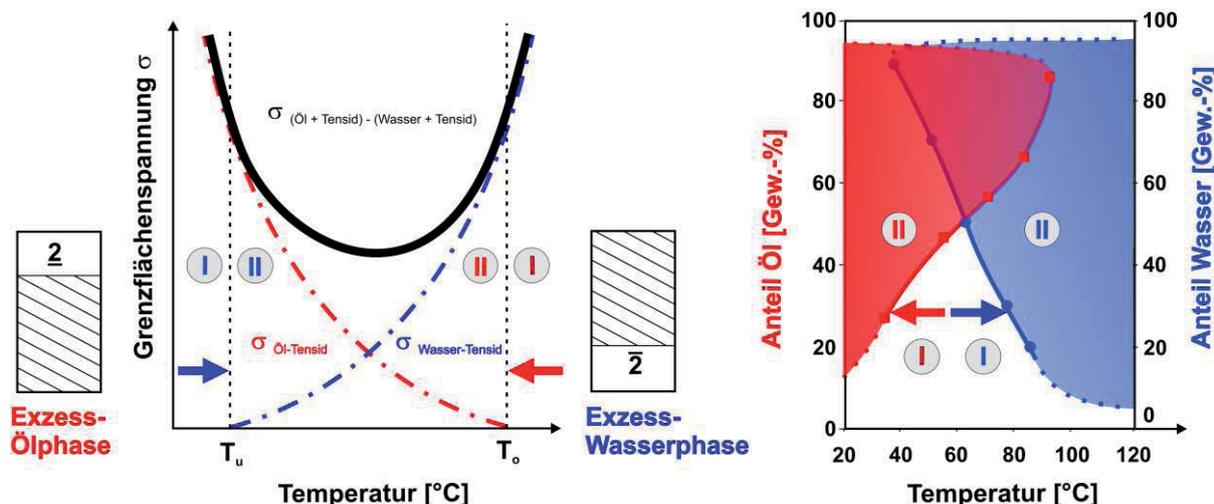


Abb. 8.24: Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannungen σ in den Stoffsystemen: Öl - Tensid; Wasser - Tensid; (Öl + Tensid) - (Wasser + Tensid)

Interessanterweise ähneln die Grenzflächenspannungen $\sigma_{(\text{Öl}+\text{Tensid})-(\text{Wasser}+\text{Tensid})}$ dem Verlauf der Grenzflächenspannungsmesswerte des tensidunbelasteten „Öl in Wasser“-Systems (Abbildung 7.32) dieser Arbeit. Bis ca. $T = 70^\circ\text{C}$ nehmen die Grenzflächenspannungen mit steigender Temperatur, wie in Kapitel 4.2.2 prognostiziert, ab. Das System nimmt dabei jeweils die Grenzflächenspannung ein, die die geringste freie Energie bedeutet. Die Messwerte durchlaufen ein Minimum und steigen mit zunehmender Temperatur erneut an. Der temperaturabhängige Verlauf der Grenzflächenspannungen in Form einer nach oben geöffneten Normalparabel wurde mehrfach reproduziert und mit unterschiedlichen Kapillardurchmessern überprüft. Im Folgenden werden die empirischen Befunde interpretiert und einer Plausibilitätsprüfung unterzogen.

Das Diagramm 8.07 weist zunehmende gegenseitige Löslichkeiten von Wasser und Mineralölkomponenten mit steigenden Temperaturen aus. Gemäß Abb. 4.09 würde dieses Löslichkeitsverhalten zu abnehmender Grenzflächenspannung bei steigendem thermischen Energieeintrag führen. Demnach müsste eigentlich auch oberhalb von $T = 70^\circ\text{C}$ die Grenzflächenspannung weiter abnehmen. Der empirische Befund deckt sich bei höheren Temperaturen somit nicht mit dem theoretischen Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Grenzflächenspannung von Mehrkomponenten-Stoffsystemen.

Das in dieser Arbeit verwendete Mineralöl BP 400 N[®] wurde ausgewählt, da laut Hersteller bei diesem Produkt keine Additivzugabe stattgefunden hat, die die physikalischen Eigenschaften des Öls beeinflussen könnten. Gemäß Abbildung 8.01 bestehen für aromatische Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu den übrigen Ölkomponten die größten Löslichkeiten in Wasser. Aromaten sind, Tab. 7.06 zufolge, mit einem Anteil von ca. 1,4 Gew.-% in dem verwendeten Modellmineralöl zugegen. Ein Vergleich der Grenzflächenspannung des Modellölgemisches zu dessen Reinstoffkomponenten gegen die Wasserphase zeigt, dass die Werte der Grenzflächenspannung für das Vielstoffsystem weit unterhalb der einzelnen Ölkompontenwerten liegen. Eine mögliche Erklärung für den erneuten Anstieg der Grenzflächenspannungswerte oberhalb $T = 70^\circ\text{C}$ kann durch vermutete grenzflächenaktive Wirkungen einiger Komponenten im Mineralöl gegeben werden, obwohl diese definitionsgemäß keine Tenside im eigentlichen Sinne sind. Dazu reichen, wie die Messungen aus Kapitel 7 zeigen, bereits

grenzflächenaktive Mengen weit unterhalb 1 Gew.-% aus, um Grenzflächenspannungswerte massiv zu beeinflussen. Sollten also neben Spuren an Olefinen bzw. Diolefinen zusätzlich noch 1,3 Gew.-% Aromaten enthalten sein, so vermag deren Gegenwart für den Wiederanstieg der Grenzflächenspannungswerte bei Temperaturen oberhalb von $T = 70^\circ\text{C}$ einen Ansatz einer plausiblen Erklärung darstellen.

Wechseln diese Komponenten ihre Position von der Grenzfläche ins Phaseninnere des Öls oder gar phasenwechselnd ins Wasser, so könnte das eine mögliche Erklärung für den Anstieg der Grenzflächenspannung mit der Temperatur oberhalb $T = 70^\circ\text{C}$ sein. Lipophilere Moleküle (bspw. Paraffine) stünden dann an der Grenzfläche in Kontakt zur wässrigen Dispersionsphase, resultierend in höheren Grenzflächenspannungen. Betrachtungen der diffusiven Vorgänge dieser „als Tensid wirkenden“ Kohlenwasserstoffe des Modellöls greifen diesen Ansatz erneut in Kapitel 8.5.1 auf.

8.5.1 Ö / W - System ohne Tensidzugabe

In Kapitel 7.4 sind die Ergebnisse der Grenzflächenspannungsmessungen in bzw. ohne die Gegenwart von Tensiden an Öl- / Wasser-Grenzflächen dargestellt. Sowohl die aus Mineralöl bestehende disperse Phase, als auch die kontinuierliche wässrige Matrixphase sind unter Raumtemperaturbedingung gegenseitig vorgesättigt verwendet worden.

Zunächst wurden die Grenzflächenspannungen eines reinen, tensidunbelasteten Systems gemessen, die dann mit tensidstabilisierten Stoffsystemen verglichen werden. Die temperaturabhängigen Messungen wurden im dynamischen Messprinzip durchgeführt. So wurden automatisch alle fünf Minuten der aktuelle Tropfendurchmesser und die Grenzflächenspannung aus der Tropfenkontur (Anhang II.VII) ermittelt. Dynamische Messungen von Grenzflächenspannungen dienen dem Erkennen zeitabhängiger, meist stofftransportlimitierter Grenzflächeneffekte und lassen Transporte zwischen Grenzschicht und angrenzender Volumenphasen ableiten. Die zeitabhängige Einstellung einer Grenzflächenspannung unter Gleichgewichtsbedingungen ist sowohl konzentrationsabhängig von der grenzflächenaktiven Substanz als auch parameterabhängig von Druck und Temperatur. In diesem Unterkapitel soll die vermutlich diffusiv kontrollierte Tensidadsorption an die Grenzfläche aus der zeitlichen Änderung der Grenzflächenspannung untersucht werden. Die konstanten Werte nach Einstellung des Gleichgewichtes und Beenden aller Stoffübergänge stellen die zeitunabhängigen Grenzflächenspannungen des Stoffsystems gemäß Abbildung 7.32 dar.

Öl- und Wasserphase wurden unter Raumtemperaturbedingung vorgesättigt und in den in Kapitel 5.4.2 skizzierten Hochdrucksichtzellen vorgelegt. Mit einem Stickstoff-Differenzdruck von ca. zwei bar zwischen der die Tropfenphase und der die kontinuierliche Phase enthaltenden Zellen wurde die disperse Phase befördert und die Tropfen, an der Kapillare haftend, in die wässrige Matrixphase gegeben.

In Abbildung 8.25 ist beispielhaft ein Messprotokoll, erweitert mit charakteristischen Werten, dargestellt.

Das Tropfenvolumen des in die Wasserphase eingebrachten Öltropfens bleibt konstant. Das konnte bei allen Messungen des tensidunbelasteten Systems festgestellt werden. Die Sättigung der koexistierenden Phasen wurde vorab im Becherglas mit übereinander geschichteten Phasen (Schichtdicke ca. 0,5 cm) mittels eines Magnetrührers über 24 h erreicht. An den Werten der dynamischen Grenzflächenspannungsmessungen ist deutlich die zeitabhängige Änderung der Grenzflächenspannung zu erkennen, bis ein Kräftegleichgewicht den Tropfen in eine entsprechend konstante Tropfenkontur verformt hat. Es existiert somit für jede isotherm durchgeführte dynamische Messung ein σ_0 , der dem ersten ermittelten Grenzflächenspannungswert kurz nach der Tropfenerzeugung entspricht. Dieser Startwert ist häufig mehr als dreifach höher als der konstante Endwert σ_∞ unter Gleichgewichtsbedingungen.

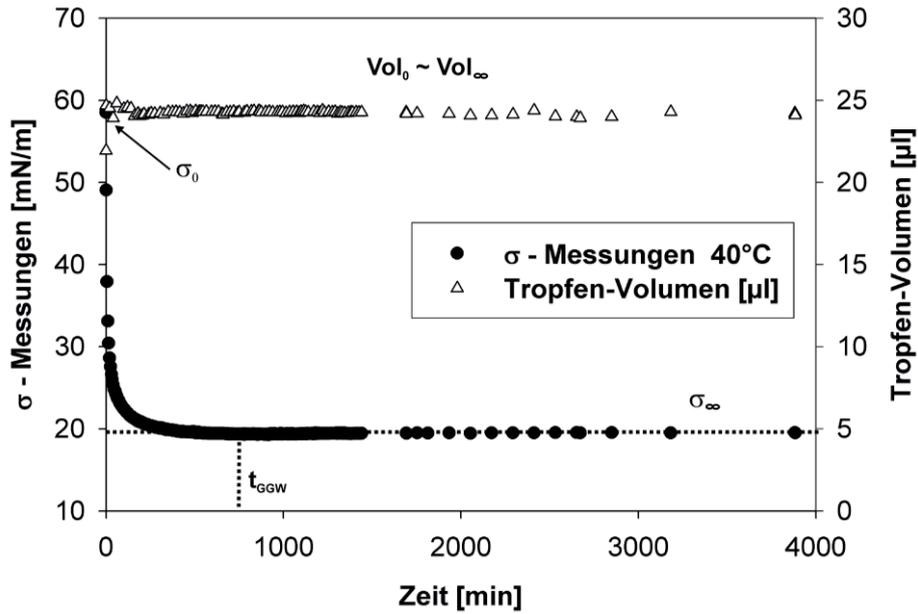


Abb. 8.25: Dynamische Grenzflächenspannungsmessungen und Tropfen-Volumen bei $T = 40^{\circ}\text{C}$; System: Mineralöl / destilliertes Wasser; ohne Tensidzugabe

Die dynamischen Messungen der Grenzflächenspannungen sind in Abhängigkeit der Temperatur in den Abbildungen 8.26 und 8.27 dargestellt. Aufgrund der vergleichsweise hohen Ölviskosität dauert die Gleichgewichtseinstellung bei $T = 25^{\circ}\text{C}$ nahezu 1100 Minuten, also ca. 18 h. Vermutlich ist diese erforderliche Wartezeit sowohl durch die geringe Dichtedifferenz zwischen kontinuierlicher und disperser Phase als auch der diffusiven Positionierung der unterschiedlichen Ölkomponenten im Tropfen und dessen Grenzfläche bedingt.

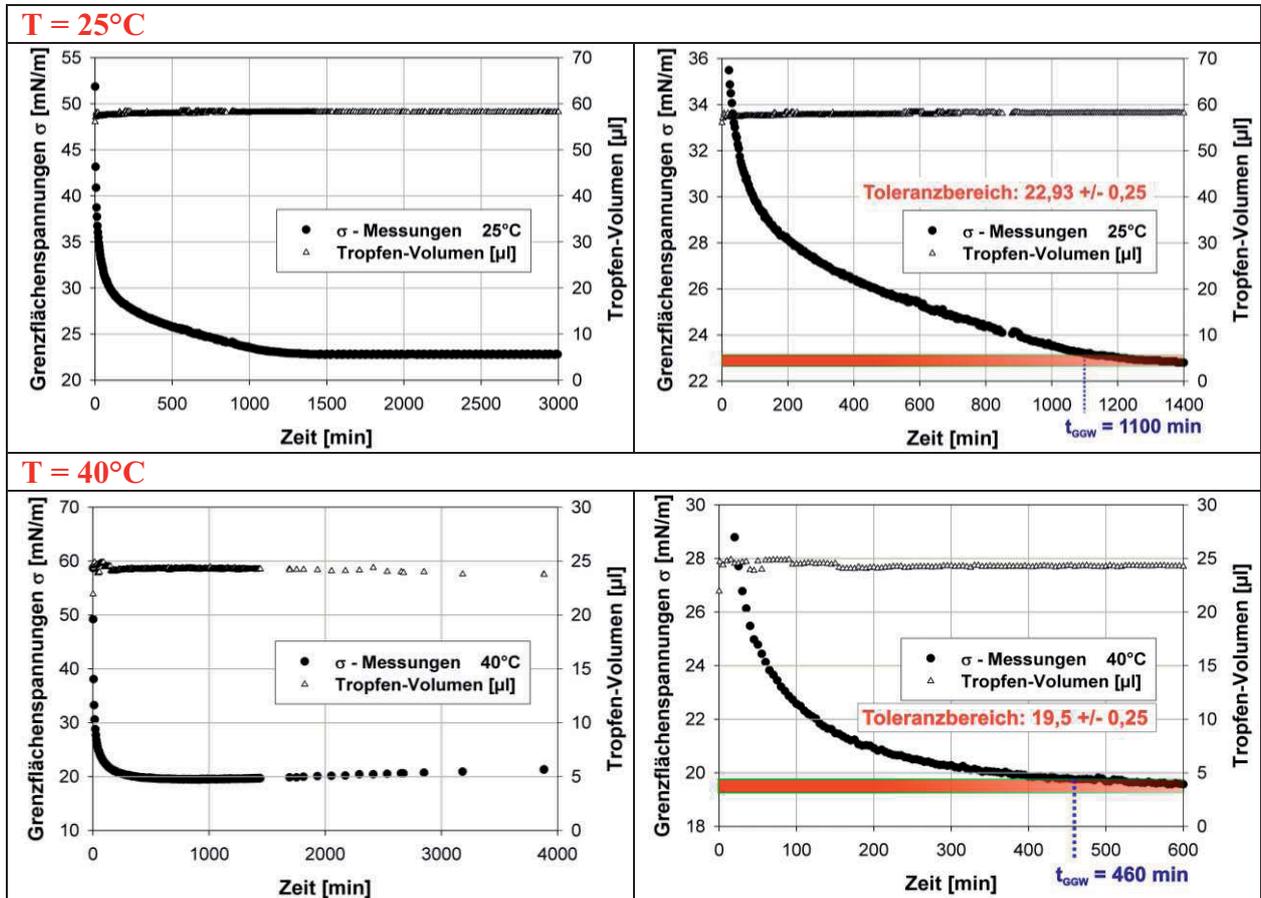


Abb. 8.26: Dynamische Grenzflächenspannungen und Tropfen-Volumina bei 25°C und 40°C ; System: Mineralöl / destilliertes Wasser; ohne Tensidzugabe

Für die Dauer bis zur Gleichgewichtseinstellung sind bei $T = 40\text{ °C}$ nur noch 8 Stunden erforderlich. Beide Isothermen weisen mit der Zeit stets abnehmende Werte der Grenzflächenspannungen auf, die mit zunehmender Dauer asymptotisch einem Gleichgewichtswert σ_∞ zustreben.

Für beide Isothermen wurde nach dem Verfahren der deskriptiven Regression mittels exponentieller Modellkurven der zeitabhängige Verlauf der Grenzflächenspannungs-Messwerte approximiert. Zur Analyse kam die Methode der kleinsten Fehler-Quadrate zum Einsatz. Gleichung 8.08 gibt die ausgewählte Regressionsform wieder:

$$\sigma = a \cdot e^{-bt} + \sigma_0 \tag{Gl. 8.08}$$

Auf der Abzisse ist die Zeit t [min] aufgetragen, die Ordinate gibt die abhängige Variable σ [mN/m] wieder. Der Wert der Grenzflächenspannung unter Gleichgewichtsbedingungen ist in σ_0 enthalten. In Tabelle 8.06a sind die numerisch ermittelten Koeffizienten zusammengetragen. Das Bestimmtheitsmaß R zeigt die Güte der Regressionsrechnung an.

Temperatur [°C]	a	b [min ⁻¹]	σ_0 [mN/m]	R
25	12,03	0,00355	23,0985	1,0
40	31,21	0,05524	19,98	0,905

Tab. 8.06a: Koeffizienten der Regressionskurven bei $T = 25\text{ °C}$ und $T = 40\text{ °C}$

Aus dem Koeffizienten b kann die Zeitkonstante τ nach Gleichung 8.09 berechnet werden.

$$\tau = \frac{1}{b} \quad [\text{min}] \tag{Gl. 8.09}$$

Die Zeitkonstante τ gibt die Zeit an, nach der die exponentiell absinkende Grenzflächenspannung ca. 36,8 % ihres Anfangswertes σ_0 beträgt. In Tabelle 8.06b sind beide Zeitkonstanten berechnet.

Temperatur [°C]	Zeitkonstante τ [min]
25	282
40	18,1

Tab. 8.06b: Zeitkonstanten der dynamischen Grenzflächenspannungsmessungen bei $T = 25\text{ °C}$ und $T = 40\text{ °C}$

Oberhalb $T = 70\text{ °C}$ ändert sich der zeitabhängige Verlauf der Messwerte jedoch interessanterweise genau ab dem Temperaturniveau, ab dem die statischen Grenzflächenspannungen des tensidfreien Öl-/Wasser-Systems wieder zunehmen (Abbildung 7.32).

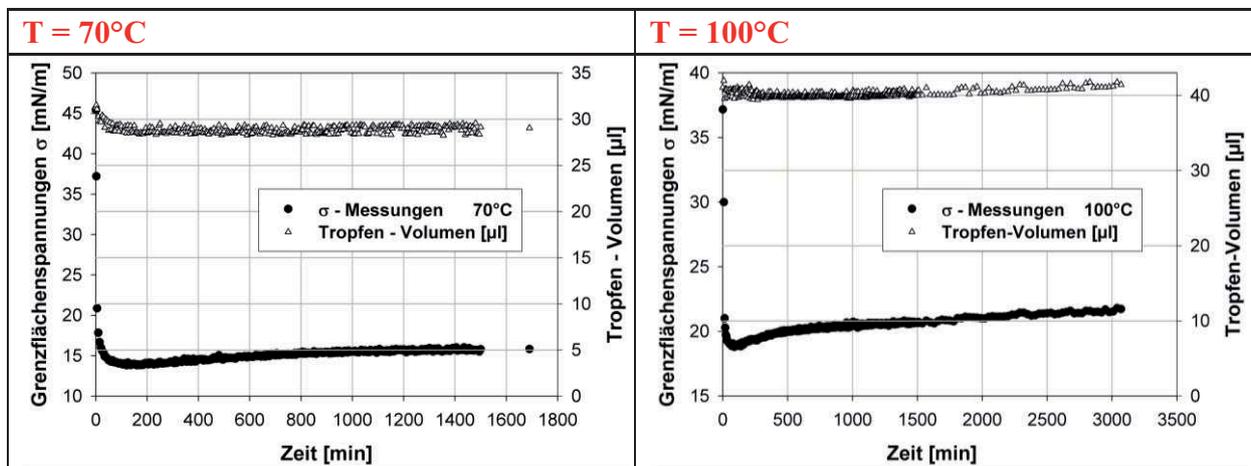


Abb. 8.27: Dynamische Grenzflächenspannungen und Tropfen-Volumina bei 70 °C und 100 °C ; System: Mineralöl / destilliertes Wasser; ohne Tensidzugabe

Werden vergleichsweise die Grenzflächenspannungsminima der Messreihen bei unterschiedlichen Temperaturen herangezogen, so würden sich die Endwerte σ_{∞} mit zunehmender Temperatur viel früher einstellen. Genau aber ab diesen Zeitpunkten der Minima tendieren die Systeme bei $T \geq 70^{\circ}\text{C}$ wieder zu höheren Grenzflächenspannungen und nähern sich erst dann asymptotisch dem statischen Endwert.

Offenbar finden bei höheren Temperaturen Stofftransporte innerhalb des Tropfens oder über seine Grenzfläche statt. Dabei werden desorbierend grenzflächennahe Ölmoleküle gegen tiefer in der Tropfenvolumenphase gelegene, hydrophobere Moleküle ausgetauscht oder grenzflächenadsorbierte Ölkomponenten verstärkt im Wasser gelöst. Die Komponenten, die die Grenzflächenspannung absenken, sind somit mit steigender Temperatur in immer geringerer Konzentration auf der Tropfengrenzfläche präsent. Durch die nachlassenden Wechselwirkungen der Wasserstoffbrückenbindungen auf der Tropfenoberfläche werden vermutlich grenzflächennahe Molekülschichten ausgetauscht, die dem Tropfensystem gegen die wässrige Umgebung eine höhere Grenzflächenspannung verleihen, in dem Maße, wie es gemäß Tabelle 7.06 bei reinen Alkanen gleicher Kettenlänge zu beobachten gewesen wäre. Die zeitintensiven Umstrukturierungen zeigt Abbildung 8.27, wo sich erst nach Durchlaufen eines Wendepunktes asymptotisch der Gleichgewichtswert σ_{∞} einstellt.

Die Vorsättigung der koexistierenden Öl- und Wasserphase erfolgte unter Raumtemperaturbedingungen. In Abbildung 8.01 sind die geringen Löslichkeiten der Kohlenwasserstoffe in Wasser dargestellt. Nach obiger Spekulation beruht der Wiederanstieg der Grenzflächenspannung auf der abnehmenden Präsenz von „grenzflächenaktiv-wirkenden“ Ölkomponenten auf der Tropfengrenze. Der grenzflächenspannungssenkende Effekt geht gemäß Tabelle 7.06 hauptsächlich von den Aromaten und Olefinen aus. In den Abbildungen 8.28 und 8.29 sind die Temperaturabhängigkeiten dieser Komponentenlöslichkeiten in Wasser dargestellt.

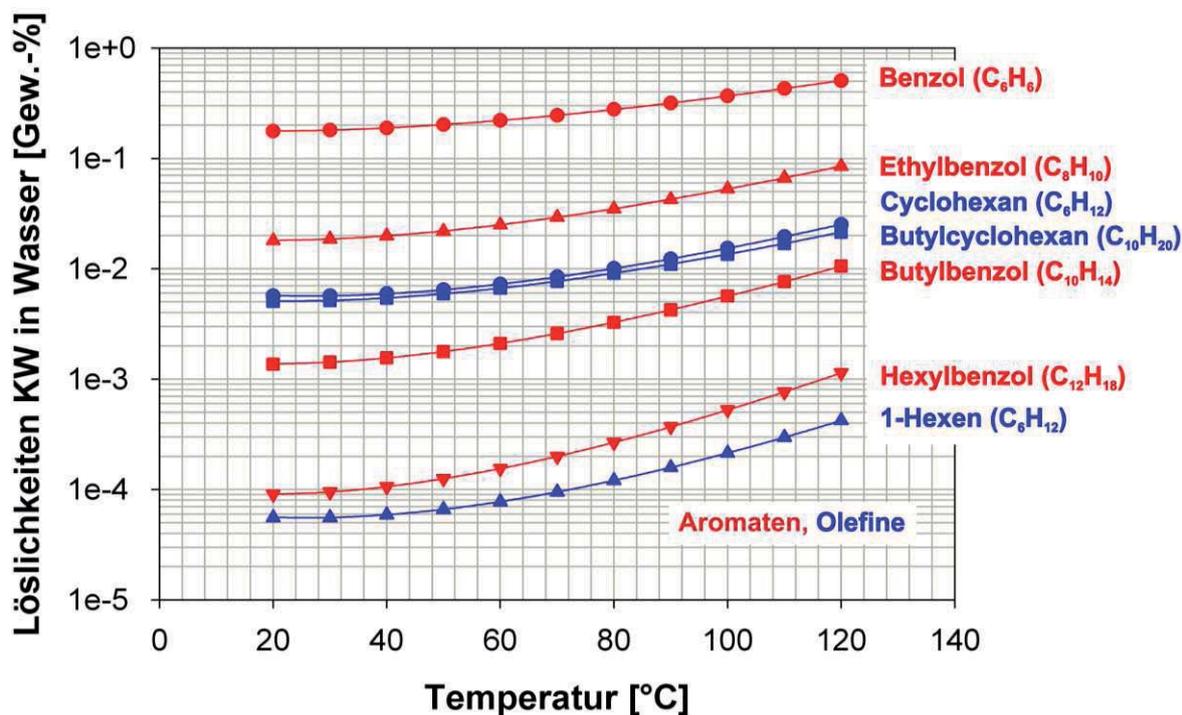


Abb. 8.28: Löslichkeiten von Kohlenwasserstoffen in Wasser als Funktion der Temperatur bei Atmosphärendruck [Tson 2001], [Heid 1985], [Shaw 1989], [May 1983], [Owen 1986], [Ande 1986], [Chen 1994a], [Chen 1994b], [Chen 1994c]

In den Abbildungen 8.28 und 8.29 sind einheitlich die Olefine in blau, die aromatischen Komponenten in rot dargestellt. Beide Abbildungen zeigen gleichsam einen temperaturabhängigen Anstieg der Löslichkeiten der öligen Komponenten im wässrigen Medium als auch des Wassers in den Kohlenwasserstoffen. Die Löslichkeitszunahmen mit der Temperatur erfolgen

näherungsweise um den gleichen Faktor, so dass die Löslichkeitskurven den Eindruck einer Parallelverschiebung entsprechend der Hydrophobizität der öligen Komponenten vermitteln. Benzol ist der hydrophilste aufgeführte Aromat, entsprechend der Länge der anhängenden paraffinischen Kohlenwasserstoffkette verringern sich die Löslichkeiten gemäß Abbildung 8.28 mit zunehmender Kettenlänge.

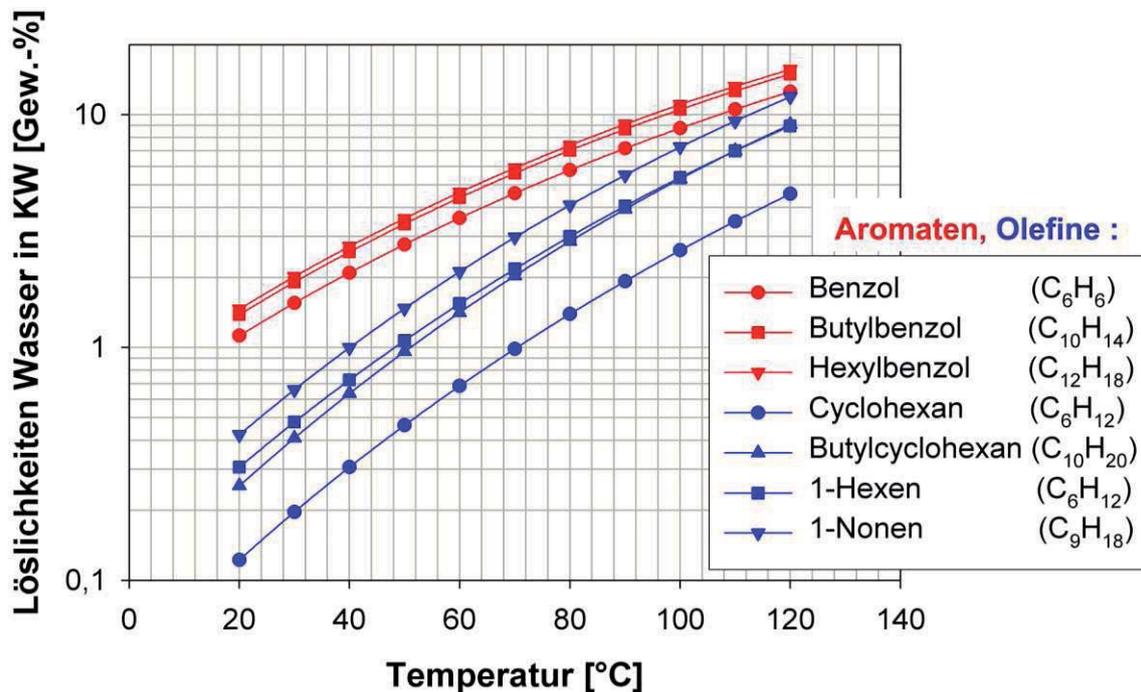


Abb. 8.29: Löslichkeiten von Wasser in Kohlenwasserstoffen als Funktion der Temperatur bei Atmosphärendruck [Tson 2001], [Tson 1983], [Econ 1997], [Shaw 1989], [Ng 1995], [Chen 1994c], [Guer 1964]

Ein Vergleich der asymptotischen Annäherung der Grenzflächenspannungen an die Abszisse zeigt, dass bei einer Temperaturänderung von $T = 25^\circ\text{C}$ auf $T = 40^\circ\text{C}$ die zeitabhängigen Messwerte eher in den gewählten Toleranzbereich um die Gleichgewichtswerte eintreten. Das belegen auch die berechneten Zeitkonstanten der Tabelle 8.06b. Etwa bei $T = 65^\circ\text{C}$ weist das Öl-/Wassersystem ein Grenzflächenspannungsminimum auf. Isotherme, zeitabhängige Messreihen bei Temperaturen oberhalb $T = 65^\circ\text{C}$ zeigen, dass zunächst ein Minimum durchschritten wird, ehe eine asymptotische Annäherung in Richtung zunehmender Spannungen an die Gleichgewichtswerte erfolgt. Das Minimum ist mit zunehmenden Temperaturen stärker ausgeprägt und nach kürzerer Zeit erreicht.

Es liegen vermutlich temperaturabhängige, diffusive Stofftransporte vor, die im Folgenden diskutiert werden. Bei Messbeginn wird ein homogener Öltropfen in eine wässrige Matrixphase gegeben. Die anfangs stark absinkenden Grenzflächenspannungen erklären sich aus der Tatsache, dass sich zufällig auch Moleküle auf oder in der Nähe der Grenzfläche befinden, von denen vermutlich grenzflächenaktive Wirkung ausgeht. Diese können durch die räumliche Nähe schnell spannungssenkend an die Grenzfläche bzw. grenzflächenpassierend in die Wasserphase diffundieren. Der exponentiell abnehmende Verlauf der Messwerte mit der Zeit kommt vermutlich dadurch zustande, dass Moleküle dieser Kategorie in immer zeitaufwendigeren diffusiv zurückzulegenden Wegstrecken aus dem Tropfeninneren zur und über die Tropfengrenzfläche in die Wasserphase zu transportieren sind. Wenn demnach die Zeit zur Gleichgewichtseinstellung zwischen $T = 25^\circ\text{C}$ und $T = 40^\circ\text{C}$ vergleichend kürzer wird, kann eine thermisch begünstigte Diffusion im Tropfen unterstellt werden.

Ab $T = 70^\circ\text{C}$ kommt es, wie oben beschrieben, zunächst zu einer Unterschreitung des Gleichgewichtswertes und anschließend erst zu einer asymptotischen Annäherung. Es existiert also

offenbar ein zweiter Diffusionsstrom, der bei höheren Temperaturen durch die zunehmenden Löslichkeiten von Kohlenwasserstoffen im Wasser wirksamer und einflussreicher wird. Es kann vermutet werden, dass es sich bei diesem diffusiven Stoffstrom um den Transport ölicher Komponenten innerhalb der Wasserphase handelt. Die in die wässrige Matrixphase übergegangen Moleküle werden diffusiv abtransportiert, jedoch nicht mehr innerhalb eines begrenzten, vereinfacht als Kugel angenommenen Tropfenraumes, sondern in einen halbunendlichen Raum. Die Wasserphase lässt sich anschaulich als eine aus kugelschalenähnlichen Schichten zusammengesetzte Phase verstehen, die sich schichtweise an der diffundierenden, phasenübertretenden, öligen Komponente sättigt. Weitere phasenübergende Kohlenwasserstoffe müssen somit immer weitere Strecken im diffusiven Abtransport zurücklegen.

Die Ausbildung eines Grenzflächenspannungsminimums deutet an, dass der diffusive Transport innerhalb des Öltropfens mit zunehmender Temperatur begünstigt wird, die grenzflächennahe Ansammlung dieser Komponente führt vorübergehend zu einer verstärkten Absenkung der Grenzflächenspannung. Der diffusiv langsamer verlaufende Abtransport dieser Komponenten in der wässrigen Phase verursacht dann die asymptotische Annäherung in Richtung höherer Grenzflächenspannungen bis zu seinem Gleichgewichtswert σ_∞ . Dem beschleunigten Transport grenzflächenaktiver Komponenten im Öl steht ein verlangsamer Abtransport selbiger Komponente im wässrigen Medium entgegen.

Es handelt sich somit um konkurrierende Diffusionsvorgänge. Die Diffusion der grenzflächenaktiv wirkenden Kohlenwasserstoffe zur Phasengrenze hin bewirkt und kontrolliert die abnehmende Grenzflächenspannung mit steigender Temperatur bis zum Minimum. Der mit der Temperatur steigende Diffusionsmengenstrom sorgt in immer kürzerer Zeit für eine gesättigte Tropfengrenzfläche. Die Diffusion der Komponenten aus der Grenzfläche und deren Abtransport und Einlösung in die wässrige Matrixphase kontrolliert den Anstieg der Grenzflächenspannung bei Temperaturen $T \geq 70^\circ\text{C}$.

Um die Spekulationen über die zeitlichen Verläufe der Grenzflächenspannungswerte in Abhängigkeit konkurrierender, thermischer Diffusionsvorgänge zu untermauern, werden im Folgenden die beiden Diffusionsstoffströme näher betrachtet. Die absoluten Werte der Diffusionskoeffizienten dieser grenzflächenaktiven Kohlenwasserstoffkomponenten sollen vergleichend Aussagen über die temperaturabhängigen, diffusiven Stoffmengenströme sowohl im Mineralöl als auch im Wasser ermöglichen.

Der Diffusionskoeffizient geht nach dem 1. Fick'schen Gesetz gemäß Gleichung 8.10 linear in den diffusiven Stoffmengenfluss ein [Baeh 1998].

$$\dot{n}_{A,\text{rel}} = D_{AB} \cdot \frac{dc_A}{dy} \quad (\text{Gl. 8.10})$$

Die Diffusionsstromdichte $\dot{n}_{A,\text{rel}}$ ist durch einen dem Fourier'schen Gesetz entsprechenden empirischen Ansatz durch Gleichung 8.10 beschreibbar. Vereinfacht wird die ölige Phase, die wässrige Phase und die grenzflächenaktiven Komponenten des Öls als jeweils eine Pseudo-Phase verstanden. Die Beschreibung derer Diffusion reduziert sich also jeweils auf ein Pseudo-Zweistoffsystem, grenzflächenaktive Komponente im Mineralöl bzw. im Wasser. Diffusion soll entsprechend Gleichung 8.10 nur einseitig in Richtung y erfolgen, die aus dem Öl in die Wasserphase gerichtet ist. Der Proportionalitätsfaktor D_{AB} [m^2/s] in der Gleichung ist der Diffusionskoeffizient und dient der Berechnung des thermisch bedingten Transports der öligen Komponenten mit grenzflächenaktivem Effekt. Dieser Faktor ist also ein Maß für die Beweglichkeit der lipophilen Teilchen A in wässrigem Lösungsmittel B. Der Diffusionskoeffizient D_{AB} ist nach der Stokes-Einstein-Gleichung 8.11 abhängig von den Parametern Temperatur T , Substanz (Teilchenradius) r_i sowie der dynamischen Viskosität η [Weiß 1996].

$$D_{AB} = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_B \cdot r_A} \quad (\text{Gl. 8.11})$$

Gleichung 8.11 zufolge ist der Diffusionskoeffizient D_{AB} umso größer, je kleiner der hydrodynamische Teilchenradius der Komponente A, die Viskosität der Lösung B und je höher die Temperatur ist. Nach Stokes und Einstein ist der Diffusionskoeffizient bei Betrachtung der gleichen Komponente A proportional zu T/η . Nach [Chri 2005] und (Gl. 8.11) kann der Diffusionskoeffizient flüssiger Stoffe, der bei einer Temperatur T_1 bekannt ist und bei der das ruhende Medium eine dynamische Viskosität von η_1 aufweist, nach einer von Wilke und Chang [Wilk 1955] aufgestellten Beziehung (Gl. 8.12) auf einen Zustand „2“ mit T_2 und η_2 umgerechnet werden.

$$D_2 = D_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{\eta_1}{\eta_2} \tag{Gl. 8.12}$$

Dazu sind sowohl die Viskositätsänderungen des Modell-Mineralöls als auch der Wasserphase in Abhängigkeit der Temperatur interessant, denn beide stellen für die diffundierenden öligen Komponenten mit „Grenzflächenaktivitäts-Effekt“ das Lösungsmittel. Nach der in Kapitel 5.9.1 beschriebenen Methode wurden die Viskositäten des Modell-Mineralöls BP 400N[®] mittels des in Kapitel 5.9.2 vorgestellten Rheometers empirisch bei fünf verschiedenen Temperaturen bestimmt. In Abbildung 8.30 sind die Ergebnisse der Viskositätsmessungen des Mineralöls zusammengetragen.

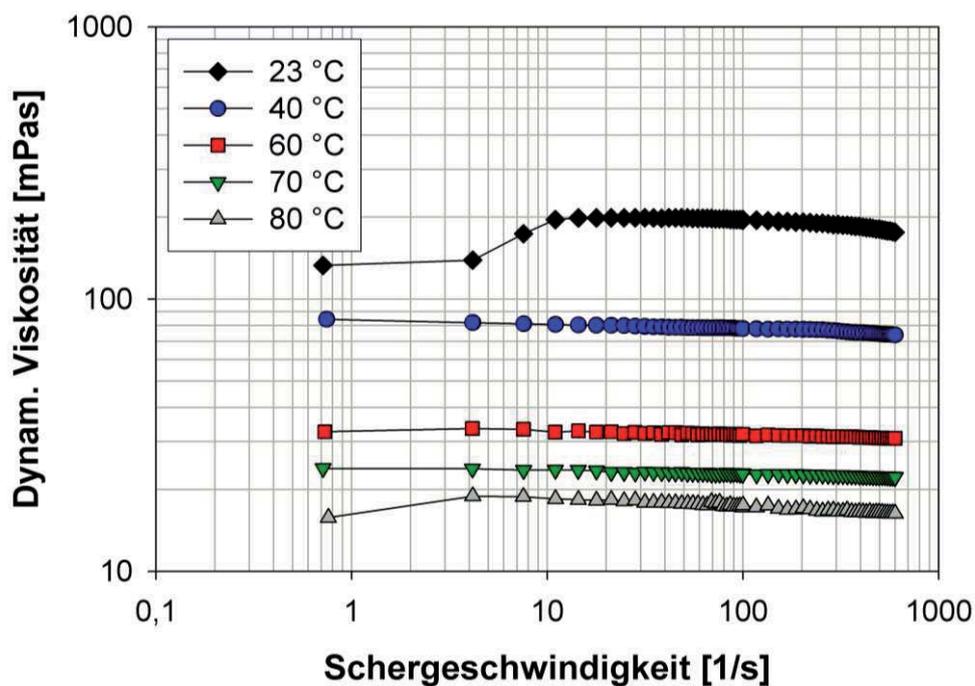


Abb. 8.30: Viskositäten des Modell-Mineralöls BP 400N[®] in Abhängigkeit der Temperatur und der Schergeschwindigkeit in doppelt-logarithmischer Auftragung unter Atmosphärendruck

Die diffusiven Stoffmengenströme im Mineralöl und in der Wasserphase beruhen demnach hauptsächlich auf der Temperaturabhängigkeit der Lösungsmittelviskositäten. Die Viskositäten und die, gemäß der in Kapitel 5.3 beschriebenen Vorgehensweise, gemessenen Dichten beider Lösungsmittel sind in Abbildung 8.31 graphisch aufgetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Messwerte des Mineralöls mit Dreiecks-Symbolen dargestellt, die physikalischen Eigenschaften des Wasser aus [Wagn 2008] mit runden Symbolen vereinheitlicht.

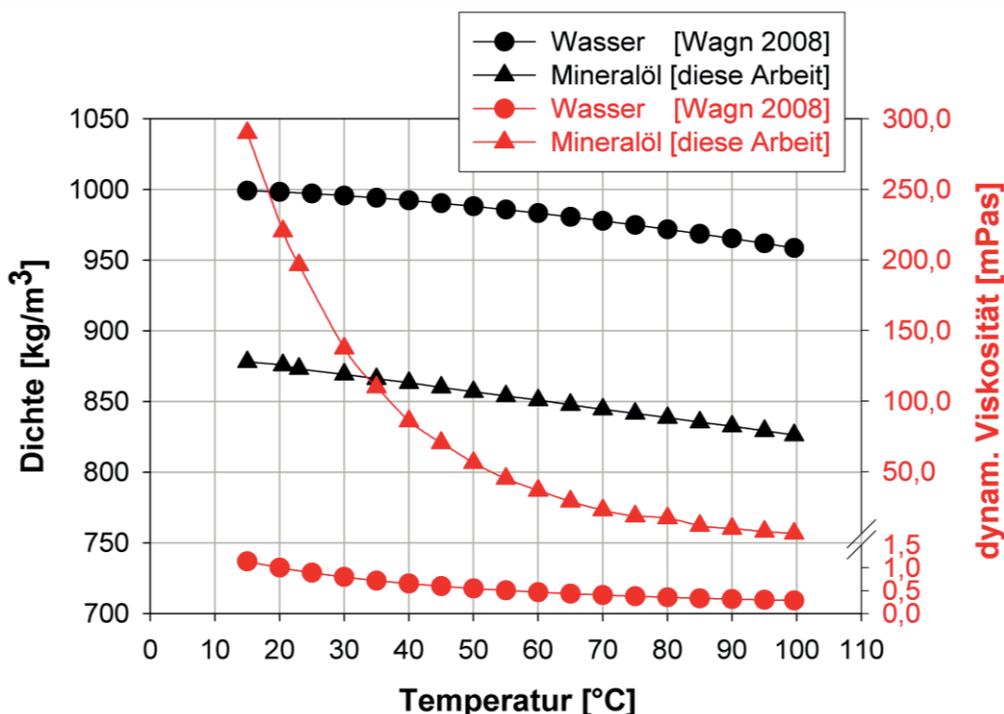


Abb. 8.31: Dichten und dynamische Viskositäten von Wasser und Mineralöl BP 400N[®] im Temperaturbereich zwischen $T = 15^\circ\text{C}$ und $T = 100^\circ\text{C}$ unter Atmosphärendruck (Tabellarische Auflistung der Messwerte der Ölphase: Anhang II.IX)

Entsprechend des exponentiellen Ansatzes nach Arrhenius (Gleichung 8.13) wurden die Viskositätswerte im Temperaturbereich zwischen $T = 20^\circ\text{C}$ und $T = 120^\circ\text{C}$ inter- bzw. extrapoliert und sind in Anhang II.IX tabelliert.

$$\eta \approx e^{\frac{E_A}{kT}} \quad (\text{Gl. 8.13})$$

Darin entspricht die Aktivierungsenergie E_A der Energiemenge, die ein in Flüssigkeit befindendes Molekül benötigt, um den Anziehungskräften der Nachbarmoleküle zu entkommen. Entsprechend Gleichung 8.13 nimmt demnach die Viskosität mit steigender Temperatur exponentiell ab.

Entsprechend Gleichung 8.12 können aus den Viskositäts- und Dichtemesswerten die relativen Änderungen der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur sowohl im Lösungsmittel Mineralöl als auch in der Wasserphase berechnet werden. Abbildung 8.32 zufolge ist die temperaturbedingte Zunahme der Diffusionskoeffizienten selbiger Komponenten mit „grenzflächenaktivem Effekt“ in der Mineralölphase stärker ausgeprägt als in der Wasserphase. Die Temperaturabhängigkeit der Ölviskositäten ist gemäß Abbildung 8.31 stärker ausgeprägt als die der wässrigen Phase.

Die relative Zunahme des diffusiven Stofftransports an grenzflächenaktiver Mineralölkomponente im öligen Tropfenmedium überwiegt im untersuchten Temperaturbereich der in wässriger Matrixphase. Bei $T = 100^\circ\text{C}$ unterscheiden sich beide temperaturabhängigen Steigerungen der Diffusionskoeffizienten etwa um den Faktor 10.

In Anhang II.X und II.XI sind absolute Werte von Diffusionskoeffizienten tabelliert. In Anhang II.X sind die Diffusionskoeffizienten von Kohlenwasserstoffkomponenten in wässriger Phase aufgeführt, im Teil XI des Anhangs II die Koeffizienten von Kohlenwasserstoffen (KW) in KW. Dabei wurden die Werte in die KW-Arten Paraffin, Olefin und Aromat gruppiert und gruppenintern nach Molekulargewicht und Hydrophobizität sortiert. Es zeigt

sich, dass bei Raumtemperatur sämtliche Diffusionskoeffizienten D_{KW} in KW im Größenordnungsbereich von $1E-08$ bis $1E-09$ m^2/s liegen.

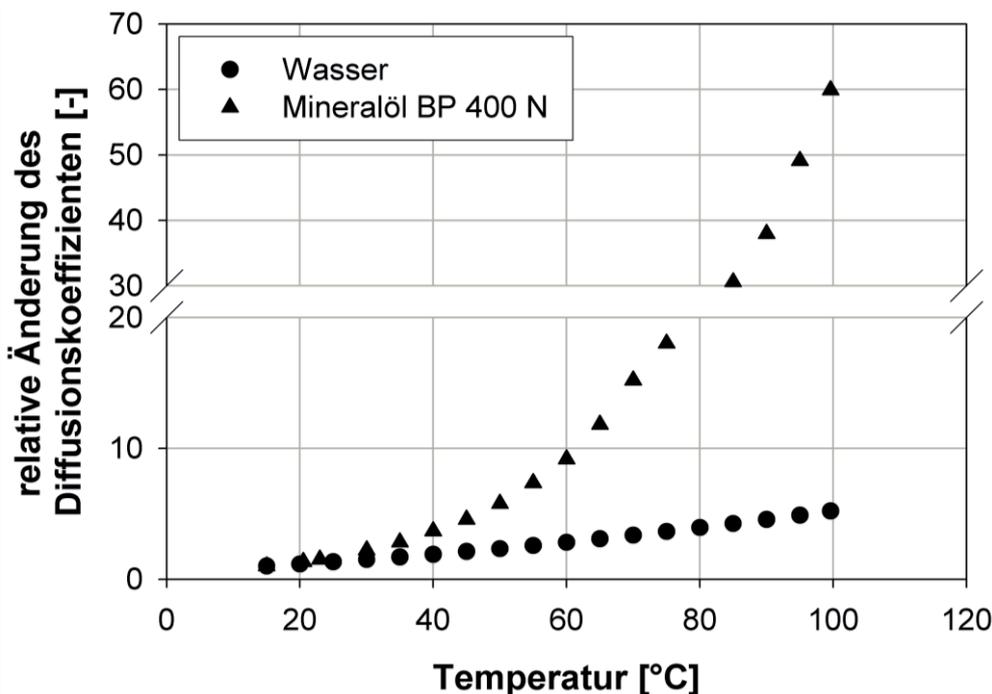


Abb. 8.32: Relative Änderungen der Diffusionskoeffizienten in den Lösemitteln Mineralöl bzw. Wasser in Abhängigkeit der Temperatur unter Atmosphärendruck

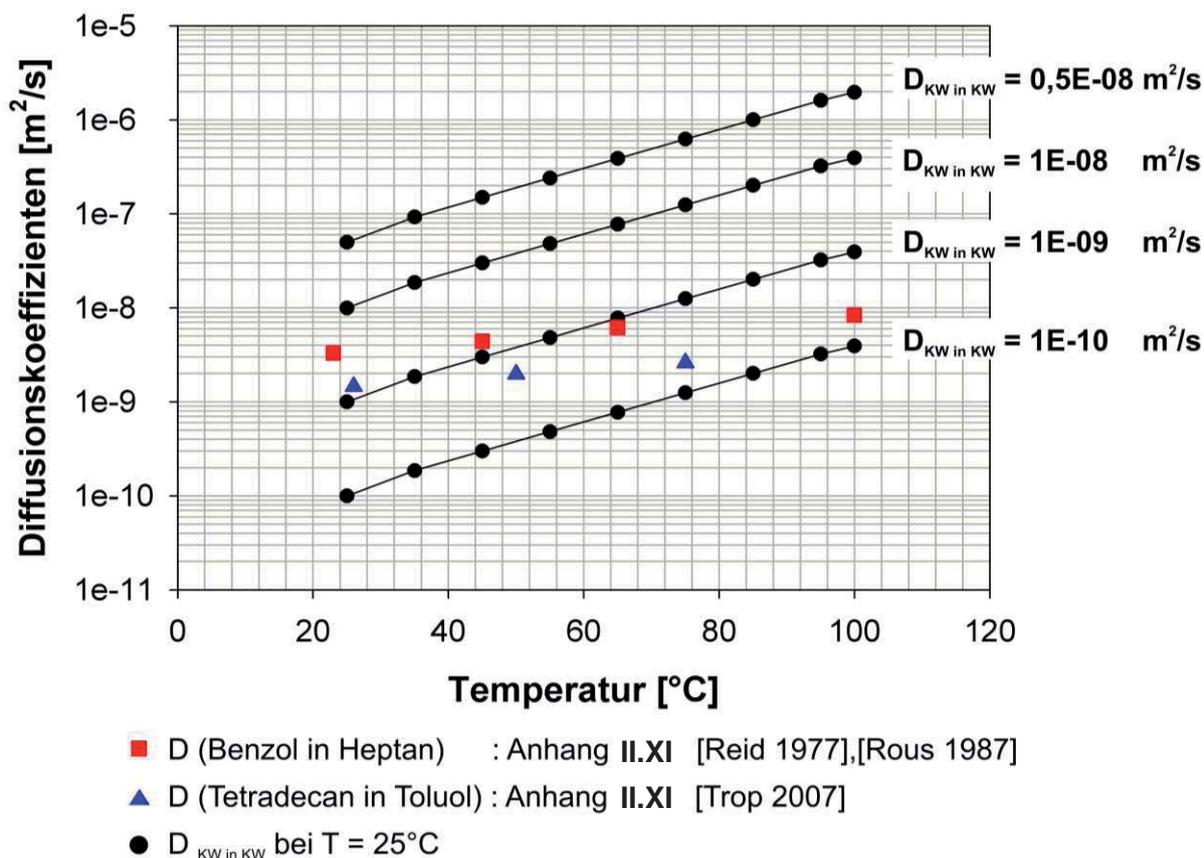


Abb. 8.33: Theoretische Temperaturabhängigkeiten von exemplarischen Diffusionskoeffizienten sowie literaturbekannten Kohlenwasserstoffkomponenten im Temperaturbereich von $T = 25$ °C - 100 °C unter Atmosphärendruck

Die Temperaturabhängigkeiten von vier exemplarischen Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 8.33 dargestellt. Der Wertebereich von $D_{KW \text{ in } KW} = 1E-08$ bis $1E-09 \text{ m}^2/\text{s}$ umfasst bei $T = 25^\circ\text{C}$ sämtliche Diffusionskoeffizienten lipophiler Komponenten in lipophilen Medien. Mit den temperaturabhängigen exemplarischen Diffusionskoeffizienten werden nahezu die gesamten möglichen Änderungen der Stofftransporteigenschaften von KW in KW erfasst. Die genaue Kenntnis der Ölzusammensetzung ist damit nicht zwingend erforderlich. Für zwei Stoffpaare sind literaturbekannte Werte zusätzlich ins Diagramm eingebunden.

Über das untersuchte Temperaturintervall von ca. $T = 80 \text{ K}$ steigern sich die Diffusionskoeffizienten ca. um den Faktor 14.

Den Messungen der dynamischen Grenzflächenspannungen liegen gemäß den Abbildungen 8.26 und 8.27 versuchsbedingt unterschiedliche Tropfenvolumina zugrunde. Die diffusiven, instationären Transportprozesse innerhalb des Tropfens lassen sich in guter Näherung auf Diffusionsbetrachtungen innerhalb einer Kugel übertragen. [Mers 1986] und [Crank 1975] zufolge kann bei Betrachtungen instationärer Diffusionsvorgänge in einer Kugel mit dem Radius r nach (Gl. 8.14) die Stoffmenge N_A der grenzflächenaktiven Komponente A bestimmt werden, die bis zur Zeit τ die Tropfenphasengrenze passiert. Dabei wird die innerhalb dieser Zeit übergehende Stoffmenge $N_{A\tau}$ auf die insgesamt übergehende Stoffmenge $N_{A\infty}$ bis zur Einstellung des Gleichgewichtes ($t \rightarrow \infty$) bezogen.

$$\frac{N_{A\tau}}{N_{A\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_{AB} \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot \tau}{r^2}\right) \quad (\text{Gl. 8.14})$$

Um den Einfluss der unterschiedlichen Tropfenvolumina in den Berechnungen der Stofftransportzeiten zu berücksichtigen, wurden beispielhaft drei Volumina ausgewählt. Die Öltropfenvolumina $V_{Tr} = 14, 33$ bzw. $66 \mu\text{l}$ entsprechen den Tropfendurchmessern $d_{Tr} = 3, 4$ bzw. 5 mm .

Um die gesamte benötigte Diffusionszeit zur Tropfengrenzfläche in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_{AB} und des Tropfendurchmessers d_{Tr} zu ermitteln, wurde der Faktor $N_{A\tau} / N_{A\infty}$ mit 99 % den Berechnungen zugrunde gelegt. Für die drei beispielhaften Tropfendurchmesser und die beiden Grenzwerte des Diffusionskoeffizienten-Wertebereichs ist in Abbildung 8.34 ein Arbeitsbereich skizziert. Innerhalb dieses aufgespannten Parameterbereichs kann in Abhängigkeit der Parameter D_{AB} , Temperatur und Tropfendurchmesser die Geschwindigkeit des diffusiven Stofftransports innerhalb der dispersen Tropfenphase abgeschätzt werden.

Die erforderlichen Transportzeiten verschieben sich innerhalb der Diffusionskoeffizienten-Grenzkurven mit $D_{KW \text{ in } KW} = 1E-9$ bis $1E-08 \text{ m}^2/\text{s}$ mit zunehmenden Tropfendurchmessern zu größeren Werten. Steigende Temperaturen wirken sich zeitverkürzend aus.

Es zeigt sich, dass selbst bei Tropfenvolumen von $66 \mu\text{l}$ zum Übergang von 99 % aller phasenwechselnden, lipophilen Komponenten nie mehr als ca. 1 h benötigt wird. Triebkraft des Stoffübergangs ist die mit steigender Temperatur zunehmende Löslichkeit öligere Komponenten in der Wasserphase. Verglichen mit der zur Einstellung des Gleichgewichtes benötigte Zeit von $t_{GGW} > 18 \text{ h}$ entfällt demnach auf die diffusiven Transportvorgänge grenzflächenaktiver Ölkompnenten im Öltropfen nur ein Bruchteil der Zeit, die offenbar der konkurrierende Diffusionsstrom innerhalb der Wasserphase zum Abtransport beansprucht. Durch die Abnahme der benötigten Diffusionszeitspanne von 1 Minute oder weniger bei Temperatursteigerung liegen die Widerstände des Stoffübergangs fast ausschließlich wasserseitig.

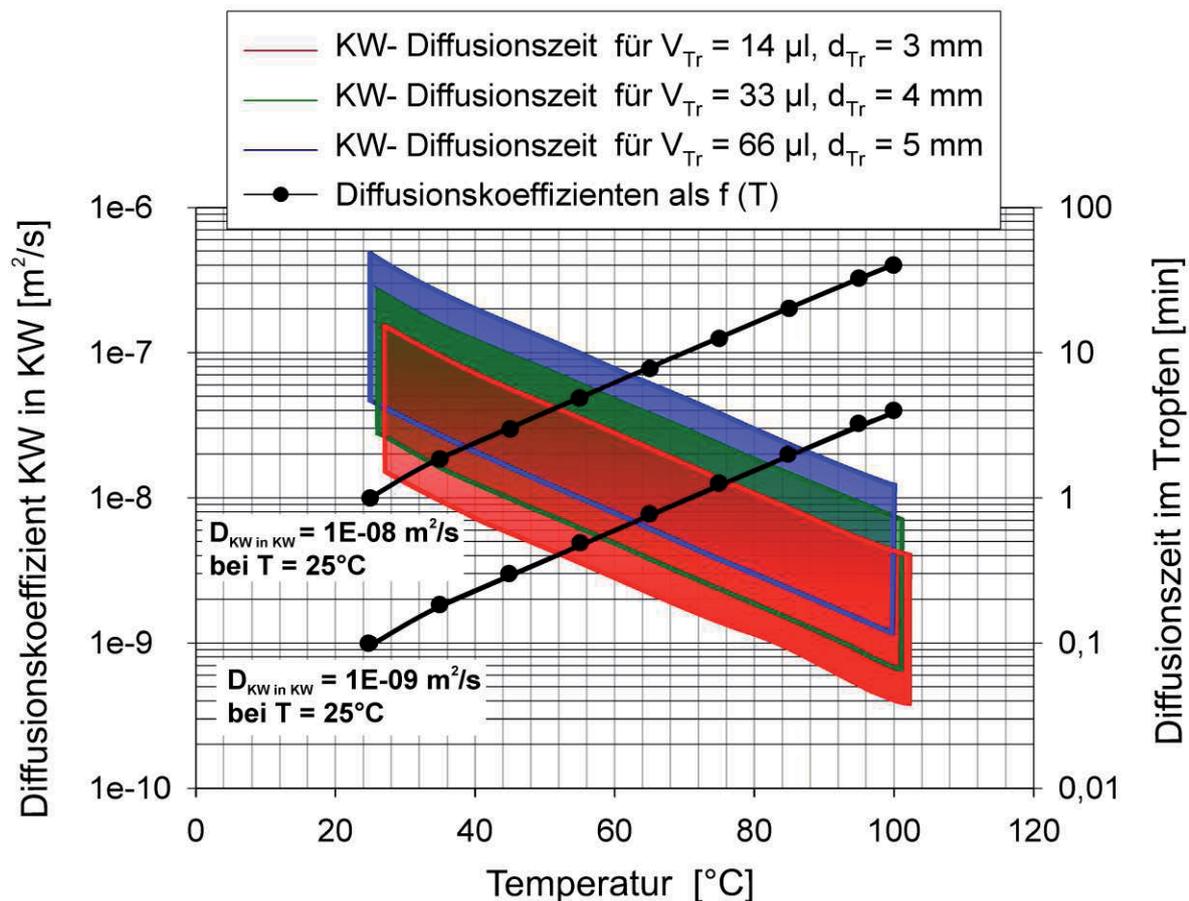


Abb. 8.34: Berechnung der erforderlichen Diffusionszeiten von Ölkomponten innerhalb des Öltropfens in Abhängigkeit der Temperatur und der Tropfengröße im Wertebereich literaturbekannter Diffusionskoeffizienten (Anhänge II.X-II.XI)

Bei isothermen, dynamischen Grenzflächenspannungsmessungen beruht somit das ab Temperaturen von $T > 70\text{ °C}$ auftretende Minimum auf einem gegenüber der Tropfeninnendiffusion verlangsamteten Abtransport „grenzflächenaktiv-wirkender“ Kohlenwasserstoffe ins Wasser. Dadurch wird eine temporäre Komponentenanreicherung auf der Phasengrenze verursacht, die in Grenzflächenspannungen unterhalb des Gleichgewichtswertes resultiert.

8.5.2 Ö / W - Systeme in Gegenwart von Tensiden

Die disperse und die kontinuierliche Phase wurden vor Versuchsbeginn durch Übereinanderschichtung einer Öl- und einer Wasserphase unter leichtem Rühren gegenseitig vorgesättigt. Die Tensidzugabe wurde ausschließlich über die Wasserphase vorgenommen. Die tensidfreien Öltropfen werden in die tensidbelastete Wasserphase injiziert. Das Tensid wird zunächst zur Tropfengrenzfläche diffundieren und sich anschließend bis zur erneuten Gleichgewichtseinstellung im Tropfenvolumen und auf der Grenzfläche bis zur Sättigung anreichern. In Abhängigkeit der Temperatur verändern sich sowohl die Öl- / Wasser - Gleichgewichte als auch die Verteilungskoeffizienten des Tensids.

Aus den Abbildungen 7.36 bis 7.38 geht hervor, dass von allen verwendeten Tensiden eine grenzflächenspannungssenkende Wirkung entsprechend ihrer Konzentrationen ausgeht. Daraus kann bei allen tensidbelasteten Systemen dieser Arbeit eine adsorbierte Tensidschicht auf der Öltropfenoberfläche angenommen werden.

Die Adsorption grenzflächenaktiver Substanzen ist ein zeitabhängiger Vorgang, der nach der Erzeugung einer neuen Grenzfläche beginnt und dann abgeschlossen ist, wenn sich hinsichtlich der Tenside ein Gleichgewicht zwischen Grenzflächenbeladung und Volumenphasenkonzentration eingestellt hat.

zentrationen eingestellt hat. Der Versuchsaufbau und die -durchführung sind in den Kapiteln 5.4.1 und 5.4.2 beschrieben. Die tensidspezifischen Messwerte sind in Kapitel 7.4.2 gezeigt.

In diesem Unterkapitel werden aus den Messwerten der Grenzflächenspannung in tensidbelasteten Disperssystemen das Adsorptions- und Desorptionsverhalten der Tenside an Öl-/Wasser-Grenzflächen bei Temperaturvariation und in Gegenwart verdichteten Propans diskutiert. Daraus werden Stoffsystemvoraussetzungen und erforderliche Tensideigenschaften abgeleitet, die entsprechend eine Emulsionspaltung zulassen oder nicht.

Ein Vergleich der temperaturabhängigen Grenzflächenspannungsmesswerte zeigt zum einen die tensidspezifischen Unterschiede in ihrem Grenzflächenverhalten. Zum anderen deuten die Ergebnisse an, dass die konzentrations-, temperatur- und zeitabhängigen Grenzflächeneigenschaften der Tenside der Erklärung mit mehreren überlagerten Phänomenen bedürfen.

Das Vorliegen thermischer Fluktuationen auf der Grenzfläche kann allen untersuchten dispersen Systemen unterstellt werden. Bereits [Zana 1987] hat ständige Auf- und Abbauprozesse von Tensidaggregaten auf die stete Fluktuation einzelner Moleküle zurückgeführt. Nach [Hies 2005] treten in Flüssigkeiten hohe Platzwechselraten der Flüssigkeitsteilchen auf, die bereits bei Raumtemperatur bei ungefähr 10^8 Wechseln pro Sekunde liegen. Das führt zu dem Schluss, dass eine Grenzfläche nicht fest in ihrer Gleichgewichtsposition verharrt, sondern wie die Teilchen selbst um diese fluktuiert. Vom Standpunkt der statistischen Thermodynamik müssen die mikroskopischen Bewegungen der Grenzfläche selbst und der dort befindlichen amphiphilen Moleküle bei Temperatursteigerung zunehmen. Ins System eingebrachte Energie wird nach dem Gleichverteilungssatz in eine Bewegung in Form von Translation, Rotation und Schwingung umgewandelt. Gemein sind den betrachteten Stoffsystemen somit die mit steigendem Temperaturniveau zunehmenden Fluktuationen der Grenzflächenpositionen. In Gegenwart von grenzflächenaktiven Substanzen muss auch deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit unter thermischer Belastung in der Grenzfläche abnehmen.

Die untersuchten Systeme verfügen über charakteristische Besonderheiten, die im Folgenden aufgezeigt und diskutiert werden.

8.5.2.1 FAEO / Mineralöl / Wasser

Disperse Stoffsysteme in Gegenwart von Tensiden dieser Gruppe (Dehydol LS3 DEO-N[®] und Dehydol 04[®]) zeigen durch die grenzflächenspannungsabsenkende Wirkung Effektivität und Präsenz auf der Tropfenoberfläche, die mit steigender Temperatur abnimmt. Während ab ca. $T = 120^\circ\text{C}$ die Wirkung von Dehydol LS3 DEO-N[®] soweit abgenommen hat, dass es sich ähnlich eines Systems ohne Tensidzugabe verhält, stellt sich beim hydrophileren Gruppenpartner Dehydol 04[®] ab ca. $T = 60^\circ\text{C}$ ein nahezu konstanter Wert der Grenzflächenspannung ein. Ein theoretischer Erklärungsansatz wird anhand der schematischen Darstellung in den Abbildungen 8.35 und 8.36 gegeben.

Schematisch sind effektive, hydrathüllenbedingte Tensidgeometrien in Abhängigkeit der Temperatur skizziert. Dabei ist die Form der Molekülkontur ein Indikator für den HLB-Wert. Durch die grünen Pfeile wird die bevorzugte Löslichkeit angedeutet. Auf der rechten Seite der Abbildung ist jeder Tensidgeometrie die bevorzugte Grenzflächenkrümmung zugeordnet. Mit steigender Temperatur nimmt die Hydratation des Tensidkopfes ab, das Molekül verschlankt und stabilisiert bei der Phaseninversionstemperatur PIT (zwischen T_o und T_u) planare Grenzflächen. Weitere Temperatursteigerung führt zur forcierten Ausbildung einer konkaven Tropfenbegrenzung, disperse Phase und Dispersionsmittel tauschen ihre Anordnung. Das Tensid wird mit steigender Temperatur lipophiler und die Tensidfilmkrümmung immer unpassender, um einerseits die ursprünglich zu stabilisierende Tropfenform anzunehmen und andererseits die Ölphase als disperse Phase zu umschließen.

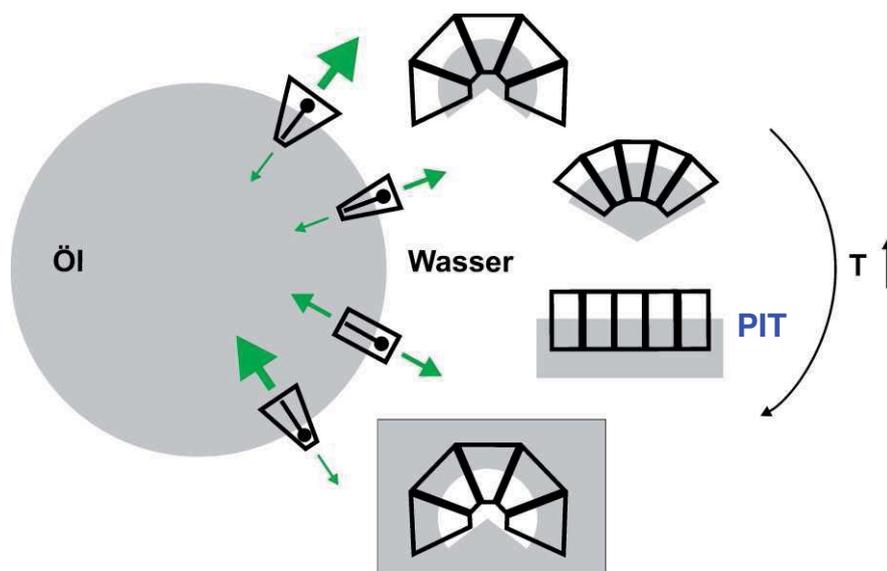


Abb. 8.35: Temperaturbedingte Änderungen der effektiven, hydrathüllenbedingten Tensid-geometrie und zugehörige Grenzflächenkrümmungen des Tensidfilms

Die schematische Darstellung 8.36 könnte eine Erklärung für das temperaturabhängige Grenzflächenverhalten der Fettalkoholethoxylate (FAEO) sein. Abbildung 8.36 führt einen Vergleich beider verwendeter Tenside dieser Gruppe durch und zeigt deren Veränderungen in Geometrie und bevorzugtem Aufenthaltsort auf einer Temperaturskala.

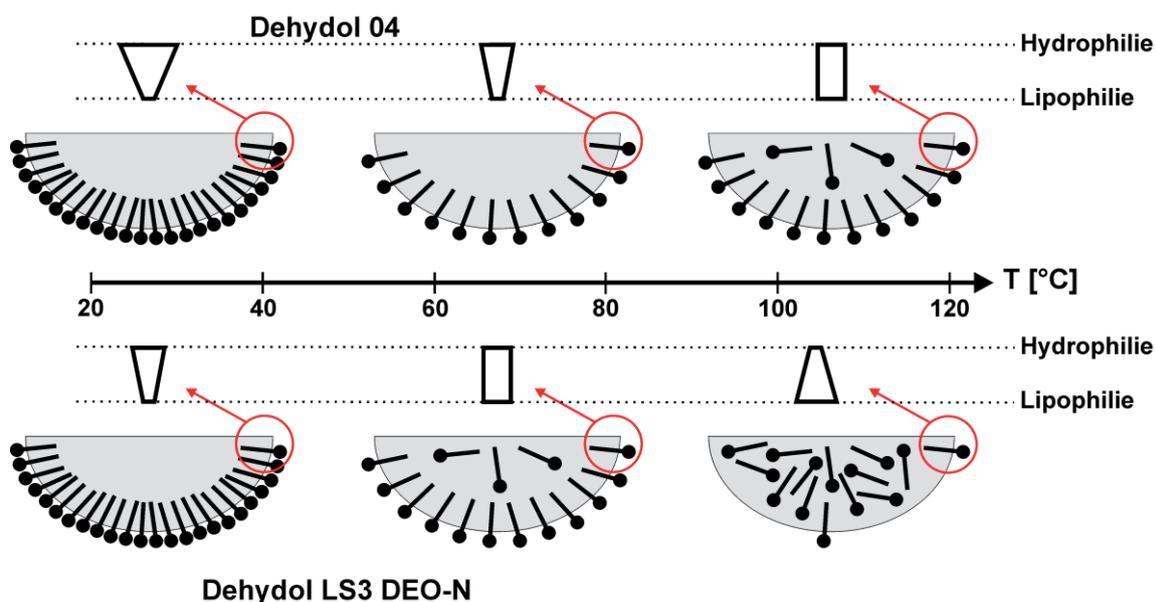


Abb. 8.36: Schematische Darstellung des grenzflächennahen Tensidverhaltens der ethoxylierten Fettalkohole in Abhängigkeit der Temperatur

Dehydrol LS3 DEO-N[®] beginnt bereits auf Raumtemperaturniveau mit einer schlankeren Molekülform. Die PIT und ein lipophilerer Charakter zeichnen sich im Vergleich zu Dehydrol 04[®] bei niedrigeren Temperaturen ab. Die maximale, in den Untersuchungen eingestellte, Temperatur von $T = 120^{\circ}\text{C}$ reicht aus, um die Wirkung der grenzflächenaktiven Substanz nahezu auszuschalten. Die Tenside werden vermutlich von der Grenzfläche in die ölige disperse Phase hineingezogen, die Wahrscheinlichkeit einer adsorptiven Neubesetzung an Tensiden ist aufgrund der thermisch bedingten Moleküldynamik gering.

Dehydrol 04[®] weist aufgrund der größeren Hydrophilie einen stärker pyramidenförmigen Bau auf, somit ist dessen hydrathüllenbedingte Verschlangung durch die Hydrophilieabnahme des

Tensidkopfes nur durch höhere Temperaturen erreichbar. Offenbar lässt sich dessen Grenzflächenpräsenz nicht ganz aufheben. Der in Abbildung 7.36 ab ca. $T = 70^\circ\text{C}$ nahezu parallele Verlauf der Grenzflächenspannungswerte in bzw. ohne die Gegenwart des Tensids kann vermutet werden, dass die Anzahl verbliebener Tensidmoleküle auf der Grenzfläche trotz ungünstiger effektiver Molekülgeometrie schon aufgrund ihrer Anwesenheit einen grenzflächen-spannungssenkenden Effekt ausüben. Der lipophile Charakter ist durch den gleichen Temperaturendwert von $T = 120^\circ\text{C}$ nicht so weit fortgeschritten wie bei Dehydol LS3 DEO-N[®].

8.5.2.2 NLES / Mineralöl / Wasser

Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannungen dieses Systems gleichen denen der oben beschriebenen Fettalkoholethoxylate bei $c_T < \text{CMC}$, unterscheiden sich aber deutlich von ihnen bei $c_T > \text{CMC}$.

Bei einer Konzentration unterhalb CMC ist die Grenzfläche gemäß Abbildung 4.12 nicht vollständig gesättigt. Abbildung 7.37 zufolge ist die Effektivität des Tensids bei $T = 40^\circ\text{C}$ am höchsten. Die effektive Tensidgeometrie ändert sich vermutlich nicht, die Temperatur hat keinen Einfluss auf die Hydro- und Lipophilieeigenschaft des grenzflächenaktiven Moleküls. Somit werden gute Tensidlöslichkeiten in Wasser und geringe im Öl temperaturunabhängig beibehalten. Ionische Verbindungen sind wahrscheinlich häufig aufgrund der zunehmenden Dissoziation mit steigender Temperatur gleichbleibend oder besser wasserlöslich. Entsprechend der thermischen Fluktuationen verringert sich deren Grenzflächenkonzentration, ab $T = 70^\circ\text{C}$ liegt nur noch eine geringfügige Wirkung des Tensids vor. Aufgrund des überwiegenden Hydrophilieanteils kann ein vermehrter Aufenthalt in der kontinuierlichen Wasserphase vermutet werden.

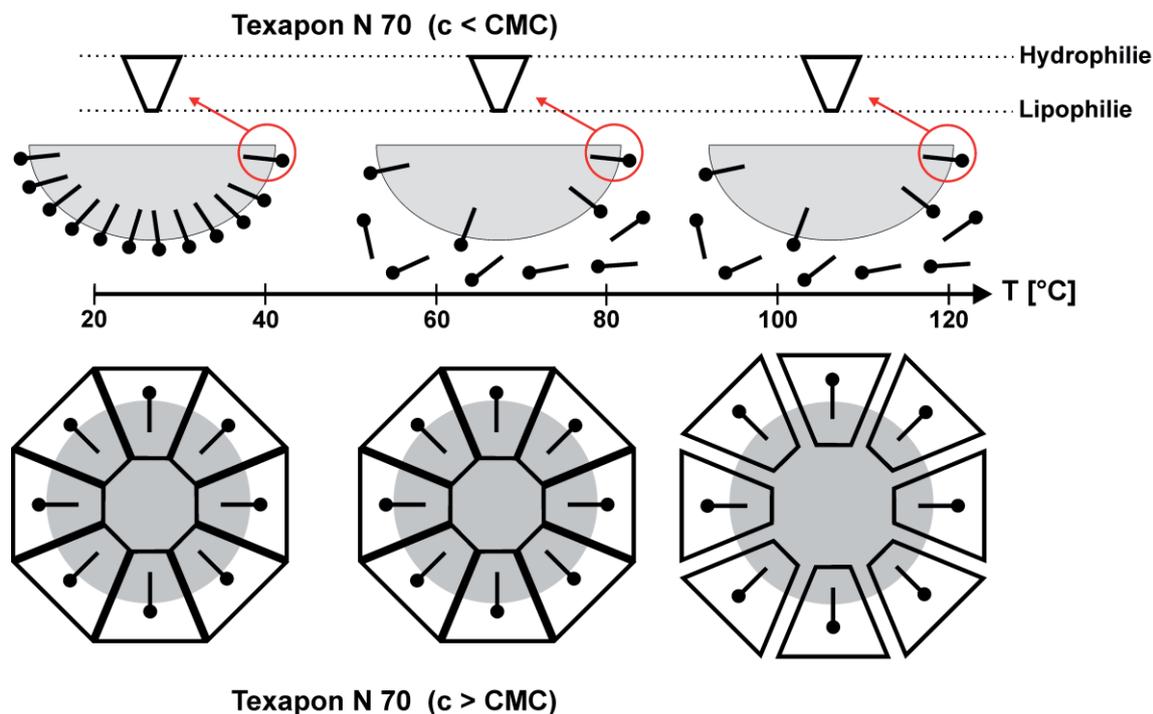


Abb. 8.37: Temperatur- und konzentrationsabhängiges Tensidverhalten des anionischen Natriumlaurylethersulfats Texapon N 70[®] an Ö/W - Grenzflächen

Das Tensidverhalten ändert sich jedoch bei Konzentrationen oberhalb der CMC im Vergleich zu den anderen dispersen Systemen vorliegender Arbeit. Die Grenzfläche ist tensidgesättigt und steht mit einzelnen gelösten Molekülen und Mizellen in wässriger Umgebung im Gleichgewicht. Interessanterweise scheint gemäß Abbildung 7.37 zufolge die Grenzflächenspannung

kaum eine Funktion der Temperatur zu sein. Erst an der oberen Grenze des untersuchten Temperaturbereichs von $T = 120^\circ\text{C}$ scheint die thermische Energie eine leichte Beeinflussung auf die Tenside auszuüben. Modellhaft könnte sich das Tensidverhalten als „Käfigbildung“ um den dispersen Öltropfen beschreiben lassen. Nahezu unabhängig der Grenzflächenspannung des reinen Tropfenmaterials gegenüber Wasser aus Abbildung 7.32 bleibt die tensidbedingte Grenzflächenspannung konstant. Bereits in Kapitel 7.1.3.3 zeigt sich im Pseudo-Binärstoffsystem Tensid / Propan dessen Neigung zur Bildung mizellarer Strukturen, die mit zunehmendem Systemdruck fester und kompakter erscheinen. Somit prägt die käfigartige Tensidumhüllung dem Gesamtsystem eine von der Temperatur nahezu unbeeinflusste Grenzflächenspannung auf. In Abbildung 8.37 ist das schematisch skizziert. Vermutlich reicht die Tensidkonzentration unterhalb der CMC für den Aufbau der Käfigstruktur nicht aus.

Im Zusammenhang mit diesem Erklärungsansatz scheint es sinnvoll, den Stoffübergang von Propan durch tensidbelastete Ö / W-Grenzflächen zu messen und hinsichtlich eines zusätzlichen Transportwiderstandes zu untersuchen. Dazu wurde ein Messprinzip entwickelt und in eine apparative Konstruktion umgesetzt, die im Anhang II.XII näher beschrieben ist.

8.5.2.3 APG / Mineralöl / Wasser

Die Abhängigkeit des Grenzflächenverhaltens dieses Tensidtyps von der Konzentration an grenzflächenaktiver Substanz erscheint marginal. Zwar ist die Grenzflächenspannung bei $c > \text{CMC}$ niedriger als unterhalb der kritischen Konzentration, jedoch weist die geringe Differenz der Spannungswerte beider Messreihen auf die Nähe zur CMC hin.

Mit steigender Temperatur nähern sich die Messwerte des tensidbelasteten Systems den Werten des reinen Binärsystems ohne Tensidzugabe an, die Tensidwirkung sinkt.

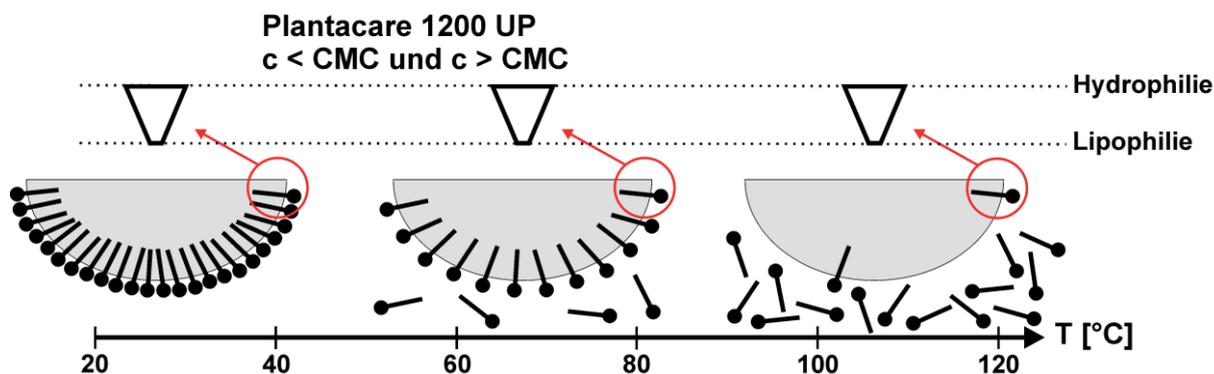


Abb. 8.38: Schematische Darstellung der temperaturabhängigen Tensidkonzentration und -geometrie auf der Grenzfläche und in den angrenzenden Volumephasen des Tensids Plantacare 1200 UP[®]

Anhand der Entmischungsversuche der Pseudo-Binärssysteme Tensid / Wasser und Tensid / Mineralöl in den Kapiteln 7.2.1.4 bzw. 7.2.2.3 konnte keine Temperaturabhängigkeit der gegenseitigen Löslichkeiten festgestellt werden. Die mit zunehmender Temperatur nachlassende Effektivität der grenzflächenaktiven Substanz lässt sich nicht auf eine Geometrieänderung und Hydrophilieabnahme zurückführen.

Obwohl das Zucker-Tensid Plantacare 1200 UP[®] (APG) ebenso wie das Natriumlaurylathersulfat Texapon N 70[®] (NLES) Emulsionen vor der Spaltung nach dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren schützt, kann keine Bildung einer käfigartigen Struktur der Tensidmoleküle angenommen werden. Wird somit eine Strukturänderung und zusätzlich ein temperaturinduzierter Löslichkeitseffekt als Erklärung ausgeschlossen, scheint die abnehmende Effizienz auf einer nachlassenden Tensidpräsenz auf der Grenzfläche wahrscheinlich. Abbildung 8.38 skizziert das für diesen Tensidtyp charakteristische Grenzflächenverhalten.

Die thermischen Fluktuationen bewirken einen gegenüber der Grenzfläche bevorzugten Aufenthalt innerhalb einer Volumenphase, aufgrund der temperaturunabhängigen Hydrophilie in der wässrigen Matrixphase.

Die temperatur- und konzentrationsabhängigen Grenzflächenspannungen der Pseudo-Ternärsysteme Mineralöl / Wasser / Tenside geben Hinweise auf das grenzflächennahe Tensidverhalten, dem Bestreben der Mizellbildung und auf die molekularen Wechselwirkungen mit den angrenzenden Volumenphasen Öl und Wasser. Texapon N 70[®] zeigt eine charakteristische Eigenschaft in der temperaturunabhängigen Bildung einer käfigartigen Struktur, die scheinbar dem eingeschlossenen, dispersen, öligen Medium eine Tropfenkontur und damit eine von der Temperatur unabhängige einheitliche Grenzflächenspannung aufprägt. Die Grenzflächenspannungswerte der anderen Tenside weisen Ähnlichkeiten auf, aus denen sich jedoch Vorhersagen auf Spaltbarkeit nur bedingt treffen lassen. Jedoch in Kombination mit den Löslichkeitsuntersuchungen der Binärstoffsysteme Tensid/Emulsionskomponenten lassen sich die Grenzflächenverhalten sowie temperaturabhängige Tensideigenschaften ableiten.

Die empirische Bestimmung der Grenzflächenspannung ist somit ein hinreichendes, aber nicht ausreichendes Kriterium zur vorhersagbaren Beurteilung der Spaltbarkeit disperser Systeme. Insbesondere ist aus den Messdaten nicht abzuschätzen, ab welcher Temperatur das disperse System aufgrund abnehmender Grenzflächenkonzentration oder Geometrieänderung der Tenside in Gegenwart von Propan spaltbar ist. Zudem geht aus den Messungen der Grenzflächenspannungen nicht hervor, ob und inwieweit sich die Tensidhydrophilie thermisch bedingt ändert. Vergleichbar den Versuchen mit Plantacare 1200 UP[®] nimmt zwar die grenzflächenspannungssenkende Tensidwirkung ab, das System scheint einer Phasenseparation zugänglich, jedoch würde die Zugabe von Propan zu einem stabilen Schaum- oder Gelzustand führen.

In Tabelle 8.07 sind für die verwendeten Tenside die vermuteten Effekte kategorisiert, die für die unterschiedlichen Grenzflächenverhalten eine plausible Erklärung bieten können. Dabei liegen die, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Grenzfläche beeinflussenden, thermischen Fluktuationen der Moleküle für alle Tenside einheitlich vor, ein thermisch bedingtes inverses Löslichkeitsverhalten war nur bei den FAEO-Tensiden festzustellen. Mit der Hydrophilieabnahme geht für diese Tensidklasse eine Änderung der effektiven Tensidgeometrie einher. Das Tensidverhalten des anionischen Tensids Texapon N 70[®] zeigt die vergleichsweise stärkste Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration.

Tensid	Thermische Fluktuationen	Struktureffekt / Geometrieänderung	Löslichkeits-effekt	Konzentrations-einfluss
Dehydol 04 [®]	+	+	+	/
Dehydol LS3 DEO-N [®]	+	+	+	/
Texapon N 70 [®]	+	-	-	+
Plantacare 1200 UP [®]	+	-	-	-

+ : zutreffender Einfluss; - : kein Einfluss; / : nicht ermittelt

Tab. 8.07: Grenzflächenspannungsbeeinflussende Effekte verschiedener Tensidtypen

8.6 Dynamische Grenzflächenspannung in tensidhaltigen Dispersionen

Die Grenzflächenspannungen von mit Tensiden im Gleichgewicht befindenden Stoffsystemen sind bereits vorgestellt, beschrieben und diskutiert. Jedoch beinhalten dynamische Messungen weitere interessante Informationen, die mit statischen Verfahren nicht ermittelt werden

können. Im nachfolgenden Unterkapitel werden Tensidadsorptionskinetiken auf Grenzflächen, Mizellare Solubilisation und Transportkapazitäten von Tensidassoziaten vorgestellt.

In Abbildung 8.25 wurde bereits neben der zeitabhängigen Entwicklung der Grenzflächenspannung das Volumen des Öltropfens über die Versuchsdauer von ca. 70 h dargestellt. Der konstante Tropfendurchmesser bestätigt die gegenseitige Sättigung beider Phasen vor Versuchsbeginn durch schichtenweise Überlagerung einer je ca. 0,5 cm hohen Wasser- und Ölschicht über 48 h unter Raumtemperaturbedingung. Die Dauer bis zum Vorliegen konstanter Grenzflächenspannungen beruht neben den geringen Dichteunterschieden der beteiligten Phasen vermutlich hauptsächlich auf den im vorangegangenen Unterkapitel betrachteten Diffusionsströmen. Die Konzentration der grenzflächenaktiv wirkenden Ölkomponenten liegt vermutlich unterhalb von 1 Gew.-%, so dass in die wässrige Matrixphase übergehende Stoffströme nicht an der Veränderung der Tropfengröße ersichtlich sind.

In Abbildung 8.39 ist exemplarisch für eine mit 0,1 Gew.-% Texapon N 70[®] versetzte wässrige Lösung die Öltropfengröße über der Zeit in Aufnahmen festgehalten. Auch in diesem Fall wurden beide Phasen vor Versuchsbeginn gegenseitig vorgesättigt. Die Tensidzugabe erfolgte ausschließlich über die Wasserphase. Die Abnahme des Tropfendurchmessers konnte in allen tensidbelasteten dispersen Systemen festgestellt werden, allerdings mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten.

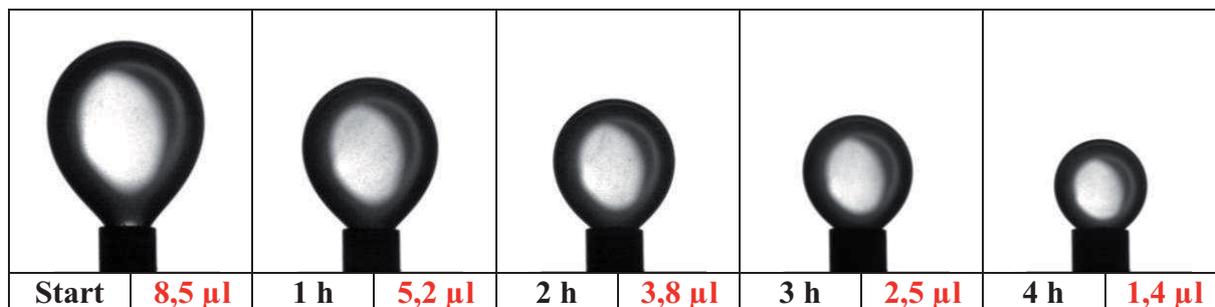


Abb. 8.39: Zeitliche Abnahme des Öltropfenvolumens in wässriger Phase in Gegenwart von 0,1 % Texapon N 70[®] in der Wasserphase; T = 50°C

Zwar bestehen temperaturabhängige Unterschiede im Netto-Stoffstrom von Ölkomponenten über die Tropfengrenzfläche ins wässrige Medium, jedoch wurde die Tropfenauflösung im gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und T = 120°C festgestellt. Ein typisches Messprotokoll tensidbelasteter Systeme ist in Abbildung 8.40 wiedergegeben.

In Abbildung 8.40 ist die vergleichsweise kurze Zeitdauer t_{GGW} ($\sim 0,5$ h) erkennbar, bis sich konstante Grenzflächenspannungswerte im Gleichgewicht (GGW) einstellen. Eindrucksvoll ist die Abnahme des Tropfenvolumens. Innerhalb einer Zeitperiode von etwa 3 h hat sich ein ca. 12 µl großer Öltropfen unter isothermer Versuchsbedingung komplett aufgelöst, ohne Einbringung mechanischer Energie ins System. Ist der Tropfen um ca. 2/3 seiner Ausgangsgröße geschrumpft, sind die Messungen der Grenzflächenspannung zunehmend mit einer größeren Messunsicherheit behaftet, bis die Messung schließlich nicht mehr möglich ist. Die Stoffmenge des verbleibenden Resttropfens ist für die Ausbildung einer kräfteausgelenkten Tropfenkontur unzureichend.

Auch in diesem Fall waren beide Systemphasen gegenseitig vorgesättigt. Die Temperatur, bei der die Vorsättigung erfolgte, als auch die Temperatur, unter der die Grenzflächenspannung gemessen wurde, stimmen überein.

Löslichkeitseffekte des Öls in der Wasserphase sind damit auszuschließen.

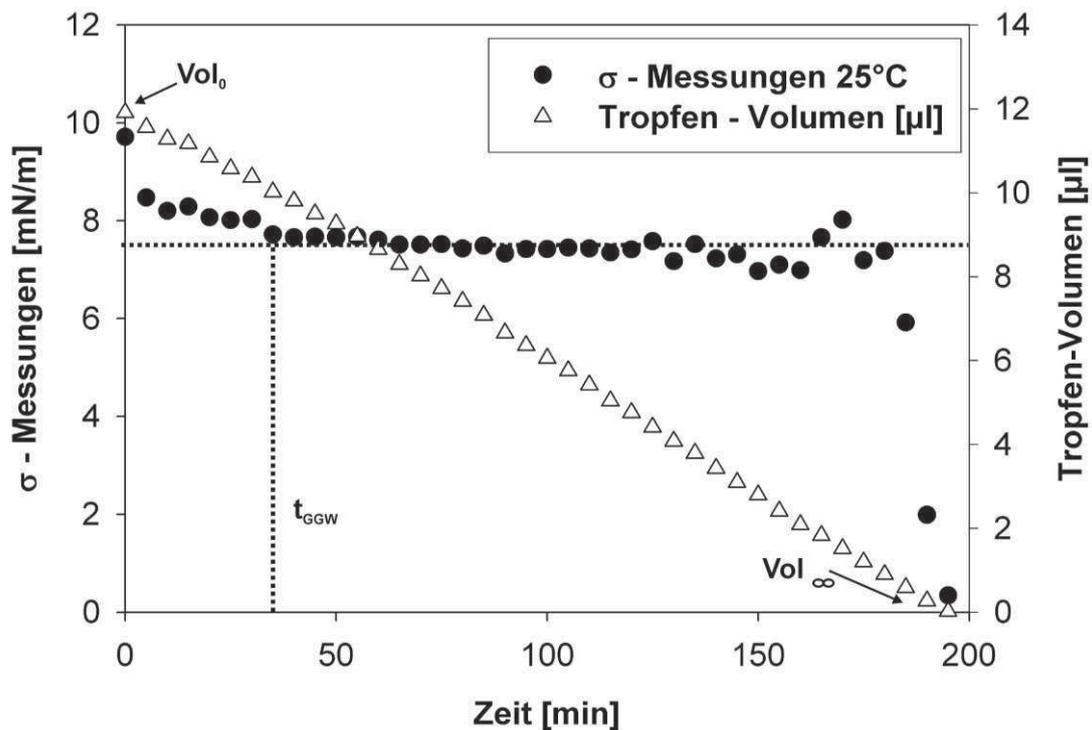


Abb. 8.40: Dynamische Grenzflächenspannungen und zeitabhängige Tropfen-Volumina bei $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; System: Mineralöl / Wasser / 0,1 Gew.-% Texapon N 70[®]

Teilweise bauten sich in den Versuchen mehr als 10 Tropfen von $V > 10\text{ }\mu\text{l}$ in dieselbe Wasserphase ab. Die kontinuierliche Volumenabnahme der Tropfen schliesst das Abreißen der Tropfen von der Kapillare ebenfalls aus. Selbst bei nicht vorgesättigten Phasen würden bei angenommenen Öllöslichkeiten von 100 mg/l gemäß Abbildung 8.01 bei dem Sichtzellenvolumen maximal $2,85\text{ }\mu\text{l}$ Öl gelöst werden können. Hinzu kommt, dass ca $65,5\%$ des Mineralöls aus schlecht wasserlöslichen, langkettigen Paraffinen bestehen (Abbildung 8.01). Durch einen geringen Differenzdruck zwischen den beiden Hochdrucksichtzellen zum Transport der Ölphase zur Kapillare ist ein Zurückfließen der Ölsubstanz z.B. durch Ventilundichtigkeiten ausgeschlossen.

8.7 Aggregat-Transport-Faktor (ATF)

Zur Beschreibung des zeitlichen Tropfenabbaus sowie dessen Abhängigkeit von Temperatur und Tensidkonzentration wurde ein Aggregat-Transport-Faktor (ATF) entwickelt. Dieser ermöglicht den Vergleich der Solubilisationsfähigkeiten verschiedener Tenside und lässt diese auf unterschiedliche Tensidcharakteristiken rückführen. Dazu wird eine Stoffbilanz über die Tropfengrenzfläche aufgestellt. Der Tropfen wird vereinfacht als Kugelform angenommen.

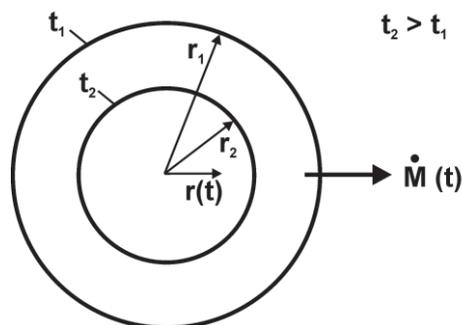


Abb. 8.41: Schematische Darstellung des Netto-Ölstoffstroms $\dot{M}(t)$ über die Tropfengrenzfläche in die wässrige Matrixphase

Nach dem Massenerhaltungssatz muss der Stoffübergang über die Grenzfläche der Volumenverminderung des Tropfens entsprechen. Die zeitliche Abnahme der Tropfenmasse lässt sich wie folgt beschreiben:

$$|\dot{M}(t)| = \left| \frac{d}{dt} M_{\text{Tropfen}} \right| = \left| \frac{d}{dt} \left(\rho_{\text{Tropfen}} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r(t)^3 \right) \right| = -\rho_{\text{Tropfen}} \cdot r(t)^2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot \frac{dr}{dt} \quad (\text{Gl. 8.15})$$

Die Abnahme der Tropfenmasse wird über den zeitabhängigen Radius in die Berechnung implementiert. Aus Stoffübergangsbetrachtungen muss die abgenommene Masse an der Grenzfläche von Tensidagglomeraten in die wässrige Matrixphase transportiert worden sein.

$$|\dot{M}(t)| = \beta(t) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r(t)^2 \cdot (\Delta\rho) \quad (\text{Gl. 8.16})$$

Mit $\beta(t)$ wird die Abbaurrate gemäß des Stoffübergangskoeffizienten beschrieben. $\Delta\rho$ stellt die Triebkraft des Abbauprozesses dar. Kombiniert mit einer zeitabhängigen Beschreibung der Tropfenoberfläche lässt sich gemäß Gleichung 8.16 ein mathematischer Ausdruck für den Netto-Stofftransport aufstellen. Dabei kann vereinfacht die Triebkraft als konstant angesehen werden. Die Konzentration unmittelbar auf der Grenzfläche bleibt unverändert, die Abbaumasse ist zur wässrigen Dispersionsphase so gering, dass Konzentrationsänderungen vernachlässigbar sind.

Die Abbaurrate und die Triebkraft werden als zeitabhängiger Aggregat-Transport-Faktor (ATF) zusammengefasst:

$$\text{ATF}(t) = \beta(t) \cdot \Delta\rho \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (\text{Gl. 8.17})$$

Diese Größe beschreibt die an der Grenzfläche übergebene Stoffmasse in Abhängigkeit der Zeit und einer normierten Grenzfläche der Größe 1 m^2 . Somit wird die Beschreibung des Stofftransportphänomens unabhängig von der Ausgangs-Tropfengröße.

Durch Gleichsetzen von (Gl. 8.15) und (Gl. 8.16) ergibt sich für den ATF folgender Zusammenhang:

$$\frac{dr}{dt} = - \frac{\text{ATF}}{\rho_{\text{Tropfen}}} \quad (\text{Gl. 8.18})$$

Die Dichtedaten liegen aus Biegeschwinger-Messungen vor (Kapitel 7.3), die zeitliche Änderung des Tropfenradius ist aus den Aufzeichnungen der dynamischen Grenzflächen-spannung ableitbar.

Die zeitliche Abnahme der Tropfenradien $r(t)$ lässt sich annähernd mit einem exponentiellen Ausdruck gemäß Gleichung 8.19 beschreiben.

$$r(t) = r_0 + a \cdot e^{-bt} \quad (\text{Gl. 8.19})$$

Dabei entspricht r_0 dem Tropfenradius zu Beginn der Messung, a und b sind Anpassungsfaktoren. Die Ableitung der Gleichung 8.19 liefert einen Ausdruck für den ATF.

$$\frac{dr}{dt} = -ab \cdot e^{-bt} = \frac{\text{ATF}}{-\rho_{\text{Tropfen}}} \quad (\text{Gl. 8.20})$$

Für die Systeme der vorliegenden Arbeit sind die ATF berechnet und in logarithmischer Auftragung in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

Die mizellaren Tropfenabbauraten der FAEO- Tenside sind in den Abbildungen 8.42 und 8.43 wiedergegeben.

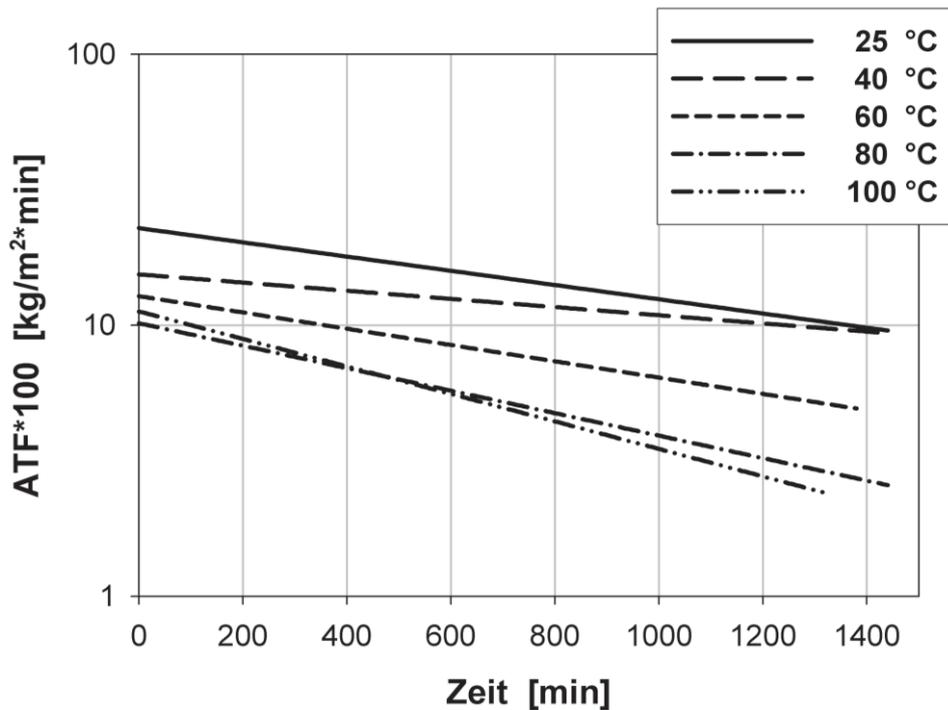


Abb. 8.42: Zeitbezogener ATF, $c_T = 0,005$ Gew.-% Dehydol LS 3 DEO-N[®]

Die Abbauraten der beiden dargestellten Systeme setzen sich aus unterschiedlichen Einflüssen zusammen. Für die Klasse der FAEO-Tenside sind neben der Temperatur die Tensidkonzentration, die Geometrieänderung und die thermodynamische Triebkraft zur Agglomeration amphiphiler Substanzen entscheidende Größen. Beide Systeme zeigen eine etwa identische Abbaurate bei $T = 25^\circ\text{C}$, mit Dehydol LS 3 DEO-N[®] stabilisierte Tropfen werden mit steigenden Temperaturen langsamer durch Mizellare Solubilisierung aufgezehrt.

Dehydol 04[®] hingegen weist bis zu einem Maximum bei $T = 60^\circ\text{C}$ steigende Abbauraten auf, weitere Temperaturerhöhung führt zu ungünstigeren thermodynamischen Bedingungen.

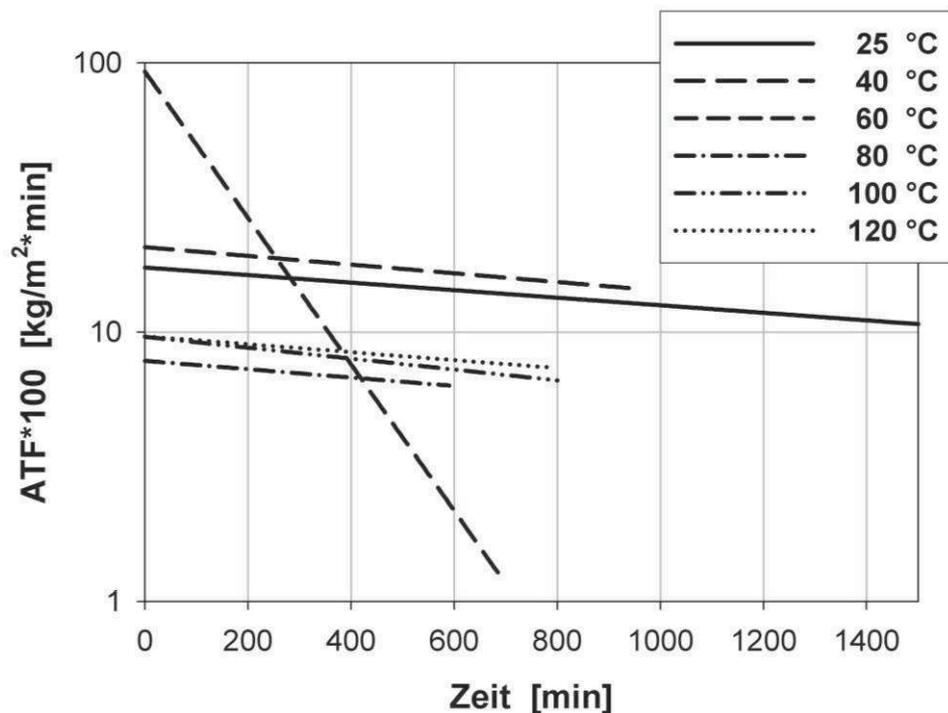


Abb. 8.43: Zeitbezogener ATF, $c_T = 0,13$ Gew.-% Dehydol 04[®]

Die mit steigender Temperatur zunehmenden Abbaumassen disperser Substanz können bei dem hydrophileren Dehydrol 04[®] durch die Verkleinerung der Hydrathülle erklärt werden. Der Biegeradius nimmt gemäß Abbildung 8.44 zu, resultierend in einer größeren Ladekapazität im Mizelleninneren.

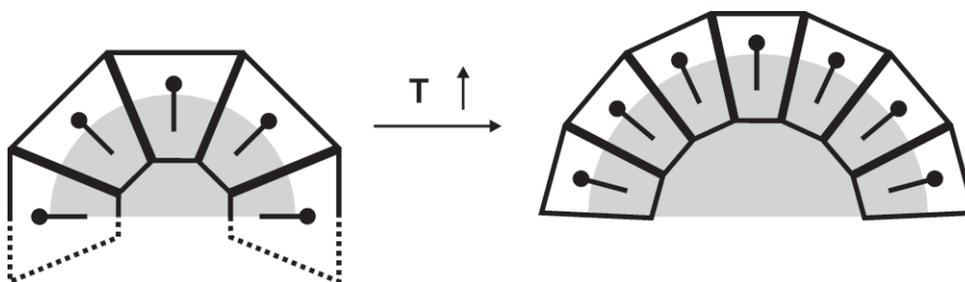


Abb. 8.44: Temperaturabhängige Ladekapazität lipophiler Substanzen der FAEO-Tenside

Die temperaturabhängigen ATF-Werte sind für die einzelnen Isothermen und Tensidkonzentrationen in den nachfolgenden Abbildungen wiedergegeben. Dabei zeigt sich einheitlich die Abnahme der Abbauraten sowohl isotherm über die Zeit als auch mit steigender Temperatur zu gleichen Zeitpunkten. Durch die Beibehaltung der Tensidgeometrie liegt stets ein vergleichbares Transportvolumen an mizellaren Transportern vor, die Beladungskapazität ist keine Funktion der Temperatur.

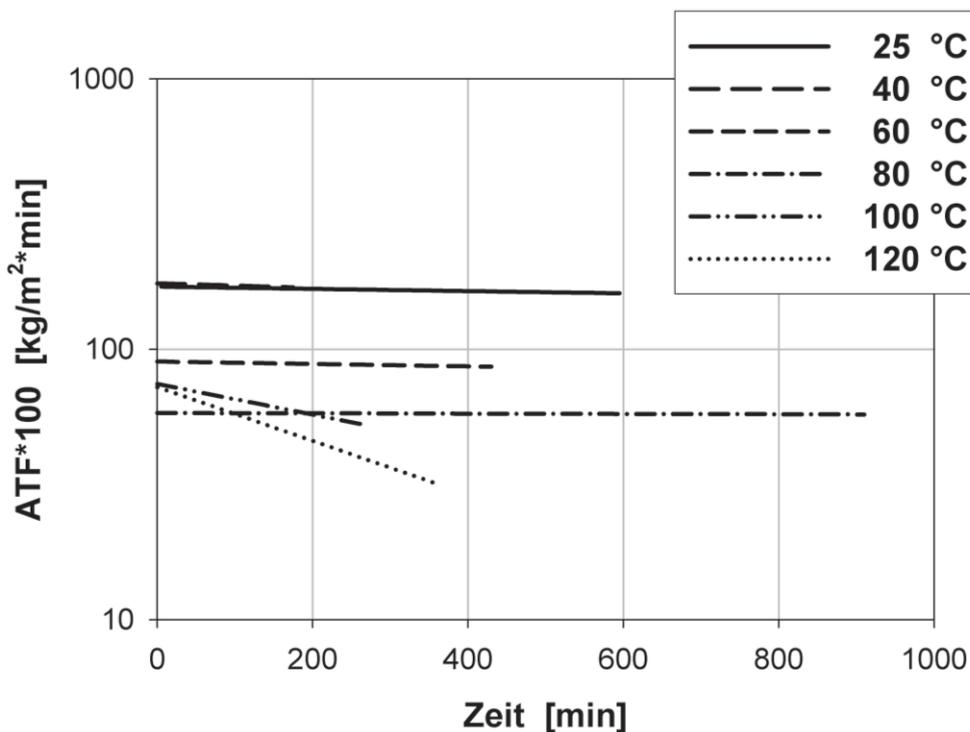


Abb. 8.45: Zeitbezogener ATF, $c_T = 0,015$ Gew.-% Texapon N 70[®]

Die Auswertungen für Texapon N 70[®] deuten auf eine Tensidkonzentrationsabhängigkeit hin. Die Transportraten bei 0,1 Gew.-% Tensid (Abbildung 8.46) überwiegen um ca. das Vierfache den Abbauraten bei 0,015 Gew.-% (Abbildung 8.45).

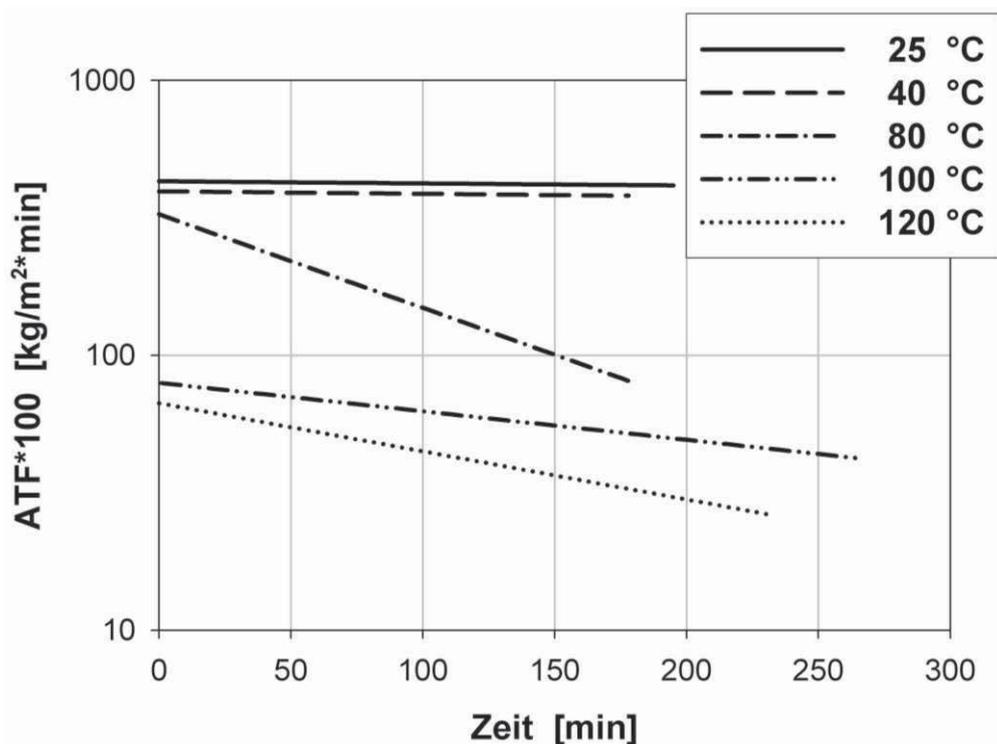


Abb. 8.46: Zeitbezogener ATF, $c_T = 0,1$ Gew.-% Texapon N 70[®]

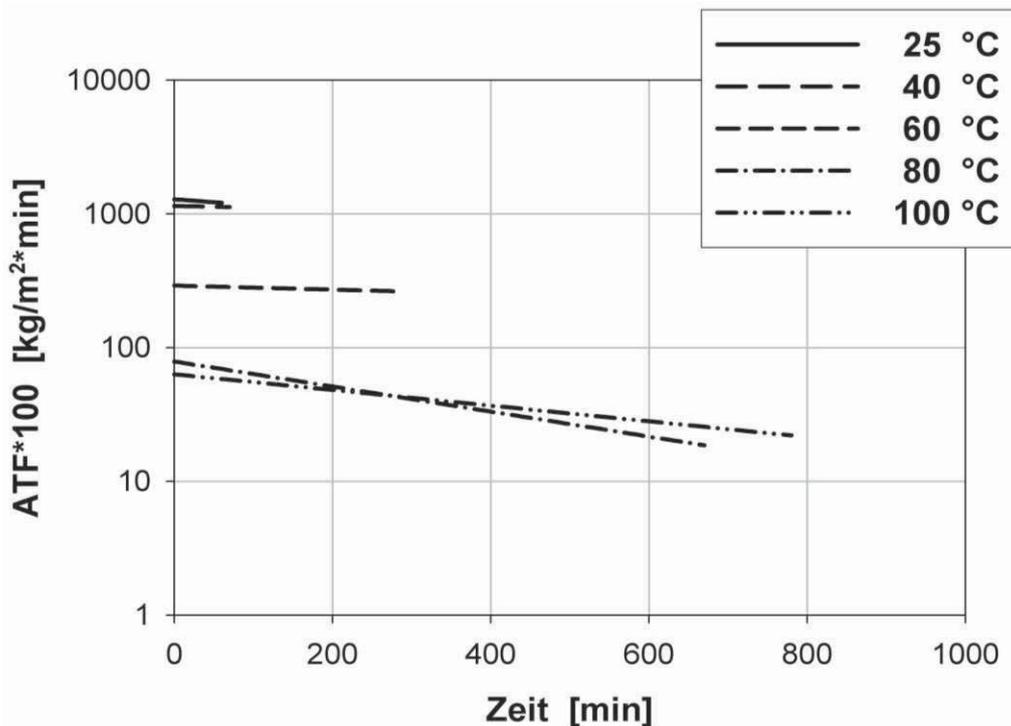


Abb. 8.47: Zeitbezogener ATF, $c_T = 0,003$ Gew.-% Plantacare 1200 UP[®]

Die Abnahme der Transporteffizienz über der Zeit ist damit erklärbar, dass einzelne Tensidmoleküle aus immer größerer Entfernung zum Öltröpfchen gelangen müssen und sich stets im Gegenstrom mit beladenen Tensidassoziaten bewegen.

Die abnehmende Transportleistung mit steigender Temperatur resultiert vermutlich durch die Abnahme der Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen in Mizellenumgebenden Clathratanordnungen im Vergleich zu Verbindungen unter freien Wassermolekülen. Die zunehmend positivere Enthalpiedifferenz verschiebt die freie Energie ΔG zu positiveren Werten, in Richtung agglomeratabbauender Triebkraft.

Der ATF-Wertevergleich der eingesetzten Tenside zeigt die höchste Effizienz für das Zuckertensid APG, die geringsten Selbstemulgierraten sind mit Fettalkoholethoxylaten erreichbar. Vermutungen von [Balz 1996] zufolge kann beim Einsatz von Alkylpolyglucosiden eine „wurmähnliche“ Mizellenform angenommen werden, bei Verwendung höherer Tensidkonzentrationen. Gründe scheinen die große Packungsdichte in Grenzflächenfilmen und die starken molekularen Wechselwirkungen aufgrund der kumulierten OH-Gruppen zu sein. Wahrscheinlich existieren zwei kritische Mizellkonzentrationen, die niedrigere entspricht sehr wahrscheinlich der Bildung von Kugelmizellen, die höhere der von Stabmizellen.

8.8 Entwicklung eines Nachweisverfahrens Solubilisat-beladener mizellarer Transportassoziate

Die konstanten Tropfenvolumina vorgesättigter Emulsionskomponentenphasen ohne grenzflächenaktive Substanzen deuten auf eine ausreichende Kontaktzeitdauer gegenseitiger Vorsättigung hin. Kontaktzeit und -fläche der koexistierenden Öl- und Wasserphase wurde für alle Versuche stets beibehalten. Hinzu kommt, dass überschlägige Berechnungen eine max. Ölaufnahme im Fassungsvermögen der Hochdruckmessapparatur an wässriger Matrix aufgrund molekularer Löslichkeitseigenschaften von ca. 3,5 µl Kohlenwasserstoffe bei Raumtemperatur prognostizieren, unvorbeladene Phasen vorausgesetzt. Trotzdem konnte bei Experimenten die Auflösung von Öltröpfen mit einem Vielfachen dieses auf Löslichkeitseffekten beruhenden Maximalvolumens beobachtet werden, wenn im wässrigen Medium amphiphile Substanzen zugegeben wurden. Reproduzierbarkeitsmessungen an weiteren Öltröpfen in selbiger kontinuierlicher Phase zeichneten sich trotz Vorbeladung weiterhin durch alkanaufnehmenden Charakter aus. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, dass das Vorhandensein mizellarer Vesikelstrukturen sowie deren Solubilisation beweist und messtechnisch zugänglich macht.

Offenbar führt die Zugabe grenzflächenaktiver Substanzen zu einer Zunahme der Ölaufnahmefähigkeit in wässriger Phase, steigert demnach die Beherrschung hydrophober Gastmoleküle in hydrophiler Wirtsphase, ein im nächsten Unterkapitel gezeigter, freiwilliger und thermodynamisch begünstigter Strukturprozess. Um zu beweisen, dass nicht die molekulare Löslichkeit des Öls in Wasser zunimmt, sondern die Einlagerung öliger Komponenten in molekularen Transportstrukturen in Nanogröße stattfindet, sind nachfolgend beschriebene Ideen entstanden:

8.8.1 Nachweis durch Streulicht

Lichtstreuung tritt immer dann auf, wenn ein Partikel in einer Lösung einfallendes Licht ablenkt. Als Lichtquelle wurde eine Photodiode verwendet. Das ausgesendete Licht der Diode ließ sich in partikelbeladenem Gas als roter Strahl sichtbar machen. In zweifach destilliertem Wasser, der in diesem Experiment verwendeten Wassermatrixphase, ist Laserlicht unsichtbar, aufgrund fehlender, reflektierender, lichtablenkender Strukturen. Theoretisch müsste demnach, wie in Abbildung 8.48 schematisch skizziert, ein sichtbarer Lichtstrahl auf das Vorhandensein ölbeladener Molekül ASSOZiate hinweisen.

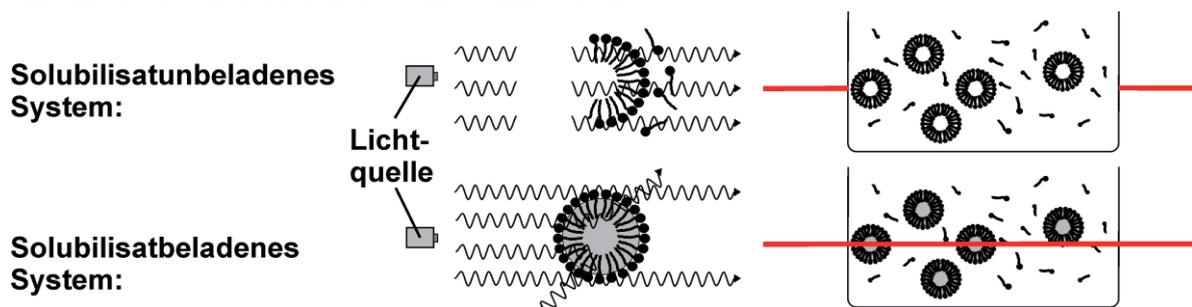


Abb. 8.48: Theoretische Lichtstreuung als Nachweis mizellarer solubilisat-beladener Transportstrukturen

Tatsächlich wird jedoch der Lichtstrahl bereits bei alleiniger Zugabe grenzflächenaktiver Substanz ins Wasser sichtbar und konnte bei allen in dieser Arbeit verwendeten Emulgatoren festgestellt werden. Nachteilig ist jedoch, dass bereits bei Tensidkonzentrationen unterhalb der CMC und unabhängig der Ölbeladung der Laserstrahl sichtbar hervortrat. Die Intensität der Streuung hängt zwar von den physikalischen Eigenschaften der molekularen Agglomerate ab, insbesondere von deren Größe und deren internen Komplexität, jedoch sind die marginalen Unterschiede im Erscheinungsbild des Lichtstrahls als Nachweismethode ungeeignet um sich als Standard-Nachweismethode zu etablieren.

8.8.2 Einschleusung fluoreszierenden Materials in die mizellare Transportfracht

Die Aufnahme des Öls in mizellaren Transportstrukturen basiert auf thermodynamischen Triebkräften in Richtung Systemenergieminimum. Wenn sich die Vermutung der Aufnahme von Alkanen in Wirtsstrukturen als wahr erweist, kann eventuell das Assoziatsolubilisat in der Art und Weise manipuliert werden, dass Fracht angeboten wird, die messtechnisch eindeutig den Rückschluss auf Transportstrukturen gewährleistet. Die lipophile Markersubstanz müsste sich theoretisch auch in die Tensidcluster einbauen lassen. Der Fluoreszenzfarbstoff muss somit die Eigenschaften erfüllen, löslich in Öl und unlöslich in Wasser zu sein. Der weitaus überwiegende Teil verwendeter Farbstoffe in der Forschung sind jedoch hydrophiler Natur zum Nachweis biologischer Strukturen, wie Membranstrukturen und DNA-Sequenzen.

Es konnte allerdings ein Fluoreszenzfarbstoff gefunden werden, der bei Raumtemperatur pulverförmig vorliegt und aufgrund seiner Strukturformel eine Öllöslichkeit vermuten lässt. Zunächst ist demnach dessen Löslichkeit in hydro- und lipophilen Trägerphasen abzuklären und dessen Eignung als Nachweiskriterium herauszuarbeiten. Anschließend gilt es durch systematische Versuchsabfolge durch die Kombination verschiedener Inhaltsstoffe Fluoreszenzsignale des Emissionsspektrums eindeutig den molekularen Vesikelstrukturen zuordnen zu können. Im Folgenden sind zunächst Voruntersuchungen beschrieben, die die Eignung des Farbstoffes und der Nachweismethode diskutieren. Zur Anwendungsprüfung der Messmethode auf verschiedene grenzflächenaktive Substanzen wurde je ein Vertreter der Tenside aus spaltbaren (Dehydol LS3 DEO-N[®]) und nicht spaltbaren (Texapon N70[®]) Emulsionen gewählt und in der Konzentration variiert.

Um Artefakte von Fluoreszenzerscheinungen aufgrund unterschiedlicher Farbstoffdosierungen in den Experimenten auszuschließen, wurde eine einheitliche Stocklösung (Anhang II.XV) vorbereitet. Als Lösungsvermittler und zur homogenen Verteilung des Markers in lipophiler Phase wurde Dimethylsulfoxid (DMSO) ausgewählt. Der temperatursensible Farbstoff wurde trocken, dunkel und kühl gelagert um seine Fluoreszenzfähigkeit zu erhalten. Die Konzentration an Fluoreszenzfarbstoff DiO[®] in der Ölphase aller Versuche beträgt somit einheitlich 1 mg Farbstoff auf 100 ml Mineralöl BP 400N[®].

Glasbehälter wurden gemäß des schematisch skizzierten Versuchsaufbaus in Abbildung 8.49 auf der Unterseite mit einer Öffnung versehen und erhielten eine den Gefäßboden durchdringende Kapillare. Der Kapillardurchmesser wurde identisch zu den Experimente zur Grenzflächenspannung gewählt. Die Speisung der wässrigen Matrixphase an Dispersphase wurde durch eine Injektionsvorrichtung gewährleistet, die eine Tropfenbildung am Ende des Edelstahlrohres ermöglichte. Träger- und Dispersphase wurden vorbereitet und in die Versuchsanlage gegeben. Diese wurde in einem dunklen, klimatisierten Laborraum aufgebaut und zum Lichtschutz zusätzlich komplett mit Alufolie umwickelt. Dazu wurde jeweils ein vorgelegtes Wasservolumen von 50 ml gewählt. Mit Hilfe der Injektionsvorrichtung ließen sich Tropfen der Dispersphase bilden, die am Kapillarende in Phasenkontakt mit der Wasserphase standen. Nahmen die Tropfendurchmesser mit der Versuchsdauer ab, wurde weitere disperse Substanz nachinjiziert und die Tropfen erneut auf den Ausgangsdurchmesser vergrößert.

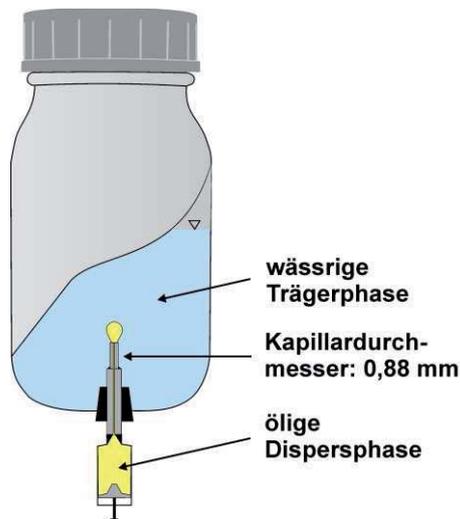


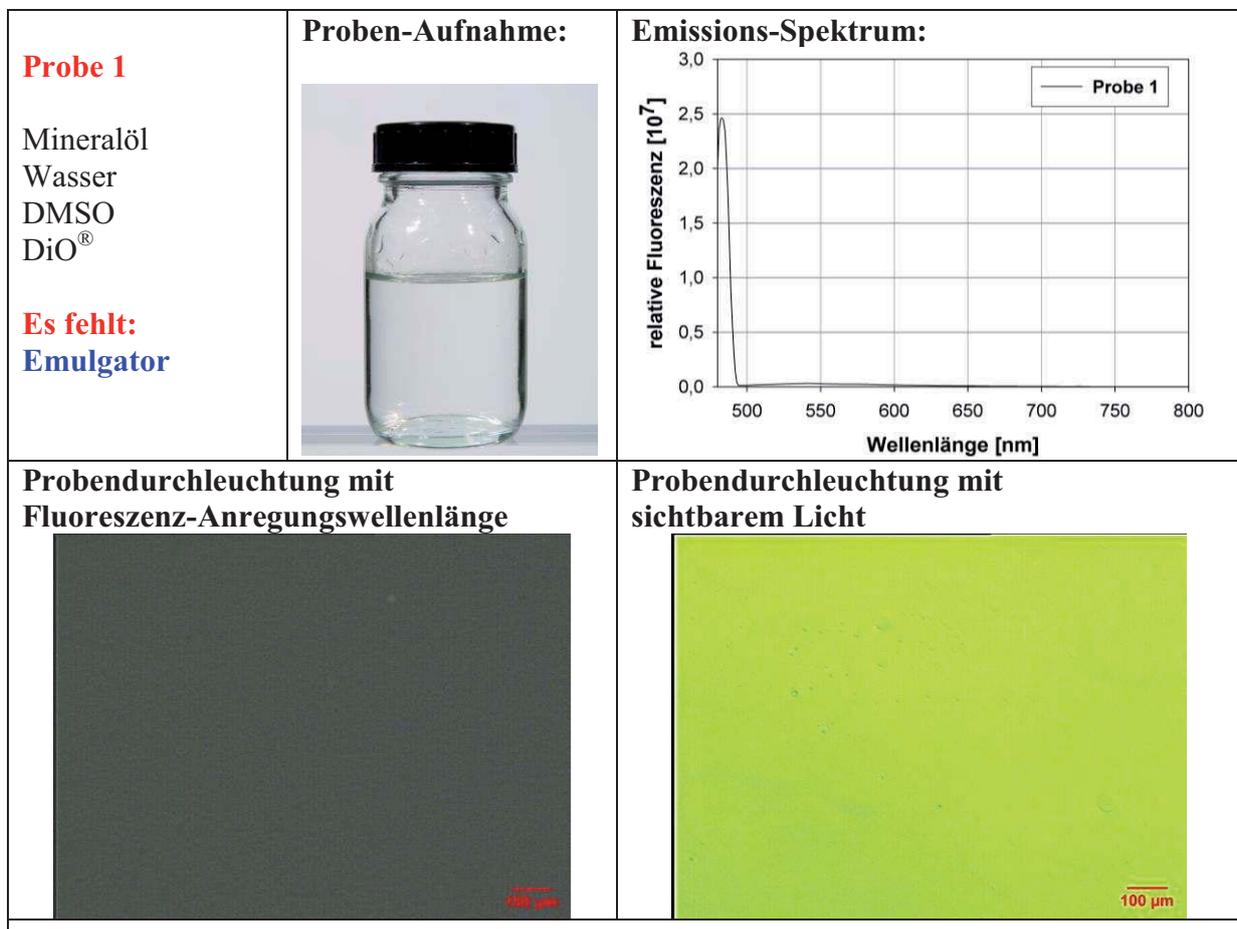
Abb. 8.49:

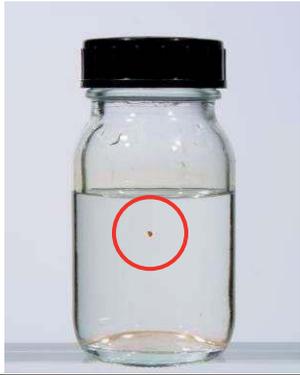
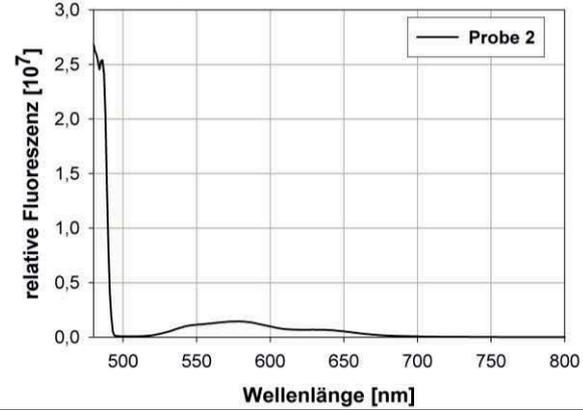
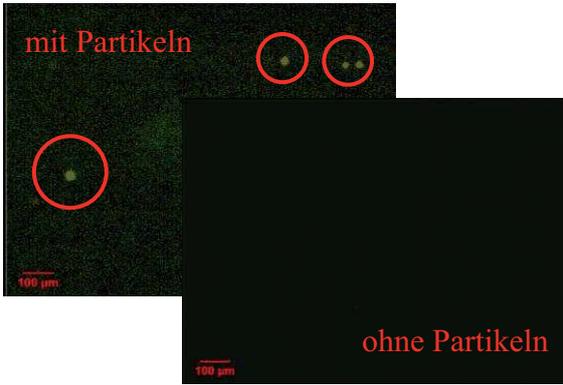
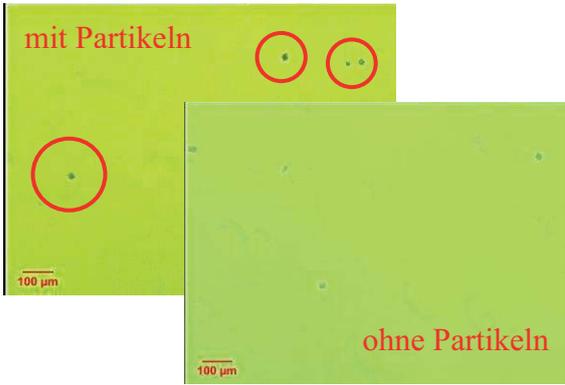
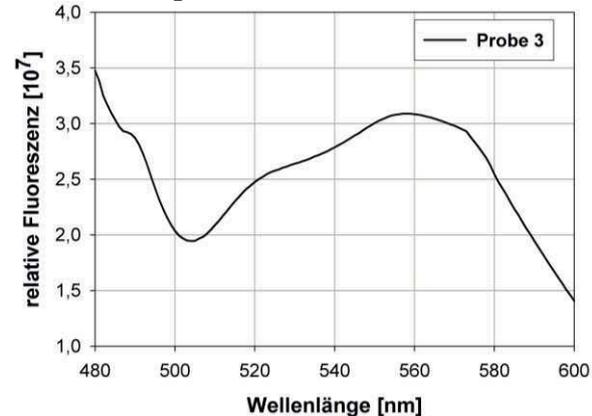
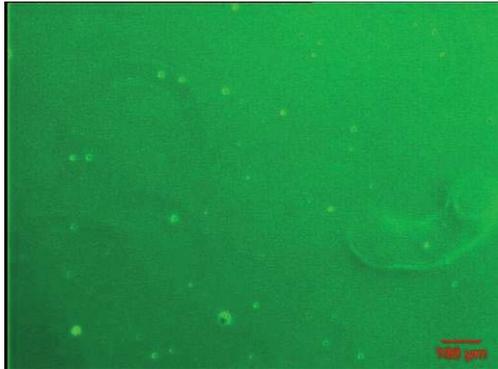
Schematischer Versuchsaufbau zur Probengewinnung mizellarer solubilisatbeladener Tensidaggregate

Die wässrige Trägerphase wurde am Versuchsende isoliert. Dabei wurde darauf geachtet, dass eine eventuell aufschwimmende Ölphase durch abgerissene Tropfen nicht mit umgefüllt wurde. Des Weiteren wurde die Probennahme für das Fluoreszenzspektrometer ca. zwei cm unterhalb der Probenoberfläche mit einer Pipette gewonnen. Somit wird gewährleistet, dass nur homogen in der Wasserphase dispergierte Moleküle bzw. -konstrukte zur Detektion gelangen.

In den im Folgenden beschriebenen Vorversuchen wurde versucht, durch das Fehlen bestimmter Emulsionskomponenten die Beweisführung mizellarer Aggregate abzusichern. Dazu wurden vier Kombinationen gewählt.

In nachfolgender Abbildung sind die Vorversuche erläutert, die Ergebnisse der Fluoreszenzmessung dokumentiert und im Anschluss diskutiert.



<p>Probe 2</p> <p>Wasser DMSO DiO[®]</p> <p>Es fehlen: Mineralöl Emulgator</p>	<p>Proben-Aufnahme:</p> 	<p>Emissions-Spektrum:</p> 
<p>Probendurchleuchtung mit Fluoreszenz-Anregungswellenlänge</p> 	<p>Probendurchleuchtung mit sichtbarem Licht</p> 	
<p>Probe 3</p> <p>Wasser DMSO DiO[®] Dehydol LS3 DEO-N (0,05 Gew.-%)</p> <p>Es fehlt: Mineralöl</p>	<p>Proben-Aufnahme:</p> 	<p>Emissions-Spektrum:</p> 
<p>Probendurchleuchtung mit Fluoreszenz-Anregungswellenlänge</p> 	<p>Probendurchleuchtung mit sichtbarem Licht</p> 	

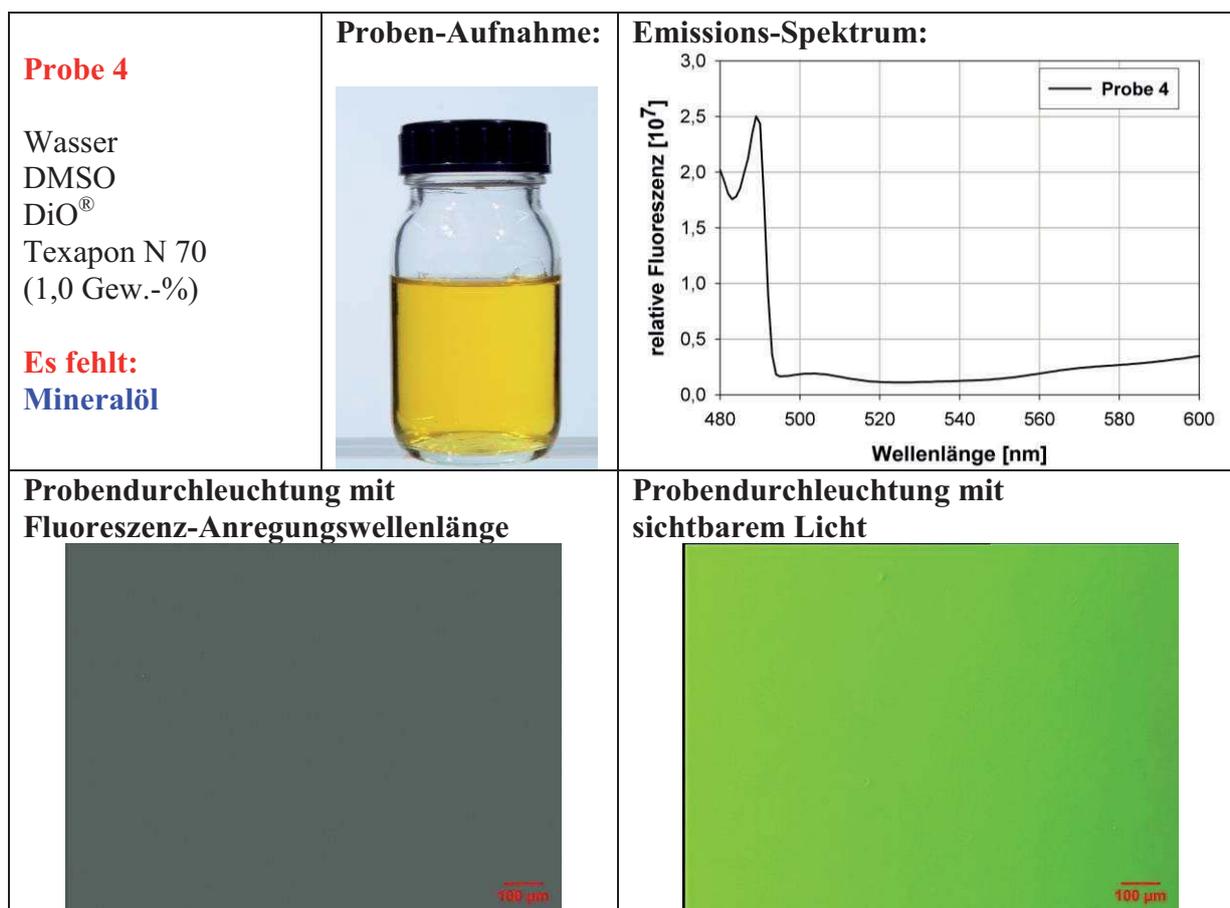


Abb. 8.50: Vorversuche zur Eignungsprüfung des Fluoreszenz-Farbstoffs DiO[®] und zur eindeutigen Beweisführung mizellarer Transportstrukturen

Einheitlich wurde für alle Versuche der pulverförmige Farbstoff zunächst in oben beschriebener Konzentration in Lösung gebracht und anschließend ins Öl eingerührt.

In Versuch 1 wurden diese markierten Öltröpfchen in die tensidfreie Wasserphase gebracht. Die untersuchte wässrige Probe stellt sich transparent dar. Das Emissions-Spektrum zeigt zwar am linken Bildrand den Peak der Anregungswellenlänge von 490 nm, der Peak der Emissionsantwort bei 501 nm fehlt jedoch gänzlich. Mikroskopische Aufnahmen bestätigen, dass weder fluoreszierende Signale bei Anregungswellenlänge, noch bei Bestrahlung mit dem gesamten Spektrum sichtbaren Lichts eine lumineszierende Struktur erkennbar sind. Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Molekular im Wasser lösliche Alkane zeigen keine Fluoreszenz-Antwort, Emissions-Signale beruhen somit nicht auf Öllöslichkeiten in wässrigen Medien
- Der Verteilungskoeffizient des Farbstoffes liegt trotz Öl-/ Wasser-Phasenkontakt ausschließlich auf der Ölseite, der Farbstoff scheint geeignet

Die Unlöslichkeit des Farbstoffes in Wasser wird durch die verbliebenen rot umrandeten Partikeln des DiO[®] in der wässrigen transparenten Probe deutlich. Ein schwacher Antwort-Peak findet sich nur zu höheren Wellenlängen verschoben. In Versuch 2 fehlen zusätzlich zur zu verkapselnden Ölsubstanz auch die Emulgatoren, das vermutete Hüllmaterial. Aus den Versuchsergebnissen ist abzuleiten:

- Der Lösungsvermittler DMSO zwischen Farbstoff und Öl beeinflusst nicht dessen Löslichkeit in Wasser
- Eventuelle Fluoreszenz-Emissionen lassen kausale Rückschlüsse auf DMSO nicht zu

Emissionen mit Wellenlänge grün fluoreszierenden Lichtes ergeben nur Partikel ungelösten Farbstoffes, wie die mikroskopischen Aufnahmen beweisen. Werden Aufnahmen von partikelfreier Wasserphase betrachtet, finden sich unabhängig der verwendeten Wellenlänge keine Hinweise auf Nanostrukturen in der wässrigen Matrix.

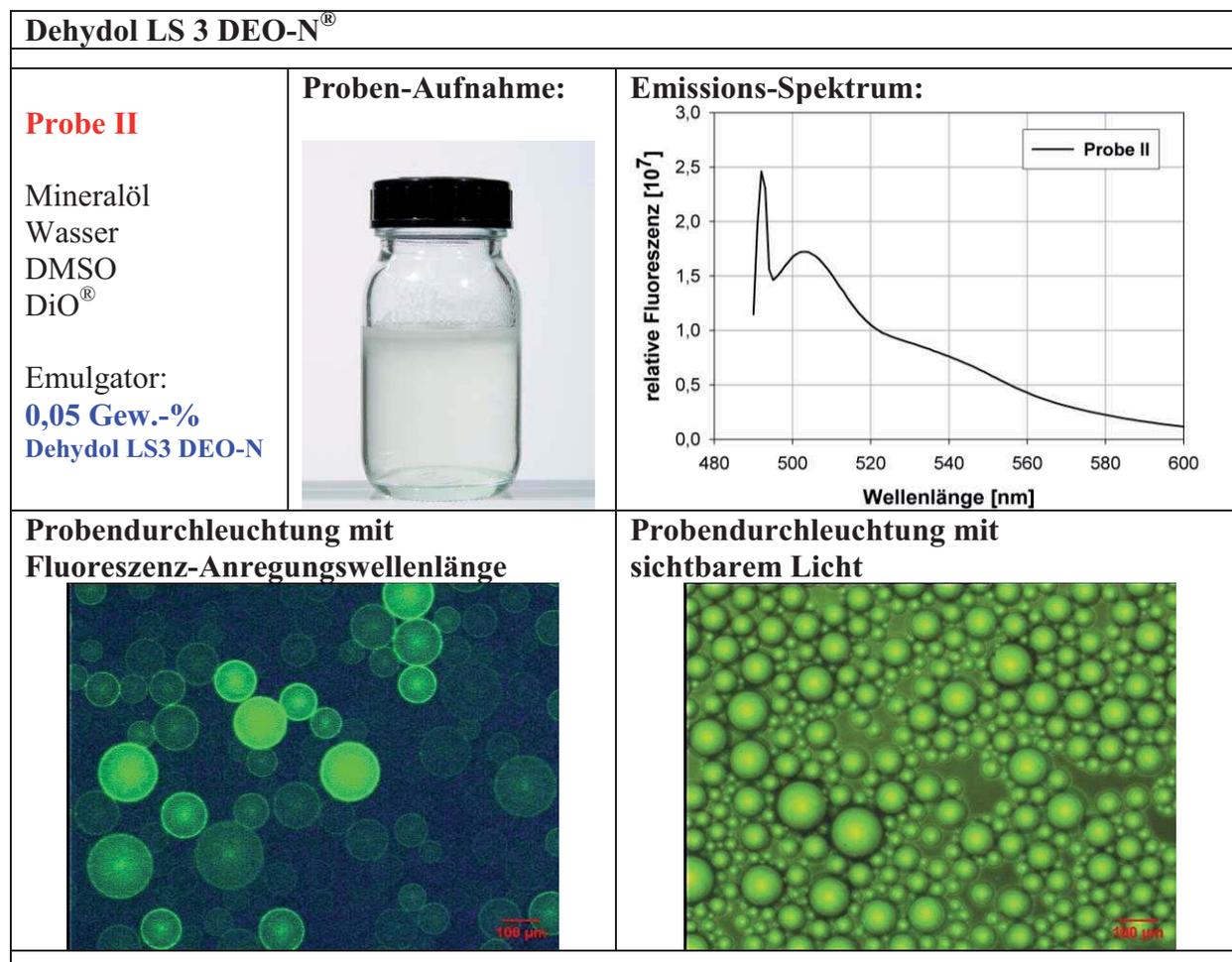
Die Versuche 3 und 4 prüfen individuell für beide verwendeten grenzflächenaktiven Substanzen, ob ölunbeladene Mizellen Farbstoff einkapseln und fluoreszieren. Ölige Fracht wurde nicht angeboten. Beide Proben zeigen eine gelbliche Verfärbung. Gelöster Farbstoff gleicher Menge, jedoch in die Wasserphase eingerührt, verfärbt diese aufgrund der rötlichen Grundfarbe des DiO[®]. Die Emissionsspektren weisen eindeutig in beiden Fällen die Anregungswellenlänge auf, zeigen jedoch bei der Wellenlänge von 501 nm entweder ein ausgeprägtes Minimum oder ein zu höheren Wellenlängen verschobenes Signal.

- Unbeladene Tensidcluster schließen keinen Farbstoff ein und fluoreszieren nicht

Zusammenfassend erscheint für beide Emulgatoren der Fluoreszenz-Farbstoff geeignet und würde bei Emissionen eindeutig Rückschlüsse auf ölbeladene Tensidcluster zulassen. Versuche mit farbstoffmarkiertem Öl und tensidangereichertem Wasser folgen auf den nächsten Seiten.

Zunächst wurden Versuche mit dem Fettalkoholethoxylat Dehydol LS3 DEO-N[®] durchgeführt, die nachfolgend präsentiert und im Anschluss diskutiert werden.

Anschließend folgen Fluoreszenz-Versuche mit dem Natriumlaurylethersulfat Texapon N 70[®] in verschiedenen Konzentrationen.



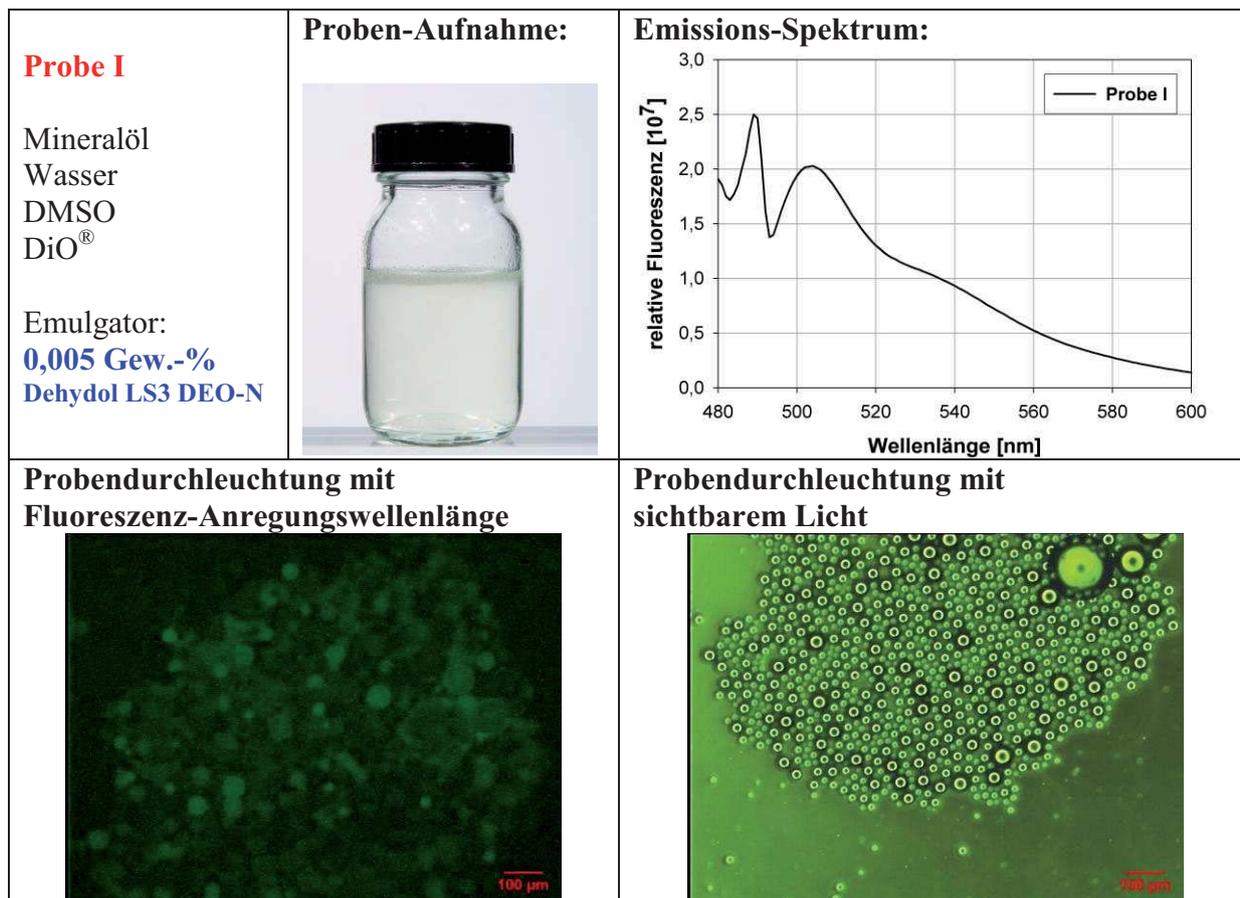


Abb. 8.51: Nachweis ölbeladener Tensidkäfige in Gegenwart von Dehydol LS3 DEO-N[®]

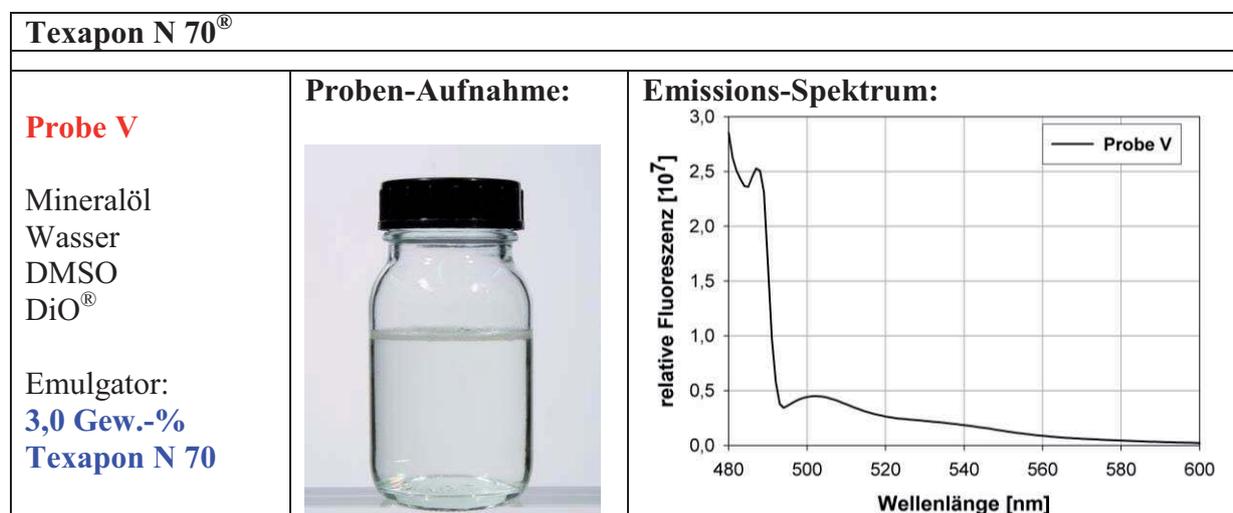
In Abbildung 8.51 sind die Ergebnisse der Fluoreszenz-Versuche in Gegenwart des Fettalkohols Dehydol LS3 DEO-N[®] in variierenden Konzentrationen zusammengestellt. Dazu gehört jeweils eine Aufnahme der wässrigen Probe, die die Untersuchungssubstanz des Fluorespektrometers und des Mikroskops darstellt. Die aufgezeichneten Emissionsspektren sind durchgehend bei allen Versuchen hintergrundsignalkorrigiert. Zusätzlich sind den Emissionsspektren bei konstanter Anregungswellenlänge auch mikroskopische Aufnahmen beigelegt. Der Anregungs-Monochromator isoliert dazu eine diskrete Wellenlänge von 490 nm aus dem Anregungs-Lichtstrahl.

Die Probe II ist in Anlehnung an den Vorversuch 3 durchgeführt worden. In beiden Versuchen befinden sich grenzflächenaktive Substanzen in der wässrigen Trägerphase. Der entscheidende Unterschied jedoch liegt darin, dass in Versuch II Mineralöl angeboten wird. Erstmals wird bei der nach Herstellerangaben vorgegebenen Emissions-Wellenlänge (501 nm) ein Antwort-Peak erhalten, der neben dem Anregungssignal (490 nm) ein weiteres Maximum innerhalb des gesamten Wellenlängenbereichs der Messgrenzen darstellt. Unter der Massgabe der Vorversuche, dass in Wasser gelöste Alkane und DMSO kein Fluoreszenzartefakt erzeugen, ist die einzig mögliche Schlussfolgerung die Einkapselung von Öl und darin gelöstem Farbstoff in Emulgatorkonstrukten. Mikroskopische Aufnahmen der Probendurchleuchtung, einzig mit Anregungswellenlänge beaufschlagt, zeigen die ausgesandten grün fluoreszierenden Lichtphotonen. Die Durchmesser der fluoreszierenden Lichtkegel entsprechen einem Vielfachen der Mizellendurchmesser. In vergrößerten Aufnahmen der Proben mit polychromatischem Licht können kugelförmige Partikel erkannt werden, bei denen es sich um beladene Mizellen handelt. Da ca. 1ml markierten Mineralöls in 50 ml Wasser eingebracht wurden und die Probe trotzdem transparent ist, muss es sich um Mizellendurchmesser in der Größenordnung von Mikroemulsionen oder darunter handeln.

Die Probe I wurde in einem identischen Versuchsaufbau gewonnen, ist jedoch im Tensidgehalt der wässrigen Phase um den Faktor 10 reduziert. Spektrometer- und Mikroskopuntersuchungen zeigen aber auch bereits bei niedrigeren Konzentrationen die Fähigkeit zum Aufbau molekularer beladbarer Transportstrukturen. Die Form des Emissions-Spektrums ähnelt dem der Probe II. Ein Peak bei 501 nm beweist das Vorhandensein fluoreszenzmarkierter Substanzen in der Messprobe. Unterstützt wird die Interpretation des Spektrums durch die Fluoreszenz-Signale der mikroskopischen Aufnahmen. Die Probe stellt sich ebenfalls transparent dar, doch erscheint die Größe der tensidumhüllten Öltröpfchen geringer. Bei der Versuchsdurchführung war zu beobachten, dass die Tropfenauflösung und deren Überführung in mizellare Strukturen zeitintensiver waren. Somit ist die absolute Ölmenge in der wässrigen Phase geringer.

Vorzuschlagen sind weitere Forschungsarbeiten, die die Größe und Bildungszeit mizellarer Strukturen in Abhängigkeit der angebotenen Frachtmenge und der Emulgatorkonzentration untersuchen. Für den Vertreter der Emulgatorengruppe spaltbarer Emulsionen konnte also unter der Voraussetzung vorliegender Öl- und Wasserphase und in Gegenwart grenzflächenaktiver Substanzen die Bildung mizellarer Strukturen nachgewiesen werden. Dabei wurde von außen keine weitere Energie zum Aufbau dieser Transporter eingesetzt, der energetische Aufwand zur Assoziatkonstruktion wurde aus dem Systembestreben zum Energieminimum bezogen. Damit bestätigen sich die in den Grundlagen hergeleiteten Betrachtungen zur freiwilligen und spontanen Bildung von Mizellen, die mit einer negativen freien Gibbs-Energie einhergehen und für das Stoffsystem eine energetisch vorteilhaftere Anordnung darstellen als homogen verteilte Tenside in wässriger Phase.

Zum Vergleich wurde ein Tensid aus der Gruppe der nicht spaltbaren Emulsionen gewählt. Das Natriumlaurylathersulfat Texapon N 70[®] zeigte bereits bei den Phasengleichgewichtsuntersuchungen in Gegenwart verdichteten Propanes die Tendenz zur Kapselung von Alkanmolekülen, dort jedoch in Form flüssigen bzw. überkritischen Propanes. In dieser Versuchsreihe wurde die Verkapselungsfähigkeit von Mineralöl unter Atmosphärenbedingungen untersucht. Die Konzentration an Emulgator wurde zwischen 0,03 und 3 Gew.-% variiert. Die Ergebnisse der Experimente sind in nachfolgender Abbildung zusammengefasst. Zusätzlich wurden für die 1%-ige Tensidkonzentration zum Vergleich mit dem Vorversuch 4 die mikroskopischen Aufnahmen beigefügt.



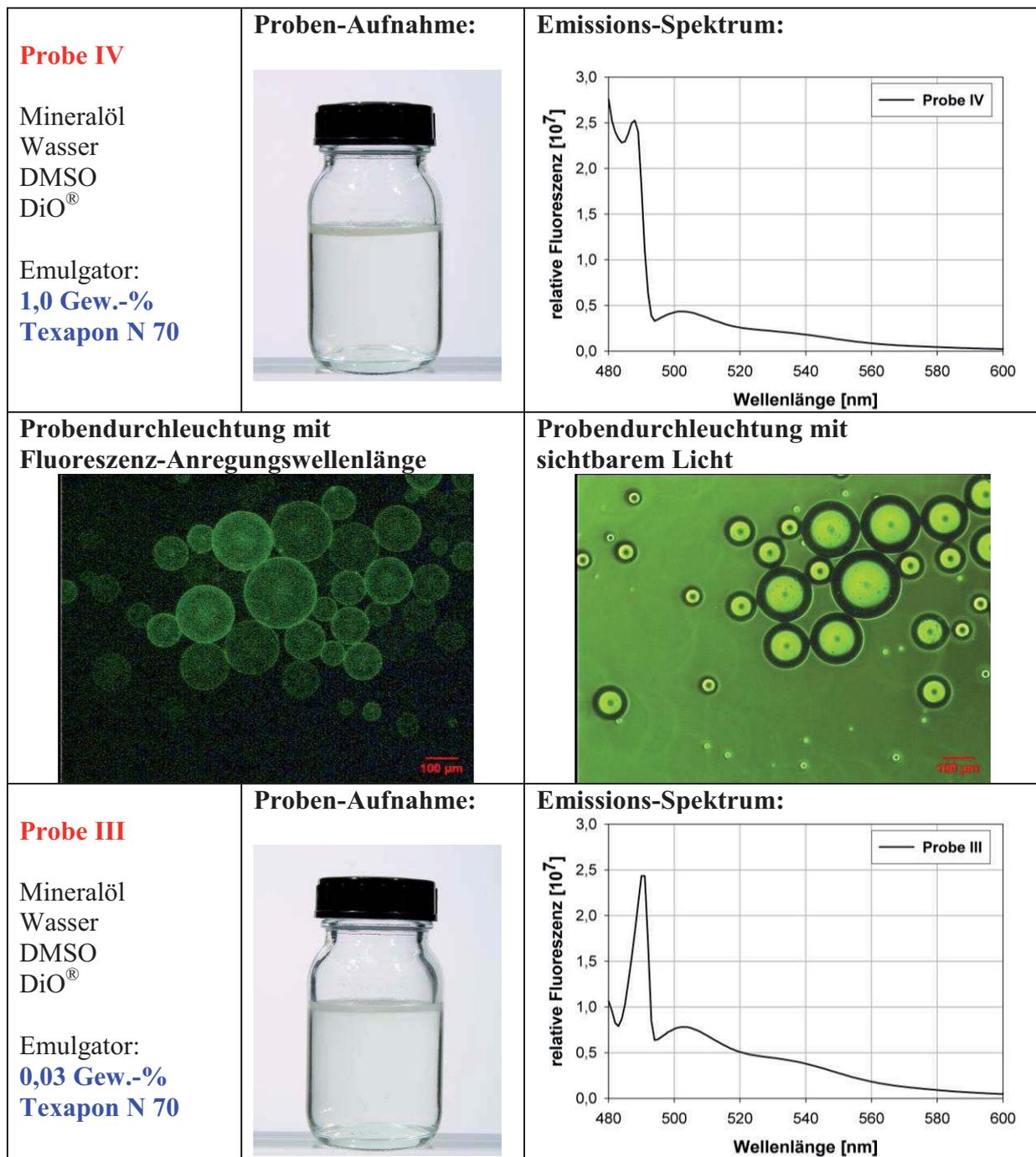


Abb. 8.52: Nachweis ölbeladener Tensidkäfige in Gegenwart von Texapon N 70[®]

Den Versuchen mit dem ionischen Emulgator Texapon N 70[®] ist das Auftreten mizellarer ölbeladener Tensidmolekülkäfige gemeinsam. Vergleichbar zur Versuchsreihe mit Dehydrol LS3 DEO-N[®] wurde der emulgatorangereicherten Wasserphase markiertes Öl über eine gekrümmte Grenzfläche angeboten. Im untersuchten Konzentrationsbereich wurden Fluoreszenzsignale erhalten. Dabei ähneln sich die Emissionsspektren nahezu unabhängig der Tensidkonzentration. Die wässrigen Proben deuten durch ihre Transparenz eine Tropfengröße im Mikroemulsionsmaßstab an. Neben der Anregungswellenlänge weisen alle drei Proben ein Fluoreszenzmaximum exakt auf der Emissionswellenlänge des Farbstoffes auf. Im Vergleich zu Vorversuch 4 wird die Erfordernis der Ölgegenwart deutlich, um ein Fluoreszenzsignal zu erhalten.

In Abbildung 8.53 ist eine dreidimensionale Prinzipskizze der Tensidmolekülanordnung solubilisiert beladener, mizellarer Transportstrukturen abgebildet.

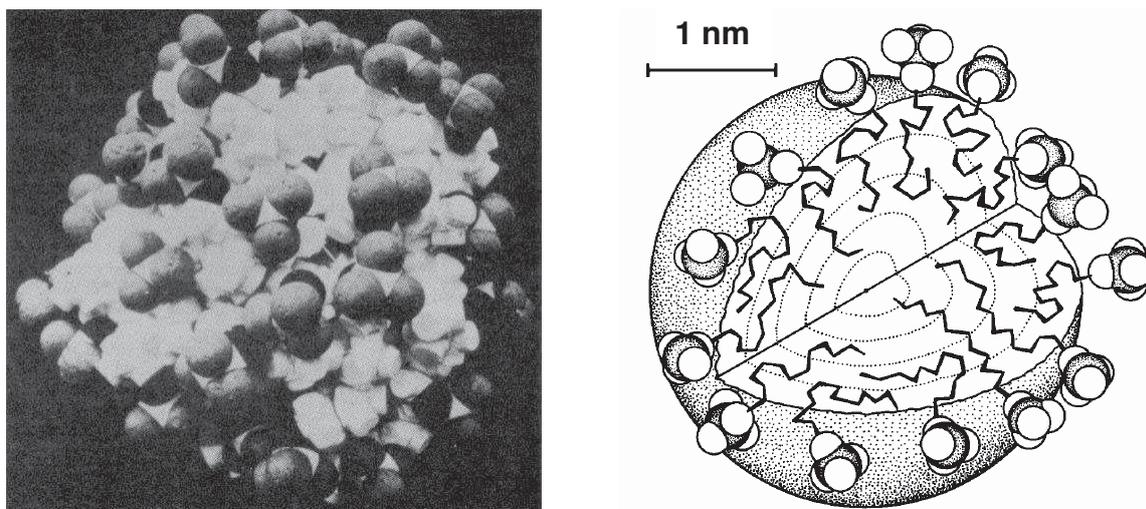


Abb. 8.53: Raumfüllendes Modell einer SDS - Mizelle [Lind 1980], [Gruen 1984]

Mit geometrischen Abmessungen des Tensidmoleküls NLES mit einer Kettenlänge von 12 C-Atomen und einer Aggregationszahl von 74 Molekülen ergibt sich ein rechnerischer Mizellenradius von etwa $R \sim 1,84$ nm. In Abbildung 8.53 ist eine Mizelle schematisch skizziert. Die Kohlenwasserstoffketten sind im Innern der Mizelle nahezu so ungeordnet wie in der flüssigen Phase.

Zusammenfassend kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass sich diese neuartige Methode zur Detektion mizellarer Molekülstrukturen und Selbstorganisationsphänomenen von Amphiphilen als eindeutiges Nachweisverfahren erwiesen hat. Durch die ausschließliche Löslichkeit in lipophilen Substanzen können Öl/Tensid - Konstrukte als Phasen-Gleichgewichtsstruktur nachgewiesen werden. Dabei zeigte sich, dass unbeladene Tensidmizellen nicht zur Fluoreszenz führen. Somit liefert die Messmethode gleichzeitig eine Information über den Beladungszustand. Vermutlich kann auch die Intensität des Mess-Signals einen Hinweis auf den Beladungsgrad geben. Die Anzahl der Signale pro mikroskopischem Bildausschnitt bzw. die Fluoreszenzintensität des Emissions-Spektrums könnte proportional der Anzahl der mizellaren Transporter sein.

8.9 Triebkräfte zur Mizellbildung und -beladung

Der Mizellbildungsprozess ist als ein Aggregationsprozess zu verstehen, entspricht also einer freiwilligen und spontanen Assoziatverknüpfung amphiphiler Substanzen. Thermodynamisch betrachtet ist die freie Bildungsenergie der Mizellbildung somit negativ. Die Tensidmoleküle lagern sich in wässrigem Medium in der Art zusammen, dass unpolare Gruppen den Mizellkern bilden. Die außen liegenden hydrophilen Tensidköpfe vermitteln die Löslichkeit in der Matrixphase. Diesem Vorgang liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht zugrunde.

Bei der Mizellbildung ionischer Tenside stehen sich zwei Kräfte gegenüber. Einerseits wird durch die Aggregation versucht, die hydrophoben Tensidanteile möglichst weit vom Wasser entfernt zu halten. Hinzu kommen die Abstoßungskräfte der Ladung tragenden Tensidköpfe, die die Aggregationszahl, also die Anzahl der am Mizellenbau beteiligten Moleküle, begrenzen. Die Kräfte der Kopfgruppen weisen also eine entgegengesetzte Tendenz zu Dissoziation auf, so dass die Tenside in Kontakt mit Wasser stehen.

Für einige Tenside existieren charakteristische Werte der molekularen Packungseigenschaften. In [Dörf 1994] wird für Mizellen, bestehend aus anionischem Texapon N 70[®], eine

mittlere Assoziationszahl von 80 angegeben, pro Mizelle agglomerieren somit ca. 80 Tensidmoleküle diesen Typs. Die beteiligte Anzahl an Fettalkoholethoxylaten zum Mizellenbau variiert stark mit der lipophilen Kettenlänge und kann mehrere tausend Moleküle betragen.

Die Mizellbildung ist demnach abhängig vom Dispersionsmedium, vom chemischen Aufbau des hydrophilen Kopfes als auch der lipophilen Alkylkette, sterischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffketten und ionischen Abstoßungskräften bei geladenen grenzflächenaktiven Substanzen.

Das Verhalten der Agglomeration oberflächenaktiver Substanzen zu Assoziaten entspricht näherungsweise dem am Anfang dieses Kapitels diskutierten hydrophoben Effekt. Dies ausschließlich auf physikalischen Kräften beruhende Prinzip findet sich in vielen Bildungsprozessen der Natur, beispielsweise im Aufbau biologischer Bilayer-Membranen oder der Proteinfaltung.

Der hydrophobe Effekt beruht demnach auf einem ungünstigen Entropieverlust des Wassers beim Lösen eines Kohlenwasserstoffes oder unpolaren Moleküls bei Raumtemperatur. Der Mizellbildungsvorgang ist somit ein entropiegetriebener Prozess. Um die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen, der sich in unmittelbarer Nähe des Gastmoleküls befindlichen Wassermoleküle zu erhöhen, bildet sich ein clathratartiger Solvationskäfig aus. Für das Verständnis der Selbstassoziation von Tensidmolekülen in Mizellare Strukturen sind nachfolgend thermodynamische Gesetzmäßigkeiten diskutiert. Maßgebend ist die Gibbs'sche freie Enthalpie ΔG_{Aggr} . Beispielhaft soll in Abbildung 8.54 die Temperaturabhängigkeit der Mizellbildungsenthalpie ΔH und -entropie ΔS am Beispiel des Tensids Trimethyltetradecylammoniumbromid von [Evan 1986] vorgestellt werden. Daraus kann die temperaturabhängige Triebkraft zur Selbstassoziation von Tensiden in Wasser interpretiert werden.

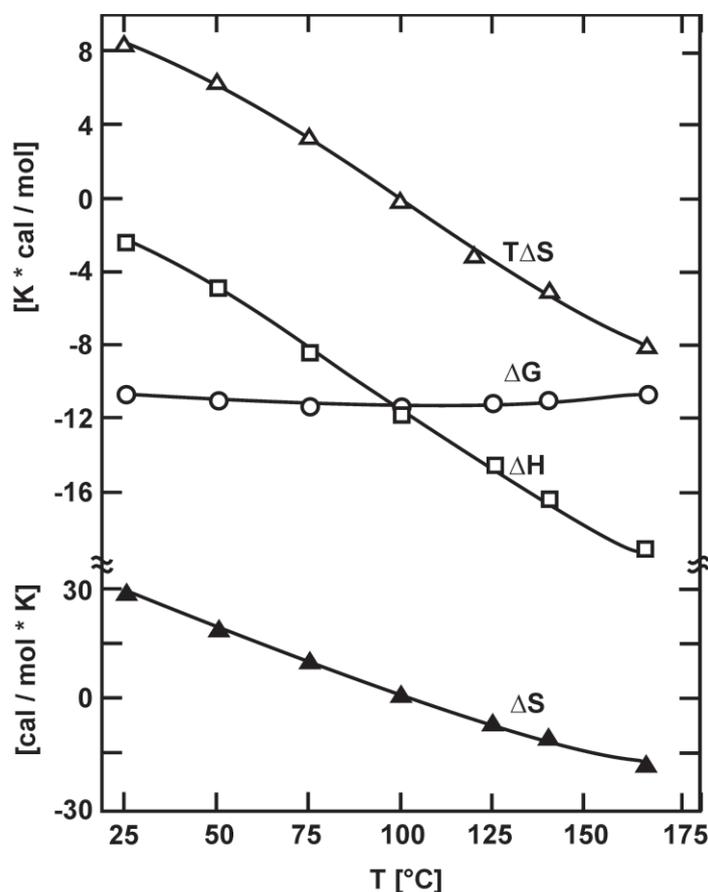


Abb. 8.54: Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen der Mizellenbildung von Trimethyltetradecylammoniumbromid ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}$)(Me)₃NBr [Evan 1986]

Der Vorgang der Mizellisierung ist mit einem Entropiegewinn des Wassers verbunden, bei niedrigen Temperaturen die treibende Kraft für die Selbstassoziation grenzflächenaktiver Substanz in wässriger Lösung. Gemäß Abbildung 8.54 wird dieser das Wasser strukturierende Vorgang entropisch ungünstiger, ΔS wird kleiner. In dem Maße jedoch wie mit steigender Temperatur der Entropieterm an Bedeutung verliert, gewinnt die Enthalpieänderung an Einfluss. Mit zunehmender Temperatur resultiert in der Mizellbildung ein Energiegewinn, ausgedrückt durch ein betragsmäßig steigendes ΔH . Die Selbstassoziation wird bei höheren Temperaturen offenbar vom Enthalpieterm dominiert. Ein Vergleich des Verlaufes der Entropie- und Enthalpiedifferenzen mit Temperaturänderungen zeigen gemäß Abbildung 8.54 eine nahezu energetische Unempfindlichkeit von ΔG in der spontanen und freiwilligen Systembereitschaft zur Assoziatbildung, es liegt also eine „Enthalpie-Entropie“-Kompensation vor.

Die molare freie Enthalpie zur Mizellbildung ΔG beschreibt die Freiwilligkeit eines Vorganges und ist durch Berechnung über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung in das Diagramm 8.54 eingetragen. Interessanterweise ist die Bereitschaft zur Bildung mizellarer Strukturen im gesamten Temperaturbereich bis $T = 175^\circ\text{C}$ vorhanden und konstant.

Bislang ist somit bekannt, dass oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration CMC für tensidbelastete Systeme die Bildung von Mizellen durch Entropiegewinn (bei niedrigen Temperaturen) bzw. Energiegewinn (bei höheren Temperaturen) angestrebt wird.

In der nachfolgenden Betrachtung soll thermodynamisch der Einbau wasserunlöslicher Substanzen in mizellare Transportstrukturen diskutiert werden. Aus diesem Kapitel ist die Ablehnung der Wasserphase zur Einlagerung hydrophober Gastmoleküle bekannt. Tenside wenden ihren hydrophoben Molekülteil durch mizellare Zusammenlagerung unterschiedlicher geometrischer Formen vom Wasser ab. Die Einlagerung von Solubilisat kann thermodynamisch begründet werden und ist in Abbildung 8.55 schematisch skizziert.

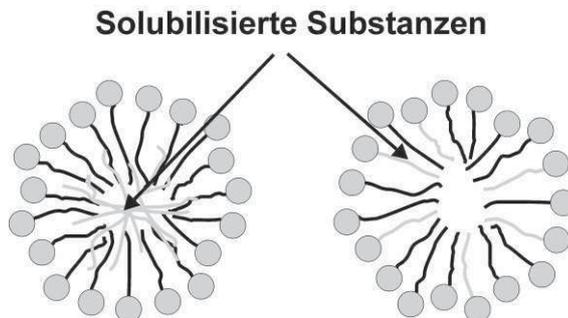


Abb. 8.55: Solubilisierung von im Dispersionsmedium unlöslichen Substanzen

Die Einlagerung kann somit ins Innere der Mizelle oder als unmittelbarer Einbau in die Mizellwand angenommen werden. Eine quantitative Studie zur Einlagerung kohlenwasserstoff(-ähnlicher) Substanzen wurde von [Wish 1963] durchgeführt. Verwendetes Tensid in seiner Studie war Natrium-Dodecylsulfat, vergleichbar mit dem in dieser Arbeit verwendeten Texapon N 70[®]. Festgestellt wurden ca. 85 am Bau einer Mizelle beteiligten Tensidmoleküle, vermutet wurde eine diskenähnliche Assoziatform. Diese würde sich durch eine hohe Aufnahmekapazität auszeichnen, bis die Mizelle eine Kugelform aufweist.

Betrachtet wird jetzt die thermodynamische Triebkraft zum Transfer eines im Wasser vorliegenden Kohlenwasserstoffes in das Innere einer Mizelle. Dabei handelt es sich genau um den vermuteten Grund für den bei den Messungen beobachteten Tropfenabbau.

Die freie Energie des Molekültransfers bzw. die freie Gibbs'sche Standardenthalpie ΔG kann thermodynamisch als Differenz der chemischen Potentiale des unpolaren Gastmoleküls in beiden Phasen beschrieben werden.

$$\Delta G_{\text{Aggr}} = \mu_{\text{Mizelle}}^0 - \mu_{\text{W}}^0 = RT \ln(X_{\text{W}} / X_{\text{Mizelle}}) \quad (\text{Gl. 8.21})$$

Kohlenwasserstoff		$\mu^{\circ}_{\text{Mizelle}} - \mu^{\circ}_{\text{W}}$ [KJ / mol]	$H^{\circ}_{\text{Mizelle}} - H^{\circ}_{\text{W}}$ [KJ / mol]	$S^{\circ}_{\text{Mizelle}} - S^{\circ}_{\text{W}}$ [J / K · mol]
Ethan	C ₂ H ₆	-14,4	8,4	76,6
Propan	C ₃ H ₈	-17,7	4,2	73,2
Butan	C ₄ H ₁₀	-21,5	0	72,0
Pentan	C ₅ H ₁₂	-23,9	-4,6	65,3

Tab. 8.08: Thermodynamische Parameter zur Überführung unpolarer Moleküle aus der Wasserphase in das Innere einer Mizelle [Wish 1963]

Deutlich wird die Spontaneität der Mizellenbeladung an unpolarer Substanz, die Beherrschung ölähnlicher Substanzen in einem Tensidassoziat ist gegenüber der gelösten Form im Wasser thermodynamisch begünstigt. Dabei steigt offenbar die Triebkraft zur Mizellisierung mit zunehmender Kohlenwasserstoffkettenlänge des Gastes. Der Vergleich mit den Transferdaten von Kohlenwasserstoffen in die Wasserphase (Tab. 8.01) zeigt große Ähnlichkeit, nicht nur in der Entwicklung der Messgrößen in Abhängigkeit zunehmender Kettenlänge als vielmehr in den geringen Abweichungen in Entropien und Enthalpien, wenn auch mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Unterschiede der freien Transferenergien bewegen sich in einem Bereich von ca. 15 %, resultierend aus kleineren Entropien im Mizellentransfer. Die Enthalpiewerte sind nahezu identisch im Rahmen der Messgenauigkeit.

Der Vergleich dieser beiden Tabellen verdeutlicht ebenfalls, dass das Innere der Mizelle flüssigkeitsähnlich sein muß.

Die Diskussion zeigt, dass die Aufnahme unpolarer Gastmoleküle in wässrige Matrixphasen thermodynamisch ungünstig ist, resultierend in den geringen gegenseitigen Löslichkeiten von Propan / Wasser (Abbildungen 7.02, 7.03) und denen der Abbildung 8.01. Angestrebt wird jedoch die Bildung von Assoziaten aus grenzflächenaktiven Substanzen, die die Fähigkeit der Solubilisierung in wässrigen Medien unlöslicher Substanzen besitzen, nahezu unabhängig der Temperatur. Forciert wird weiter die Aufnahme von Kohlenwasserstoffsubstanzen in mizellaren Strukturen vor deren Einlösung ins Wasser.

Aus den Messwerten, beispielhaft in Abbildung 8.40 dargestellt, geht ein gleichmäßiger Abbau der Tropfenmasse über die Zeit hervor. Aus den thermodynamischen Betrachtungen lässt sich somit ein Abbauvorgang der dispersen Phase vorschlagen, der in Abbildung 8.56 schematisch skizziert ist.

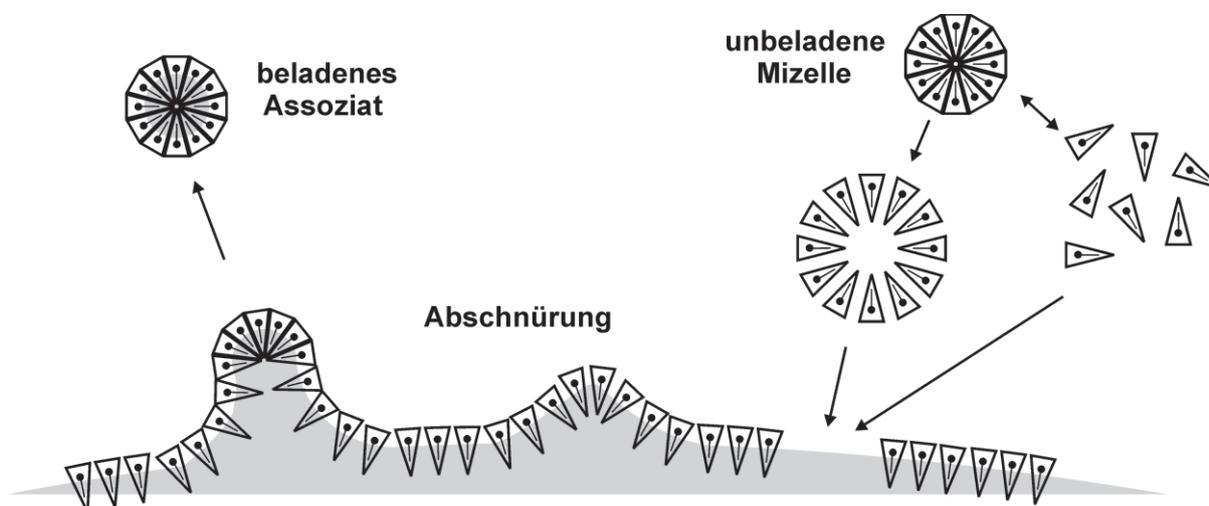


Abb. 8.56: Schematisch dargestellter theoretischer Abbau der Dispersphase durch Abschnürung mizellarer Strukturen

Der Prozess der Mizellbildung setzt sich somit aus einzelnen Teilprozessen zusammen. Vergleichbar ist diese Modellvorstellung mit der Exozytose an biologischen Zellmembranen. Mizellen und freie Tensidmoleküle liegen im Gleichgewicht in der wässrigen Phase vor. Assoziate müssen vorher entmizellisiert werden. Die thermodynamisch begünstigte Agglomeration führt zur Abschnürung tensidumhüllter Transportvesikel, die sich, beladen mit disperser Phase, abtrennen und in der Dispersionsphase verteilen.

8.10 Vorhersage der Spaltbarkeit disperser Stoffsysteme

In diesem Unterkapitel wird versucht, die Ergebnisse und Erkenntnisse aus den Kapiteln 6, 7 und 8 in einem Übersichtsschema miteinander zu verknüpfen, um eine Vorhersage der Spaltbarkeit disperser Stoffsysteme aus dem Tensidverhalten zu ermöglichen. Aus den Spaltversuchen der Modell-Emulsionssysteme in Kapitel 6 dieser Arbeit kristallisierte sich eine phänomenologische Gruppierung der grenzflächenaktiven Substanzen in spaltbare und nicht-spaltbare Emulsionssysteme heraus. Durch die Verwendung der gleichen Emulsionshauptkomponenten (Mineralöl BP 400N[®] und Wasser) in den Modellsystemen scheint hauptsächlich das Tensidverhalten für den Erfolg der Phasenseparation nach dem in dieser Arbeit entwickelten Emulsionsspaltverfahren maßgebend zu sein.

In Abbildung 8.57 werden aus dem Tensidverhalten drei Kriterien erarbeitet, anhand derer die Spaltbarkeit von Emulsionen im Vorfeld prognostiziert werden kann. Zugleich kann das Schema zur Auswahl grenzflächenaktiver Substanzen für Emulsionsformulierungen verwendet werden, um die Recyclingfähigkeit gebrauchter Multikomponenten-Stoffsysteme direkt zu Anfang in die Applikation zu implementieren.

Als primäres Kriterium wird das temperaturabhängige inverse Löslichkeitsverhalten des Tensids in den Emulsionshauptkomponenten festgelegt. Gemäß Kapitel 8.2 nimmt dessen Löslichkeit mit steigender Temperatur im Wasser ab, invers dazu im Öl zu. Mit der thermisch induzierten Löslichkeitsänderung geht mit steigender Temperatur einher:

- Geometrieänderung des Tensids (Abnahme der Hydrophilie des polaren Tensidkopfes)
- Forcierter Wechsel des Emulsionstyps (Ö/W → W/Ö)
- Abnahme der Schaumbildungs-Neigung in Gegenwart von Propan

Bei erfüllttem erstem Kriterium müsste ungeachtet der anderen Kriterien eine Emulsionsspaltung möglich sein. Die erforderliche Spalttemperatur ergibt sich aus der Lage des Dreiphasenkörpers auf der Temperaturachse, die sich mit zunehmender Hydrophilie des Tensids bzw. zunehmender Hydrophobie des Öls zu höheren Temperaturen verschiebt. Ein Beispiel dieser Arbeit ist die Tensidgruppe der Fettalkoholethoxylate. Damit kann dieser Tensidgruppe eine generelle Spaltbarkeit unterstellt werden. Nach [Haut 2004] betrug der weltweite Verbrauch an Alkoholethoxylaten im Jahre 2003 ca. 1,1 Mio. t von 18,2 Mio. t an gesamter Menge verwendeter amphiphiler Substanz. In Westeuropa machen die FAEO mit 44 % der eingesetzten Tenside im Jahre 2005 den größten Anteil aus.

Die Löslichkeit des Tensids in Propan wird als zweites Kriterium definiert. In Kombination mit einem inversen Löslichkeitsverhalten wird die Emulsionsspaltbarkeit nicht beeinflusst und vermutlich ausschließlich der Verbleib des Tensids nach der Phasenseparierung in der Öl- oder Wasserphase vorhergesagt. Das zweite Kriterium gelangt dann zu Bedeutung, wenn das Tensid temperaturunabhängig keine Änderung in Geometrie und Hydrophilie zeigt. Ist das Tensid in Propan nicht löslich, wie die beiden synthetischen Tenside APG und NLES vorliegender Arbeit, geht das disperse System in Gegenwart des unpolaren Propan in eine beständige Schaum- bzw. Gelphase über, die Spaltung ist nicht erfolgreich.

Sind die den Öltröpfen umgebenden Tensidmoleküle hydrophob, wie im Fall der untersuchten Lebensmittlemulsionen, kann eine Propanlöslichkeit angenommen werden. Caseine und Lactoglobuline sind in der Literatur als hydrophobe Substanzen charakterisiert, diese Eigenschaft ist zusätzlich keine Funktion der Temperatur. Die analogen dispersen Emulsionssysteme aus dem Lebensmittelbereich sind alle mit denselben grenzflächenaktiven Milchbestandteilen stabilisiert.

Ein eventueller Spalterfolg wird unter diesen Voraussetzungen über das dritte Kriterium entschieden. Die Propanpermeabilität des Tensidfilms hängt von den Bindungskräften auf der Oberfläche sowie der Tenside untereinander ab. Tensidaggregations- und -entfaltungsprozesse auf der Tropfenoberfläche führen, wie im Falle der Vollmilch, zu einem erfolglosen Spaltversuch durch den Übergang in eine stabile Schaumphase. Wird die biologische Membran aus nativen Tensiden jedoch wie bei der Butterung mechanisch zerstört, so kann Propan extraktiv sowohl den Tensidfilm als auch den öligen Tropfeninhalt von der wasserreichen Phase separieren.

Anhand der Abbildung 8.57 kann ohne die zeitintensive Durchführung von Spaltversuchen an dispersen Multikomponentensystemen anhand einfacher Tests vorab das Spaltverhalten und die Wahrscheinlichkeit eines Spaltungserfolgs prognostiziert werden.

1.) Test des temperaturabhängigen inversen Tensid-Löslichkeitsverhaltens

Zunächst ist die Temperaturabhängigkeit des Tensid-Löslichkeitsverhaltens in den beiden Emulsionshauptkomponenten Wasser und Öl zu untersuchen. Diese Tensideigenschaft müsste für das pseudo-quaternäre Stoffsystem (Mineralöl, Wasser, Tensid, Propan) eine generelle Spaltbarkeit bedeuten, anhand des Entmischungsgrades des Wasser / Tensid- Gemisches kann die Spalttemperatur abgeschätzt werden.

2.) Test der Tensidlöslichkeit in Propan

In einer Hochdrucksichtzelle ist das Phasenverhalten des Pseudo-Binärstoffsystems Tensid / Propan sowie die Neigung des Stoffsystems zur Schaumbildung zu betrachten. Bedeutend ist im Phasenverhalten der koexistierenden Phasen die Löslichkeit des Tensids im Propan.

3.) Ermittlung der Propanpermeabilität des Tensidfilms

In der in Anhang II.XII entwickelten Apparatur kann der Stoffübergangswiderstand des Tensidfilms bestimmt werden. Dabei liegt der dreidimensional kugelschalenförmig um die dispergierten Tropfen angeordnete Tensidfilm planar abgewickelt auf der Ö/W-Grenzfläche vor. In Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck kann die Propanpermeabilität anhand des Stoffüberganges gemessen sowie eventuelles Tensidaggregationsverhalten betrachtet werden.

Die in Kapitel 6 in Abbildung 6.37 vorgeschlagene Gruppierung theoretischer Spaltmechanismen ist untersucht worden. Dabei zeigt sich, dass die Hauptgruppe 3 „Propanlöslichkeit des Emulgators“ sowie die Gruppe 4 „Löslichkeitsänderungen des Emulgators in den Emulsionsphasen“ die bedeutendsten Einflüsse auf das Spaltverhalten disperser Systeme in Gegenwart verdichteten Propans zu sein scheinen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Zerstörung des Emulgators (Gruppe 2) durch physikalische oder chemische Einflüsse nicht die Funktionsfähigkeit des neuartigen Spaltverfahrens zu erklären vermag. Im untersuchten Bereich der Zusammensetzungsvariation von Modell-Emulsionssystemen konnte ein vermuteter Einfluss der Gruppe 1 nicht festgestellt werden.

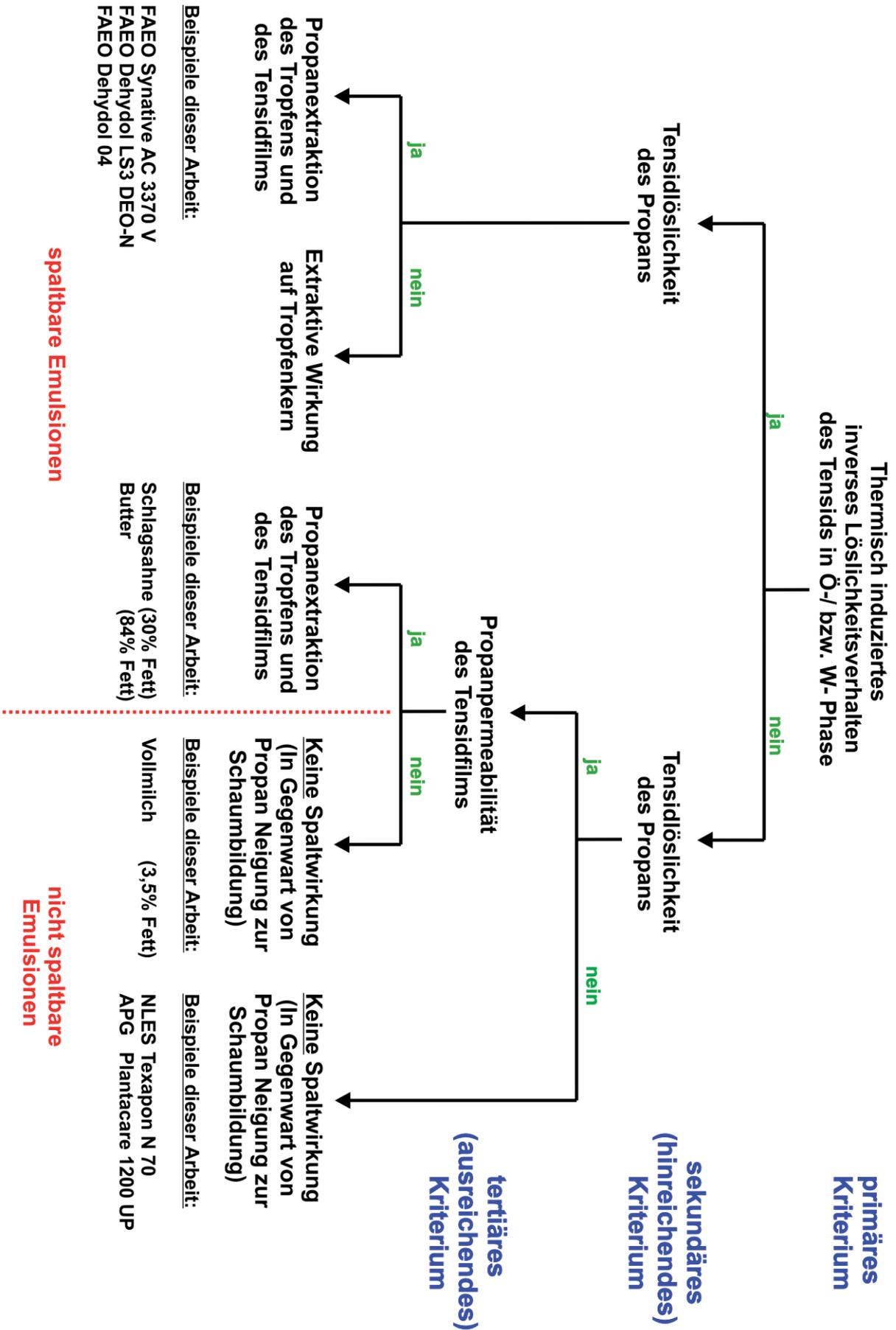


Abb. 8.57: Ablaufschema zur Vorhersage der Spaltbarkeit disperser Stoffsysteme in Abhängigkeit von Tenseigenschaften nach dem neuartigen Spaltverfahren

9. Zusammenfassung und Ausblick

Die Prozessidee einer Emulsionsspaltung in Gegenwart verdichteter bis überkritischer Gase wurde auf ein neuartiges Verfahren zur Phasenseparierung stabiler disperser Multikomponenten- und Multiphasensysteme angewendet. Ziel der Arbeit war die vollständige, beschleunigte und wirtschaftliche Aufspaltung gebrauchter Dispersionen in qualitativ hochwertige Öl- und Wasserspaltphasen, wobei erstere eine stoffliche Verwertung ermöglichen und letztere die Einleitbedingungen ins Abwassersystem erfüllen sollen.

Das neuartige Emulsionsspaltverfahren baut auf einem vorangegangenen Projekt zur Aufbereitung kontaminierter Altöle mit vernachlässigbarem Wassergehalt auf [Alex 2009]. Dort konnten unter Zugabe verdichteten Propans Kohlenwasserstoffe als Wertstofffraktion aus, mit alterungsbedingten und unerwünschten Fremd- und Schmutzstoffen kontaminierten, Altölen für eine stoffliche Aufbereitung zu hochwertigen Schmiermitteln zurückgewonnen werden. Die dispersen Stoffsysteme der vorliegenden Arbeit sind gegenüber jenen Altölen um zwei Komponenten, Wasser und Tenside, erweitert.

Die Funktionsfähigkeit des neuartigen Emulsionsspaltverfahrens ist an 24 Emulsionen aus Härtereien, Entfettungsbädern, Ultrafiltrationsanlagen und Ölabscheidern bewiesen worden. Diese pseudo-quintären Stoffsysteme aus Öl, Wasser, Tensiden, Feststoffen und Propan liessen sich in zwei kontinuierliche Öl- und Wasserphasen aufspalten. Die Experimente zeigen, dass Grenzbetriebsparameter in Temperatur und Druck zur Emulsionsspaltung nach dem neuartigen Verfahren existieren. Oberhalb einer tensidspezifischen Mindesttemperatur und in Gegenwart flüssigen oder überkritischen Propans vollzieht sich die vollständige Spaltung dieser dispersen Stoffsysteme innerhalb weniger Sekunden.

Diese industriellen Multikomponentenemulsionen unbekannter Zusammensetzung wurden durch pseudo-ternäre Modellemulsionen bekannter Konzentrationen idealisiert. Dazu wurde ein üblicherweise in der metallverarbeitenden Industrie eingesetztes Mineralöl ausgewählt. Die fünf erprobten Emulgatoren unterscheiden sich sowohl im Stabilisierungsmechanismus ionisch / nicht-ionisch als auch in den HLB-Werten. Die drei Fettalkoholethoxylate (FAEO) mit HLB-Werten zwischen 6 und 13 gehören, wie das zuckerhaltige Alkylpolyglucosid (APG), zu den nicht-ionischen Emulgatoren. Aus der Gruppe der ionischen Stabilisatoren stammt das Natriumlaurylathersulfat (NLES). Tensidkonzentrationen oberhalb der CMC gewährleisten durch gesättigte Tröpfchengrenzflächen maximal stabile Test-Emulsionen.

Mit einer hierfür konstruierten, temperierbaren Anrührvorrichtung gelang in einer vereinheitlichten Anrührprozedur die Anfertigung von Modellemulsionen mit reproduzierbaren Tropfengrößenverteilungen. Für alle eingesetzten Emulgatoren wurden Emulsionen hergestellt, die sich in ihrem Öl (Ö) / Wasser (W) -Verhältnis, in Abhängigkeit vom HLB-Wert im Emulsionstyp (Ö/W bzw. W/Ö), der Emulgatorkonzentration und der Tropfengrößenverteilung unterscheiden. Das Spaltverhalten der Modellemulsionen wurde in einer Hochdrucksichtzelle in Gegenwart verdichteten Propans unter Variation von Temperatur und Druck untersucht. Der zeit- und parameterabhängige Entmischungsgrad der Emulsionen wurde indirekt durch die Bestimmung der quantitativen Phasengleichgewichte in den Spaltphasen ermittelt. Geringe Propanlöslichkeiten in der unteren separierten Phase sind Indikator einer ölarmen bzw. ölfreien Wasserphase. Nahezu unabhängig vom eingesetzten Emulgator weisen alle Emulsionen eine hohe Stabilität auf und sind unter Atmosphärenbedingungen bzw. nur unter Temperaturbelastung Wochen bis Monate stabil.

Die Temperatur stellt sich als der bedeutendste Verfahrensparameter für die Emulsionsspaltung heraus. Zusätzlich lassen die Spaltversuche erkennen, dass für eine vollständige und beschleunigte Phasentrennung flüssiges oder überkritisches Propan erforderlich ist. Die Gegenwart nur gasförmigen Propans reicht aufgrund der geringen Löslichkeit der Emulgatoren in Propan nicht aus um emulgatorstabilisierte Ö/W-Stoffsysteme zu zerlegen.

Mit FAEO stabilisierte Emulsionen sind unabhängig vom HLB-Wert grundsätzlich durch Propan spaltbar, wenn tensidspezifische Grenzwerte von Temperatur und Druck erreicht werden. In Gegenwart flüssigen oder überkritischen Propan gehen die mit FAEO stabilisierten Emulsionen bei niedriger Temperatur in eine gelartige Form über, die noch keine Destabilisierung zeigen. Eine Erhöhung der Temperatur über die individuelle Mindesttemperatur des verwendeten Tensids führt zu einer schlagartigen Aufspaltung in eine öl- und eine wasserreiche Phase. Der dabei einzustellende Verfahrensdruck ist thermodynamisch durch die Erfordernis von flüssigem bzw. überkritischem Propan an die Temperatur gekoppelt.

Mit APG beziehungsweise NLES stabilisierte Dispersionen sind unabhängig von der Temperatur und vom Druck nicht oder allenfalls langsam spaltbar.

Der Schlüssel zum Verständnis des Spaltmechanismus sowie der Erfolg oder Misserfolg einer beschleunigten Emulsionsspaltung liegt im Grenzflächenverhalten der Emulgatoren. An vier Gruppen möglicher Ursachen und Gründe für die Phasenseparierung in Gegenwart verdichteten Propan orientiert sich die systematische Grundlagenforschung. In der ersten Gruppe sind alle emulsionsabhängigen Einflüsse (Zusammensetzung und Morphologie) zusammengefasst, die Gruppen 2 bis 4 umfassen die emulgatorbezogenen Einflüsse (parameterabhängige Emulgatorlöslichkeiten in den Hauptkomponenten Wasser und Öl sowie im Propan, Emulgatordeaktivierung) auf das Spaltverfahren.

Für eine erfolgreiche Emulsionsspaltung ist u.a. die Löslichkeit der Emulgatoren in Propan entscheidend, da Öltröpfen aus tensidfreien Ö/W-Emulsionen mit Propan aus der wässrigen, kontinuierlichen Phase extrahierbar sind, aber einige Emulgatoren die disperse, ölige Phase vor der Extraktion schützen. Dazu wurden die qualitativen und quantitativen Phasenverhalten jedes Emulgators für jeweils drei Isothermen bei 40°C, 80°C und 120°C in Gegenwart von Propan nach der statisch-analytischen Methode empirisch bestimmt. Die drei FAEO-Emulgatoren, in deren Gegenwart Emulsionen gut spaltbar waren, zeigen eine hohe Löslichkeit in Propan, hingegen die Gruppe der Emulgatoren nichtspaltbarer Dispersionen eine sehr geringe.

Als weiterer Unterschied zwischen spaltbaren und nichtspaltbaren Emulsionen stellt sich die temperaturabhängige Löslichkeitsänderung der Tenside in den Hauptkomponenten Öl und Wasser heraus. Bei Emulgatoren spaltbarer Emulsionen nimmt mit zunehmender Temperatur die Löslichkeit im Öl zu, währenddessen gleichzeitig die Löslichkeit der Emulgatoren in der Wasserphase abnimmt.

Die wässrigen Lösungen der Fettalkoholethoxylate (FAEO) bilden ein Stoffsystem mit einer oberen Mischungslücke und einer unteren kritischen Temperatur. Hingegen weist das Stoffsystem FAEO / Öl eine untere Mischungslücke mit einer oberen kritischen Temperatur auf. Diese Tenside werden demnach mit steigender Temperatur hydrophober. Die temperaturabhängige effektive hydrathüllenbedingte Tensid-Molekülform führt bei Temperatursteigerung durch den Wechsel des bevorzugt stabilisierten Emulsionstyps zu instabilen, spaltbaren Emulsionen. Es konnte bewiesen werden, dass bei niedrigen Temperaturen der Ö/W-Typ stabilisiert wird, während sich bei zunehmenden Temperaturen favorisiert der gegensätzliche Emulsionstyp W/Ö ausbildet.

Interessanterweise kann im Phasenverhalten von Emulgatoren der nichtspaltbaren Systeme (APG und NLES) keine temperaturinduzierte Änderung des Phasen- und Löslichkeitsverhaltens festgestellt werden. Diese Tenside behalten ihre gute Wasserlöslichkeit und schlechte Öllöslichkeit im untersuchten Temperaturbereich zwischen 25 und 120°C bei. Der Temperatureinfluss auf das Phasenverhalten von ionischen Emulgatoren (NLES) ist gegensätzlich zu den Auswirkungen auf nicht-ionische FAEO. Mit steigender Temperatur werden die meisten ionischen Tenside aufgrund zunehmender Dissoziation hydrophiler und zeigen somit kein gegenläufiges Löslichkeitsverhalten. Dieses ist jedoch eine Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung des Emulsionsspaltverfahrens.

Mit einem konstruierten, qualitativen pseudo-ternären Phasendiagramm der Komponenten Öl, Wasser und Emulgatoren konnte das parameterabhängige Tensidverhalten sowie die Bedingungen für erfolgreiche Emulsionsspaltungen beschrieben werden. Durch die temperaturab-

hängige effektive hydrathüllenbedingte Tensidmolekülform und das gegenläufige Tensidlöslichkeitsverhalten in den Emulsionshauptphasen Öl und Wasser spaltbarer Emulsionen konnte bei Temperatursteigerung die Ausbildung eines Dreiphasenkörpers festgestellt werden. Innerhalb des Dreiphasenkörpers erfolgt die Überführung der grenzflächenaktiven Substanz als Transferkomponente aus der Wasser- in die Ölphase über eine tensidreiche Mittelphase. Aus dem Pseudo-Ternärstoffsystemverhalten aus Öl, Wasser und Tensid lässt sich das Spalt- und Phasenverhalten des Pseudo-Quaternärstoffsystems aus Öl, Wasser, Tensid und Propan ableiten. Eine Abschätzung der systemspezifischen Mindesttemperatur für eine erfolgreiche Emulsionsspaltung ist in Abhängigkeit von der Hydrophobie des Öls und der Hydrophilie des Tensids möglich. Je hydrophiler das Tensid und je hydrophober die Ölkomponente, desto höher ist die erforderliche Spalttemperatur.

Nur bei den FAEO wird oberhalb einer spezifischen kritischen Temperatur durch Zugabe flüssigen Propan eine massive Emulsionsspaltung erreicht. Dieser Effekt wird durch die abnehmenden Volumen der Hydrathüllen mit steigender Temperatur erklärt. Im Hinblick auf die spätere Zerlegung technischer Ö-/W-Emulsionen sind die FAEO unter den betrachteten Tensiden am günstigsten.

Im Gegensatz dazu ist die Hydratisierung - und damit die effektive Tensidmolekülform - bei den Alkylpolyglucosiden (APG) und Natriumlaurylethersulfaten (NLES) kaum temperaturabhängig, was zu temperaturstabilen Emulsionen führt und eine Spaltung durch verdichtetes Propan erheblich erschwert bzw. unmöglich macht. In diesen Emulsionen tritt wegen des geringen Temperatureinflusses auf das Phasenverhalten keine temperaturabhängige Phaseninversion auf.

Aus statischen und dynamischen Grenzflächenspannungsmessungen konnte das grenzflächen-nahe, temperaturabhängige Tensidverhalten abgeleitet werden. Die Messungen lassen Aussagen über die Ad- und Desorptionskinetik der grenzflächenaktiven Substanzen zu. Die zeitlichen Verläufe der Grenzflächenspannungswerte wurden mit diffusiven Stoffübergangsrechnungen bestätigt und temperaturabhängige Ad- und Desorptionscharakteristiken der Tenside in Zeitkonstanten überführt.

In mit Öl vorgesättigten Wasserphasen ist in Gegenwart grenzflächenaktiver Moleküle die Solubilisation lipophiler Substanzen in mizellaren Transportassoziaten beobachtet worden. Mit einem entwickelten, neuartigen Nachweisverfahren konnte durch die Einschleusung fluoreszierenden Materials in die mizellaren, grenzflächenaktiven Substanzen das Selbstaggregationsverhalten wässriger, tensidhaltiger Lösungen bewiesen werden.

Aus den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit konnte ein drei Kriterien enthaltendes Schema aufgestellt werden, das anhand einfach durchführbarer Tests eine Vorhersage des Spaltungsverhaltens von dispersen Multikomponentensystemen ermöglicht. Die Kriterien betreffen das temperaturinduzierte gegenläufige Löslichkeitsverhalten des Tensids in der Öl- und Wasserphase, die Tensidlöslichkeit des Propan sowie die Propanpermeabilität des Tensidfilms.

Die kontinuierliche Auftrennung von Öl-Wasser-Feststoff-Gemischen lässt sich durch den verhältnismäßig kleinen apparativen Aufwand und die hohe Spaltungskinetik in kleinen, dezentralen, mobilen Anlagen in Containerbauweise am Entstehungsort von Alt-emulsionen im geschlossenen Behandlungskreislauf realisieren. Bedingt durch die Vorteile des effektiven und schnellen Spaltverfahrens wurde für ein Öl-/Wasser-Gemisch aufkommen von 1000 kg/h eine Umsetzung in den industriellen Maßstab vorgenommen

Die partikelfreien und auf unter 100 ppm Wasser stark abgereicherten Spaltölphasen können nach Überprüfung der Ölviskosität erneut den industriellen Prozessen, beispielsweise den Behandlungsbädern der Härtereien, zugeführt werden. Die Restkontaminationen an lipophiler Phase im Spaltwasser erfüllen die Einleitbedingungen ins öffentliche Kanalnetz. Damit lässt sich der Aufwand für eine nachzuschaltende Abwasserkorrekturbehandlung gering halten und das anfallende extern zu entsorgende Abfallvolumen erheblich reduzieren.

Zusätzlich zu Systemen mit synthetischen Tensiden wurde die Anwendung des neuartigen Spaltverfahrens auf die, nach [Ramm 1993] als sehr stabilen bekannten, natürlichen, proteinstabilisierten Emulsionssysteme Milch, Schlagsahne und Butter untersucht. Grenzflächenaktive Substanzen sind natürliche Milchbestandteile. Durch Zugabe von flüssigem Propan wurde keine Trennwirkung bei der Ö-/W-Emulsion Milch (3,5% Fett) wohl aber eine gute Trennbarkeit von Fett und Wasser bei der Ö-/W-Emulsion Schlagsahne (30% Fett) und der W-/Ö-Emulsion Butter (84% Fett). Die Erklärung für die Nichtspaltbarkeit ist darin begründet, dass im Gegensatz zu synthetischen Emulgatoren die hochmolekularen Proteine durch nichtkovalente, intermolekulare Interaktionen sowie kovalente Sulfidbrücken an der Grenzfläche viskoelastische, spaltungsverhindernde Filme bilden.

Mit dem neuartigen Emulsionsspaltverfahren in Gegenwart verdichteter Gase steht eine unter ökonomisch günstigen Druck- und Temperaturbedingungen durchführbare und ökologisch sinnvolle Aufbereitungsvariante zur Verfügung, die erheblich zur Reduzierung der Entsorgungsmenge an Gebrauchtemulsionen beiträgt. Die Forschungsarbeiten zeigen, dass sich die Zugabe verdichteten Propans zur vollständigen und beschleunigten Spaltung stabiler, technischer Emulgatoren und Feststoffe enthaltender Emulsionen einsetzen lässt. Im Vergleich zu traditionellen Aufbereitungsverfahren zeichnet sich das Verfahren durch die einfache Anwendung, die hohe Trennkinetik und die Vermeidung von Chemikalieneinsatz aus.

Im Rahmen weiterführender Arbeiten sollte geprüft werden, ob die Emulsionsspaltung durch die Zugabe verdichteten Propans auch bei Emulsionen erfolgreich angewendet werden kann, deren Stabilität auf industriell üblicherweise eingesetzten Tensidmischungen beruht. Zugleich stellt sich die Frage, ob Tenside mit temperaturinduzierten gegenläufigen Löslichkeitsverhalten ausreichen, um auch in Gegenwart von Tensiden mit temperaturunabhängigen Tensideigenschaften Emulsionen phasenseparieren zu können. Geeignete Zusammensetzungen stabiler gebrauchsfähiger Emulsionen erleichtern bereits bei der Herstellung deren späteres Recycling und Aufbereitung.

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zeigen, dass der semi-empirische HLB-Wert zur Charakterisierung und Beschreibung der temperaturabhängigen Tensideigenschaften unzureichend ist. Mit einer neuen Kennzahl, die in Abhängigkeit der Temperatur die effektive Tensidmolekülform und den erforderlichen Änderungsgrad der Tensidlöslichkeiten mit der Hydrophobie des Öls ins Verhältnis setzt, könnte eventuell eine tensid- und ölspezifische Grenztemperatur zur erfolgreichen Emulsionsspaltung berechnet werden.

Es sollte überprüft werden, ob sich das temperaturinduzierte Dreiphasengebiet nicht durch überlagerte Stoffübergangsprozesse in verfahrenstechnischen Anwendungen nutzen lässt. Es konnte bewiesen werden, dass nur durch Temperaturvariation die disperse Phase zur kontinuierlichen Phase werden kann und umgekehrt. Die „Verkapselung“, der Transport und die thermisch gesteuerte Freisetzung von Stoffen sind somit einzig als vorhersagbare Funktion der Temperatur möglich. Aufgrund der hohen gegenseitigen Löslichkeit der Stoffe im Dreiphasengebiet sowie der sehr niedrigen Grenzflächenspannungen können kinetisch transport- bzw. diffusionskontrollierte chemische Reaktionen deutlich beschleunigt und Edukte direkt verpackt und transportiert werden.

Die Propanpermeabilität des Tensidfilms auf der Tröpfchengrenzfläche ist als tertiäres Kriterium im Schema der vorhersagbaren Spaltbarkeit disperser Stoffsysteme definiert. Mit einer hierfür im Anhang II.XII entwickelten Glas-Apparatur kann unter Hochdruckbedingungen die Stoffübergangskinetik von Propan aus der Wasser- in die Ölvolumenphase sowie der Tensideinfluss auf den Propandurchgangswiderstand an einer planar abgewickelten tensidbesetzten Grenzfläche bestimmt werden.

Um auch die mit APG bzw. NLES stabilisierten Emulsionen spalten zu können sollte geprüft werden, ob sich das temperaturinduzierte gegenläufige Löslichkeitsverhalten ethoxylierter Disperssysteme durch die Zugabe eines länger-kettigen Alkohols substituieren lässt. Das substanzinduzierte Löslichkeitsverhalten könnte zu einem, den ethoxylierten Systemen ähnlichen, Phasenverhalten führen und auch solche Emulsionssysteme spaltbar machen.

I. Quellen

[AbwV Anh. 40 2004]

Abwasserverordnung Anhang 40 „Metallbearbeitung, Metallverarbeitung“, Stand: 17.06.2004.

[AbwV Anh. 45 2004]

Abwasserverordnung Anhang 45 „Erdölverarbeitung“, Stand: 17.06.2004.

[AbwV Anh. 49 2004]

Abwasserverordnung Anhang 49 „Mineralölhaltiges Abwasser“, Stand: 17.06.2004.

[Adam 1990]

Adamson, A.W.: Physical Chemistry of Surfaces, 5. ed., New York [u.a.]: Wiley, (1990)

[Akay 1999]

Akay, G., Odirile, P.T., Vickers, J.: Intensive Demulsification and Oil-Water Separation using Crossflow Electrofiltration, 16th Annual Membrane Technology, Separation Planning Conference, Newton, Massachusetts, USA (1999).

[Akay 2002]

Akay, G., Dogru, M., Pekdemir, T., Vickers, J.: Process intensification in oil-water emulsion separation: development of a demulsifier and its performance in emulsions produced in nuclear reprocessing plants and crude oil recovery; In: Progress in Transport Phenomena, International Symposium, 13, (2002), 3-10.

[Alex 2009]

Alex, M.: Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen aus gebrauchten Kohlenwasserstoffen mit verdichteten Gasen, Studienarbeit; Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstühle VTP und FVT, (2009).

[Ande 1986]

Anderson, F.E., Prausnitz, J.M.: Mutual solubilities and vapor pressures for binary and ternary aqueous systems containing benzene, toluene, m-xylene, thiophene and pyridine in the region 100-200°C, Fluid Phase Equilibria, 32 (1986) 63-76.

[Ande 1988]

Anderson, M., Brooker, B.E.: Dairy Foams, In: Eric Dickson (Eds.): Advances in food emulsions and foams, London [u.a.]: Elsevier Applied Science, (1988), 221-255

[Aral 2002]

Aral-Sicherheitsdatenblatt SDB 3031, Datenblatt-Nr. 3031.009, Ausgabe 09 vom 30.07.2002; Produkt-Handelsname: Aral Sarol 350.

[Aral 2006]

Aral Industrieschmierstoffe – Produktkatalog, Stand: Juli 2006, PSS 60273.

[Arno 1958]

Arnold, D. S., Plank, C.A., Erickson, E.E., Pike, F.P.: Solubility of benzene in water; Industrial and Engineering Chemistry: Chemical & Engineering Data Series, 3, (1958) 253-256

[Aske 2002]

Aske, N., Kallevik, H., Sjöblom, J.: Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy, Journal of Petroleum Science and Engineering, 36, (1-2), (2002), 1-17.

[Asna 1996]

Asnacios, A., Langevin, D., Argillier, J.-F.: Complexation of cationic surfactant and anionic polymer at the air-water interface; *Macromolecules*, 29, (23), (1996) 7412-7417

[Atki 1990]

Atkins, P. W.: *Physikalische Chemie / P. W. Atkins - 2., korr. Nachdr.*, Weinheim: VCH, (1990).

[Atki 2001]

Atkins, P. W.: *Physikalische Chemie / P. W. Atkins - 3., korr. Aufl.*, Weinheim: VCH, (2001).

[Azar 1958]

Azarnoosh, A., McKetta, J.J.: The solubility of propane in water, *Petroleum Refiner*, 37, (1958), 275-278.

[Baeh 1998]

Baehr, H.D, Stephan, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*, 3. Aufl., Berlin [u.a.]: Springer, (1998)

[Balz 1996]

Balzer, D.: Properties of alkyl-polyglucosides, *Tenside Surfactants Detergents*, 33, (2), (1996), 102-110.

[BAM 1990]

BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung): Untersuchungen der mikrobiologischen Schädigung, wassergemischter Kühlschmierstoffe mit dem Ziel der Verbesserung der Arbeitshygiene, der Minderung der Geruchsbelastung und der Menge zu entsorgender Emulsionen, *Wirtschaftsverlag NW*, Berlin, 170 (1990).

[Batt 1984]

Battino, R.; Tominaga, T.: The solubility of nitrogen and air in liquids; *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13 (2) (1984) 563-600.

[Bauc 1993]

Bauchhage, K.: Nutzung unterschiedlicher Streulichtanteile zur Partikelgrößen-Bestimmung in dispersen Systemen, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 65, (10), (1993), 1200-1205.

[Baus 1992]

Bausch, T.: Beiträge zur Dynamik inverser Mizellen: Kinetik der Reextraktion von Wasser und hydrophilen Solubilisaten aus invers mizellaren Lösungen; München, Univ., Diss., (1992)

[Beli 2001]

Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 5., vollst. überarb. Aufl., Berlin [u.a.]: Springer, (2001), Abschnitt: Milch und Milchprodukte, 490-535.

[Berg 1987]

Bergeron, V., Sebba, F.: An unusual gel without a gelling agent, *Langmuir*, 3, (1987), 857-858

[Bert 1973]

Bertelsen, E., Jönssen, U.M., Anderson, K.: Tillverkningsprocessens inverkan på gräddens fysikaliska egenskaper; *Svenska Mejeritidningen*, 65, (25), (1973), 407- 410

[BGBl I 1998]

Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz – WHG), in der Fassung der Bekanntmachung (BGBl. I S. 2455), (1998).

[BGBl I 1999]

Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und zur Anpassung der Anlage des Abwasserabgabengesetzes vom 21. März 1997, (BGBl. I S. 566), Ersetzt durch die Bekanntmachung der Neufassung der Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV) vom 09.02.1999, (BGBl. I Nr. 6 vom 18.02.1999 S. 86 bis 138).

[BGBl. I 2004]

Bundesgesetzblatt, "Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer – AbwV (Abwasserverordnung), 28 (2004) 1108.

[Bike 1973]

Bikerman, J.J.: Foams; Heidelberg [u.a.]: Springer, (1973).

[Boek 1995]

Boekel, M.A., et al.: Effect of heat treatment on chemical and physical changes to milkfat globules, In: Fox, P.F. (Ed.): Heat-induced changes in milk, International Dairy Federation, Brüssel, 2.Aufl., (1995) 51-65.

[Bohn 2004]

Bohnet, M. (Hrsg.): Mechanische Verfahrenstechnik, Weinheim: Wiley-VCH, (2004).

[Borc 2004]

Borcherding, K.: Untersuchungen zur Charakterisierung der Makro- und Mikrostruktur von Milchsäumen, Agrar- und Ernährungswissenschaftliche Fakultät, Diss., Univ., Kiel, (2004).

[Boss 1991]

Bosse, K.: Stand der Verwaltungsvorschriften zur Vermeidung und Verwertung ölhaltiger Abfälle, In: Sutter, H.; (Hrsg.) Proc. 2. dt. Abfallforum: Sonderabfälle und Reststoffe, Praxisforum, 20, (91), (1991), 43-57.

[Bour 1979]

Bourrel, M., Graciaa, A., Schechter, R.S., et al.: The relation of emulsion stability to phase behaviour and interfacial tension of surfactant systems, Journal of Colloid and Interface Science, 72, (1), (1979), 61-163.

[Bowc 1955]

Bowcott, J.E.L., Schulman, J.H.: Emulsions - control of droplet size and phase continuity in transparent oil-water dispersions stabilized with soap and alcohol, Zeitschrift für Elektrochemie, 59 (2) (1955) 283-288.

[BP 2006]

Deutsche BP AG, Industrial lubricants & services, Persönliche Mitteilung, Hamburg, (2006).

[Brin 1987-b]

Brinkmann, D.W., Whisman, M.L.: Waste oil recovery and reuse research at the Bartsville Energy Technology Center, Proceedings of the 3rd International Conference on waste oil Recovery and Reuse, Houston, Texas, 16.-18. Oktober 1978; Washington: Association of Petroleum Re-Refiners, (1978), 169-175.

[Broo 1985]

Brooker, B.E.: Observation on the air-serum interface of milk foams; Food Microstructure, 4, (2), (1985), 289-296.

[Brun 1990]

Brunner, E.: Fluid mixtures at high pressures, IX. Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkenes + water) mixtures; *Journal of Chemical Thermodynamics*, 22, (1990), 335-353.

[BUA 1997]

Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.); BUA-Stoffbericht 200: Benzin (Ottokraftstoffe), Hirzel-Verlag, Stuttgart, (1997).

[Buch 1970]

Buchheim, W.: Zur Struktur der Hülle von Milchfettkügelchen, *Naturwissenschaften*, 57, (12), (1970), 672.

[Buch 1970b]

Buchheim, W., Knoop, E.: Die molekulare Ordnung in doppelbrechenden Fettkügelchen; *Milchwissenschaften*, 25, (1970), 223-227.

[Buch 1997]

Buchheim, W., Dejemek, P.: Milk and dairy-type emulsions, In: Friberg, S., Larsson, K., (Eds.): *Food emulsions*, 3. ed., rev. and expanded, New York [u.a.]: Dekker, (1997), 235-278.

[Butt 2006]

Butt, H. J., Graf, K., Kappl, M.: *Physics and Chemistry of Interfaces*, 2., rev. and enl. ed., Weinheim [u.a.]: Wiley-VCH, (2006).

[BVA 2001]

Bundesverband Altöl e.V., Seminar der Technischen Akademie Esslingen, (2001).

[Calv 1993]

Calvo, M.M., Leaver, J., Banks, J.M.: Influence of other whey proteins on the heat-induced aggregation of α -lactalbumin, *International Dairy Journal*, 3, (8), (1993), 719-727.

[Cano 1997]

Cano-Ruiz, M.E., Richter, R.L.: Effect of homogenization pressure on the milk fat globule membrane proteins; *Journal of Dairy Science*, 80, (1997), 2732-2739.

[Chap 1913]

Chapman, D.L.: A contribution to the theory of electrocapillarity; *Philosophical Magazine and Journal of Science* 25, (6), (1913), 475-481.

[Chap 2004]

Chapoy, A., Mokraoui, S., Valtz, A., et al.: Solubility measurement and modelling for the system propane-water from 277.62 to 368.16 K; *Fluid Phase Equilibria*, 226, (2004), 213-220.

[Chen 1994-a]

Chen, H., Wagner, J.: An apparatus and procedure for measuring mutual solubilities of hydrocarbons + water: benzene + water from 303 to 373 K; *Journal of Chemical & Engineering Data*, 39, (3), (1994), 470-474.

[Chen 1994-b]

Chen, H., Wagner, J.: An efficient and reliable gas chromatographic method for measuring liquid-liquid mutual solubilities in alkylbenzene + water mixtures: toluene + water from 473 to 373 K; *Journal of Chemical & Engineering Data*, 39, (3), (1994), 475-479.

[Chen 1994-c]

Chen, H., Wagner, J.: Mutual solubilities of alkylbenzene + water systems at temperatures from 303 to 373 K: ethylbenzene, p-xylene, 1,3,5-trimethylbenzene, and butylbenzene; *Journal of Chemical & Engineering Data*, 39, (4), (1994), 679-684.

[Cho 1964]

Cho, A.Y.H.: Contact charging of micron-sized particles in intense electric fields, *Journal of Applied Physics*, 35, (9), (1964), 2561-2564.

[Chri 2005]

Christen, D.S.: Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik, Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure, Heidelberg [u.a.]: Springer, (2005).

[Clem 1994]

Clemens, W.D.: Entwicklung von Mikroemulsionen aus biologisch abbaubaren Komponenten und ihre Anwendung zur Remobilisierung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Böden; Institut für Angewandte Physikalische Chemie, Berichte des Forschungszentrums Jülich, (1994) 3026.

[Cogn 2006]

Cognis care chemicals, Persönliche Mitteilung über die eingesetzten Tenside, (2006).

[Cork 1963]

Corkill, J.M., Goodman, J.F., Harrold, S.P.: Thermodynamics of micellization of non-ionic detergents; *Transactions of the Faraday Society*, 60, (1963), 202-207.

[Corr 1996]

Corredig, M., Dalgleish, D.G.: Effect of different heat treatments on the strong binding interactions between whey proteins and milk fat globules in whole milk; *Journal of Dairy Research*, 63, (1996), 441- 449

[Corr 1996-b]

Corredig, M., Dalgleish, D.G.: Effects of temperature and pH on the interactions of whey proteins with casein micelles in skim milk; *Food Research International*, 29, (1), (1996), 49-55

[Cort 1982]

Corti, M., Degiorgio, V.: Non-universal critical behaviour of micellar solutions; *Physical Review Letters*, 48 (23) (1982) 1617-1620.

[Cour 1999]

Courthaudon, J.L., Girardet, J.M., Campagne, S., et al.: Surface active and emulsifying properties of casein micelles compared of those of sodium caseinate; *International Dairy Journal*, 9 (3-6) (1999) 411-412.

[Crank 1975]

Crank, J.: The mathematics of diffusion, 2. ed., Clarendon Press, Oxford, (1975).

[Cream 1996]

Craemer, L.K., MacGibbon, A.K.H.: Some recent advances in the basic chemistry of milk proteins and lipids; *International Dairy Journal*, 6 (1996) 539-568.

[Dabi 2002]

Dabiri, A.R.: Untersuchungen zur Adsorption von nichtionischen Tensiden in mesoporösen Adsorptionsmitteln im Hinblick auf ihre Abtrennung aus Spülabwässern, Diss., Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin, (2002).

[Damo 1997]

Damodaran, S.: Protein stabilized foams and emulsions. In: Damodaran, S., Paraf, A., (Eds.): Food proteins and their applications, Marcel Dekker: New York, (1997) 57-110.

[Dann 2001]

Danner, T.: Tropfenkoaleszenz in Emulsionen, GCA-Verlag, Herdecke, (2001); Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 2001.

[D'Ans 1992]

D'Ans, J., Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Physikalisch-chemische Daten, 4. Auflage, Springer-Verlag; Berlin [u.a.]: I (1992).

[Darl 1978]

Darling, D.F., Butcher, D.W.: Milk-fat globule membrane in homogenized cream; Journal of Dairy Research, 45 (1978) 197-207.

[Derj 1941]

Derjaguin, B.V., Landau, L.: Acta Phys.Chim., URSS 14 (1941) 633-662.

[Derj 1987]

Derjaguin, B.V., Churaev, N.V., Muller, V.M.: Surface Forces, Consultants Bureau, New York [u.a.]: (1987).

[Derj 1989]

Derjaguin, B.V.: Theory of stability of colloids and thin films, Consultants Bureau, New York [u.a.]: (1989).

[Dick 1992]

Dickinson, E.: An introduction to food colloids, Oxford University Press, Oxford [u.a.]: (1992).

[Diek 1988]

Diekhof, W.: Kühlschmierstoffe für die Metallbearbeitung; Werkstatttechnik 78 (1988) 515-518.

[DIN 51385]

Schmierstoffe: Kühlschmierstoffe – Begriffe, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1991).

[DIN ISO 13320]

Particle size analysis – Laser diffraction methods, First Edition: Nov. 1999.
Particle size analysis -- Laser diffraction methods – Part 1: General principles
Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin (1999).

[Dohr 1994]

Dohrn, R.: Berechnung von Phasengleichgewichten, Braunschweig [u.a.]: Vieweg, (1994).

[Dörf 1994]

Dörfler, H. D.: Grenzflächen- und Kolloidchemie, Weinheim [u.a.]: VCH, (1994).

[Dörf 2002]

Dörfler, F.: Grenzflächen und kolloid - disperse Systeme, Springer, Berlin [u.a.], (2002).

[Dukh 1993]

Dukhin, S.S.: Non-equilibrium electric surface phenomena; Advances in Colloid and Interface Science, 44 (1993) 1-134.

[Dupo 1965]

Dupont, M.: A study of reversibility in the thermodenaturation of bovine β -lactoglobulin; *Biochimica et Biophysica Acta*, 102 (1965) 500 – 513.

[Eber 1989]

Ebert, G.: Kohlenwasserstoffreiche Gele; Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften, Bayreuth, Univ., Diss., (1989).

[Econ 1997]

Economou, I.G., Heidman, J.L., Wilson, G.M.: Mutual solubilities of hydrocarbons and water: III. 1-hexane, 1-octene, C₁₀-C₁₂ hydrocarbons, *AIChE Journal*, 43 (1997) 535-546.

[Eick 1980]

Eicke, H.F.: Surfactants in nonpolar solvents, In: *Topics in Current Chemistry: Micelles*, (87) (1980) 86-147.

[Eins 1905]

Einstein, A.: *Annalen der Physik* 17 (4) (1905) 549, *Zeitschrift für Elektrochemie* 13 (41) (1907).

[EURO 1998]

EUROPALUB (European Lubricants Statistics), *Schmierstoffabsätze 1997 europäischer Länder*, (1998).

[EURO 1999]

EUROPALUB (European Lubricants Statistics), *Schmierstoffabsätze 1998 europäischer Länder*, (1999).

[Evan 1986]

Evans, D.F., Ninham, B.W.: Molecular forces in the self-organization of amphiphiles; *Journal of Physical Chemistry*, 90 (2) (1986) 226-234.

[Falk 1996]

Falkenberg, Y., Semisch, C., Specht, H., et al.: Fremdölabtrennung aus wassergemischten Kühlschmierstoffen; *Proceedings 10th Int. Koll. Esslingen*, (1996) 777-788.

[Fink 1984]

Fink, A.: Charakterisierung technologisch bedingter Veränderungen der Emulsionsstabilität von Rahm, München, Techn. Univ., Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, Diss., (1984)

[Fink 1986-a]

Fink, A., Kessler, H.G.: Freifett-Bestimmung in Rahm zur Beurteilung technologisch bedingter Veränderungen der Fettkugelmembran, Teil 1: Zentrifugationsmethode, *Deutsche Milchwirtschaft*, 10 (1986) 256 – 258.

[Fink 1986-b]

Fink, A., Kessler, H.G.: Freifett-Bestimmung in Rahm zur Beurteilung technologisch bedingter Veränderungen der Fettkugelmembran, Teil 2: Extraktionsmethode, *Deutsche Milchwirtschaft*, 11 (1986) 296 – 300.

[Flet 1998]

Fletcher, P.D.I.: Interactions of emulsion drops, *Studies in Interface Science*, 6 (1998) 563-592.

[Fois 2005]

Foissy, H.: Milchtechnologie – Eine vorlesungsorientierte Darstellung, IBM-Verlag, (2005).

[Folm 2001]

Folmer, B.M., Holmberg, K.: The cross-sectional headgroup area of nonionic surfactants; the influence of polydispersity; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 180 (1-2) (2001) 187-191.

[Fox 2003]

Fox, P.F.: Milk proteins and historical aspects, In: Fox, P.F., McSweeney, P.L.H. (Eds.): *Advanced dairy chemistry: 1. Proteins*, 3. Auflage, Kluwer Academic/Plenum, New York, (2003) 1- 48

[Fran 1956]

Francis, A.W.: Ternary systems with three separate binodal curves; *Journal of Physical Chemistry*, 60 (1) (1956), 20-27

[Fran 1963]

Franks, F., Gent, M., Johnson, H.H.: The solubility of benzene in water ; *Journal of the Chemical Society*, (1963) 2716 -2723.

[Fuku 1993]

Fukuda, K., Södermann, O., Lindman, B., et al.: Microemulsions formed by alkyl-polyglucosides and an alkyl-glycerolether; *Langmuir*, 9 (1993) 2921-2925

[Gans 1995]

Ganswindt, R.: Der Stoffübergang an einem Einzeltropfen in Gegenwart dichter Gase, Erlangen, Nürnberg, Univ., Diss., Technische Fakultät, (1995).

[Germ 1994]

German, J.B., Phillips, L.: Protein interactions in foams: Protein-gas phase interactions; In: Hettiarachchy, N.S. (Ed.): *Protein functionality in food systems* Marcel Dekker, New York [u.a.]: (1994) 181-208.

[Gibb 1876]

Gibbs, J.W.: *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 3 (1876) 343-524.

[Gida 1989]

Gidarakos, E., Köhling, K., Schmitt, R.-E.: Entsorgung von Öl-in-Wasser-Emulsionen durch Elektrokoagulation; *Chemie-Ingenieur-Technik*, 61 (6) (1989) 443-448.

[Gill 1976]

Gill, S.J., Nichols, N.F., Wadsö, I.: Calorimetric determination of enthalpies of solution of slightly soluble liquids II. Enthalpy of solution of some hydrocarbons in water and their use in establishing the temperature dependence of their solubilities; *Journal of Chemical Thermodynamics*, 8 (5) (1976) 445-452.

[Gold 1983]

Goldstein, R.E., Walker, J.S.: Theory of multiple phase separations in binary mixtures: Phase diagrams, thermodynamic properties and comparisons with experiments; *Journal of Chemical Physics*, 78 (3) (1983) 1492.

[Gouy 1910]

Gouy, G.: Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *Journal de Physique Théorique et Appliqué*, 4 (9) (1910) 457.

[Gree 1961]

Greenbank, G.R., Pallansch, M.J.: Migration of phosphatides in processing dairy products; *Journal of Dairy Science*, 44 (1961) 1597-1602.

[Grif 1949]

Griffin, W.C.: Classification of surface-active agents by HLB; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1 (1949) 311-326.

[Grif 1954]

Griffin, W.C.: Calculation of HLB values of non-ionic surfactants; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 5 (1954) 249-259.

[Groo 1960]

Groothuis, H., Zuiderweg, F.J.: Influence of mass transfer on coalescence drops; *Chemical Engineering Science*, 12 (1960) 288-289.

[Gruen 1984]

Gruen, D.W.R., de Lacey, E.H.B.: In: Mittal, K.L. (Ed.) *Surfactants in solution*, Vol.1, Proceedings of an International Symposium on Surfactants in Solution, 27. Juni - 02. Juli, (1982), in Lund, Sweden; Plenum Press, New York [u.a.] (1984) 279-306.

[Guer 1964]

Guerrant, R.P.: Hydrocarbon-water solubilities at high temperatures under vapor-liquid-liquid equilibrium conditions; Ph.D. thesis, Pennsylvania State University, University Park, (1964).

[Hall 1981]

Haling, P.J.: Protein-stabilized foams and emulsions; *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 15 (2) (1981) 155-203.

[Hama 1937]

Hamaker, H. C.: The London-van der Waals attraction between spherical particles; *Physica*, 4 (10) (1937) 1058-1072.

[Hart 1969]

Harth, R., Hammeke, K.: Thermodynamische Stoffwerte von Helium im Bereich von 0 bis 3000°C und 0,2 bis 200 bar. Eine zusammenfassende Bearbeitung des Berichtes von Cederberg, N.V., Popov, V.N., Morosova, N.A.: Atomizdat, Moskau; Jülich: Zentralbibliothek d. Kernforschungsanlage Jülich, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, 666 (1969)

[Haut 2004]

Hauthal, H.G.: Dynamic surfactants and nanostructured surfaces for an innovative industry, 6th world congress surfactants CESIO 2004; *SÖFW-Journal: Seifen Öle Fette Wachse*, 130 (10) (2004).

[Heid 1985]

Heidmann, J.L., Tsonopoulos, C., Brady, C.J., Wilson, G.M.: High-temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. Part II: Ethylbenzene, ethylcyclohexane and n-octane; *AIChE Journal*, 31 (3) (1985) 376-384.

[Hell 1996]

Hellmann, H.: *Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen*, VCH, Weinheim, (1995).

[Henk 1999]

Böge, K., Tietze, L.F.: Synthesis of alkyl polyglucosides; *Henkel-Referate*, 35 (1999) 15-20.

[Hies 2005]

Hiester, T.: Grenzflächenfluktuationen binärer Flüssigkeiten [Online-Ressource]; Stuttgart: Max-Planck-Inst. für Metallforschung, Diss. (2005).

[Hintr 2000]

Hinrichs, J.: Druckinduzierte Modifikationen der Milchproteine, Chemie Ingenieur Technik 72 (9) (2000) 932-933.

[Hoff 2000]

Hoffmann, S., Nitsch, W.: Membrankoaleszierer zur Phasenseparation von tensidisch stabilisierten und feinstdispersen Öl-in-Wasser-Emulsionen, Chemie Ingenieur Technik, 72 (1) (2000) 73-77.

[Hofm 2004]

Hofmann, T.: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen-Kolloide, In: Chemie in unserer Zeit / hrsg. von der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Wiley-VCH Weinheim, 38 (1) (2004) 24-35.

[Hori 2006]

Operation manual, part number 81110 version 1.1, FluoroMax-4 v. 1.0 (23 May 2006), Spectrofluorometer, Herstellerunterlagen Fa. HoribaJobinYvon, (2006).

[Huib 1996]

Huibers, P.D.T., Lobanov, V.S., Katritzky, A.R.: Prediction of critical micelle concentration using a quantitative structure-property relationship approach, 1. Nonionic Surfactants Langmuir, 12 (6) (1996) 1462-1470.

[Huls 1957]

Van de Hulst, H.C. : Light scattering by small particles; Wiley New York, (1957).

[Hunt 1981]

Hunter, R.J.: Zeta potential in colloid science: principles and application, Academic Press, London [u.a.] (1981)

[Ifeu 2006]

Vogt, R., Giegrich, J.: Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Förderkennzeichen (UFOPLAN) 205 33 312, (2006); Beitrag der Abfallwirtschaft zur nachhaltigen Entwicklung in Deutschland – Industrieabfälle

[Isen 1978]

Isenberg, C.: The science of soap films and soap bubbles, Clevedon: Tieto, 14 (1978).

[Isra 1992]

Israelachvili, J.N.: Intermolecular and surface forces, 2. ed., Academic Press, London [u.a.], (1992).

[Ivan 1988]

Ivanov, I.B.: Thin liquid films: fundamentals and applications, Surfactant science series; 29, Dekker, New York [u.a.], (1988).

[Ivan 1994]

Ivanov, I.B., Danov, K.D., Gurkov, T.D., et al.: Kinetic model for the simultaneous process of flocculation and coalescence in emulsion systems, Journal of Colloid and Interface Science, 167 (1) (1994) 8-17.

[Iver 1967]

Iverson, J.L.: Programmed temperature gas chromatographic technique for detecting trace amounts of fatty acids; *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 50 (5) (1967) 1118-1123.

[Jeff 1971]

Jeffreys, G.V., Davies, G.A.: Coalescence of Droplets; In: Hanson, C. (Ed.): *Recent advances in liquid-liquid extraction*; Pergamon Press, Oxford, (1971) 495-581.

[Juri 1988]

Juriaanse, A.C., Heertje, J.: Microstructure of shortenings, margarine and butter – a review, *Food Microstructure* 7 (181) (1988).

[Kaba 1987]

Kabalnov, A.S., Pertzov, A.V., Shchukin, E.D.: Ostwald ripening in two-component disperse phase systems: Application to emulsion stability; *Colloids and Surfaces*, 24 (1) (1987), 19-32.

[Kahl 1983]

Kahlweit, M., Leßner, E., Strey, R.: Über das Phasenverhalten ternärer Systeme des Typs H₂O-Öl-Nichtionisches Tensid, *Colloid & Polymer Science* 261 (11) (1983) 954-964.

[Kahl 1993]

Kahlweit, M., Strey, R., Busse, G.: Weakly to strongly structured mixtures, *Physical review E*, 47 (6) (1993) 4197-4209.

[Karb 1994]

Karbstein, H.: Untersuchungen zum Herstellen und Stabilisieren von Öl-in-Wasser-Emulsionen, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe, Diss., (1994).

[Kess 1996]

Kessler, H.G.: *Lebensmittel-Verfahrenstechnik, Molkereitechnologie*, Verlag. A. Kessler, München-Weihenstephan, (1996).

[Kess 1986]

Kessler, H.G.: Die Stabilität der Fettkugelmembran beim Erhitzen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Milieubedingungen; *Deutsche Molkerei-Zeitung*; 38 (1986) 1246-1251.

[Kess 1986]

Kessler, H.G., Fink, A.: Veränderung der Fettkugelmembranstabilität bei der Erhitzung von unhomogenisiertem Rahm; *Welt der Milch*, 19 (40) (1986) 529-532.

[Kess 1987]

Kessler, H.G.: Der Einfluß der Erhitzung auf den Emulsionszustand von Rahm bei aseptischer Homogenisierung; *Welt der Milch*, 41 (8) (1987) 185-186.

[King 1983]

King, M.B., Kassem, K., Bott, T.R.: Mass transfer into near-critical extrancts; *Fluid Phase Equilibria Special Issue* 10 (2-3) (1983) 249-260.

[Kins 1989]

Kinsella, J.E., Phillips, L.G.: Structure-function relationships in food proteins: Film and foaming behaviour; In: J.E. Kinsella (Ed.), *Food Proteins: Structure and Functional Relationships*, *Journal of the American Oil Chemists Society*, Champaign, IL. (1989) 52-77.

[Kira 1997]

Kiraly, Z., Börner, R.H.K., Findenegg, G.H.: Adsorption and aggregation of C₈E₄ and C₈G₁ nonionic surfactants on hydrophilic silica studied by calorimetry; *Langmuir*, 13 (13) (1997) 3308-3315.

[Kloc 1998]

Klocke, F., Lung, D., Eisenblätter, G.: Technologische Grundlagen der Trockenbearbeitung; In: Ophey, L.: *Trockenbearbeitung, Kontakt & Studium*, Expert-Verlag, Renningen, 548 (1998).

[Klos 1981]

Klostermeyer, H., Vorlesungsmaterial: „Chemie und Physik der Milch“, TU München, Weihenstephan, (1981).

[Koba 1953]

Kobayashi, R., Katz, D.L.: Vapor-liquid equilibria for binary hydrocarbon-water systems; *Industrial and Engineering Chemistry*, 45 (2) (1953) 440-446.

[Koll 2006]

Kollmus, J.: Extraktion organischer Schadstoffe aus Böden mit überkritischem Wasser und Evaluation von Extraktionsmodellen, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik, Diss. (2006).

[Konz 2002]

Konzak, O.: Die neue Altölverordnung – Vorrang der Aufarbeitung?, Auswirkung auf die Praxis der Altölsorgung, Vortrag in der Mitgliederversammlung der „Fachvereinigung Sonderabfallwirtschaft“, Straßburg, 06. September 2002.

[Koop 1959]

Koops, J., Tarassuk, N.P.: The effect of various processing treatments on the partition of phosphatides between the fat phase and the milk plasma; *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 13 (3) (1959) 180-189.

[Kopi 1960]

Kopietz, K. H.: Härtereie - Technische Mitteilungen 15 (3) (1960) 149-154.

[Koss 1993]

Kosswig, K., Stache, H. (Hrsg.): Die Tenside, München [u.a.]: Hanser, (1993).

[Krag 1989]

Kragert, B.: Spaltung und Koaleszenzverhalten von Erdöl-Emulsionen, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, Technische Universität Clausthal, Diss., (1989).

[Kräm 1999]

Krämer, B.: Laboruntersuchungen zum Gefrierprozeß in polaren stratosphärischen Wolken Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, Diss., (1999).

[Krat 1969]

Kratky O., Leopold H., et al.: Dichtemessungen an Flüssigkeiten und Gasen auf 10⁻⁶ g/cm³ bei 0,6 cm³ Präparatvolumen, *Zeitschrift für angewandte Physik*, 27 (4) (1969) 273-277.

[Krei 1993]

Krei, G. A.: Flüssig-Flüssig Extraktion mittels inverser Mizellen, Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Diss., (1993).

[Krie 1984]

Kriechbaumer, H.: Entwicklung eines elektrischen Emulsionsspalters und Untersuchungen zu den Koaleszenzvorgängen und Stabilitätsparametern im elektrischen Feld, TU Graz, Diss., (1984)

[Krog 1990]

Krog, N., Barfod, N.M.: Interfacial properties of emulsifier. Protein films related to food emulsions, In: Wan, P.J. (Ed.), Food emulsions and foams: Theory and Practice, American Institute of Chemical Engineers, New York, 86 (1990) 1-6.

[Krüss 2002]

Handbuch zur Software DSA1 Version 1.80 „Drop Shape Analysis“, V 021106 Krüss GmbH, Hamburg, (2002).

[Krug 2000]

Kruglyakov, P., Möbius, D., Miller, R.: Studies in Interface science; In: Kruglyakov, P. (Ed.): Hydrophile-Lipophile Balance of Surfactants and solid particles, Physicochemical aspects and applications, (Studies in interface science: 8), Amsterdam [u.a.]: Elsevier, (2000) 9.

[Kruy 1952]

Kruyt, H.R.: Colloid Science, Vol. 1: Irreversible systems, New York [u.a.]: Elsevier (1952).

[Kühn 1999]

Kühnel, W.: Differentialgeometrie: Kurven, Flächen, Mannigfaltigkeiten; Braunschweig, Vieweg Verlag, (1999).

[Kuko 2003]

Kukova, E.: Phasenverhalten und Transporteigenschaften binärer Systeme aus hochviskosen Polyethylenglykolen und Kohlendioxid, Bochum, Univ. Diss., (2003).

[Kuts 1995]

Kutschmann, E. M., Findenegg, G.H., Nickel, D., et al.: Interfacial tension of alkylglucosides in different APG/oil/water systems; Colloid and Polymer Science 273 (6) (1995) 565-571.

[Lade 2003]

Lade O.: Ultraniedrige Grenzflächenspannungen in Emulsionen; SÖFW-Journal: Seifen, Öle, Fette, Wachse, 129 (10) (2003) 50, 52-53, 56-60, 62, 64.

[Lang 1992]

Lang, E. W., Lüdemann, H.-D.: High pressure NMR studies on water and aqueous solutions; Jonas, J. (Ed.): High pressure NMR, (NMR; 24), Basic principles and progress, Berlin [u.a.]: Springer (1992) 129-187.

[Lang 1994]

Lange, M.: Hautschutzmaßnahmen beim Umgang mit Kühlschmierstoffen; Tribologie und Schmierungstechnik T+S, 41 (1) (1994) 30-33.

[Lech 1992]

Lechner, M. D.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I: Physikalisch-chemische Daten; Springer-Verlag, Berlin [u.a.], (1992).

[Lee 2002]

Lee, S., Sherbon, J.W.: Chemical changes in bovine milk fat globule membrane caused by heat treatment and homogenization of whole milk; Journal of Dairy Research, 69 (2002) 555- 567.

[Lein 1990]

Leiner, W.: Wärmeübergang und Blasenbildung beim Behältersieden, Dt. Univ.-Verl., Zugl.: Bochum, Univ., Habil.-Schr., (1990).

[Lemm 2003]

Lemmon E.W., Span R.: New equations of state for technical applications, International Journal of Thermophysics 24 (2003).

[Lind 2006]

Firmenschrift Linde AG Technische Gase, (2006).

[LUA-NRW 2001]

Entsorgungsanlagenband NRW 2001, Kap. 3: Chemisch-physikalische Behandlungsanlagen; <http://www.lua.nrw.de/abfall/entsber/index.html>; [Stand: 23.10. 2007]

[Luck 1997]

Luckhardt, R.: Emulsionsspaltung und Aufbereitungstechnik der Wasserphase; Praxis-Forum, Schmierstoff-Forum, 10 (1997) 11, 13-20.

[Luth 1995]

Luther, R.: Emissionsarme Schmierstoffe, Abschlußbericht zum BMFT-Forschungsbericht 01 ZH 8821, 5 (1995).

[Mane 1974]

Manev, E., Exerowa, D., Scheludko, M.A.: Effect of surfactant concentration on the critical thickness of liquid films; Colloid and Polymer Science, 252 (7-8) (1974) 586-593.

[Mang 1980]

Mang, T.: Wassergemischte Kühlschmierstoffe für die Zerspanung, Kontakt & Studium, expert - Verlag, Grafenau, Band 61 (1980) 110-131.

[Mao 2006]

Mao, S.; Duan, Z.: A thermodynamic model for calculating nitrogen solubility, gas phase composition and density of the N₂-H₂O-NaCl system; Fluid phase equilibria 248 (2006) 103-114.

[May 1983]

May, W.E., Wasik, S.P., Miller, M.M., et al.: Solution thermodynamics of some slightly soluble hydrocarbons in water; Journal of Chemical & Engineering Data, 28 (2) (1983) 197-200.

[Mc Clem 2005]

Mc Clements, D. J.: Food Emulsions: Principles, Practices and Techniques, 2. ed.; CRC series in contemporary food science, Boca Raton, Fla. [u.a.]: CRC Press (2005).

[McPher 1983]

McPherson, A., Kitchen, B.J.: Reviews of the progress of Dairy Science: The bovine milk fat globule membrane – its formation, composition, structure and behaviour in milk and dairy products; Journal of Dairy Research 50 (1983) 107-133.

[Mein 1980]

Meinhard, E.: Weichfleckigkeit und Weichhaut: Ursachen für ihr Entstehen; TZ für praktische Metallbearbeitung 74 (3) (1980) 41-51.

[Mers 1986]

Mersmann, A.: Stoffübertragung, Springer, Berlin [u.a.] (1986).

[Mill 1986]

Miller, R., Lunkenheimer, K.: A criterion for judging the purity of surfactant solutions based on diffusion controlled adsorption; *Colloid & Polymer Science*, 264 (1986) 273-276.

[Mitch 1983]

Mitchell, D.J., Tiddy, G.J.T., Waring, L.: Phase behaviour of polyoxyethylene surfactants with water. Mesophase structures and partial miscibility (cloud points); *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 79 (1983) 975-1000.

[Moha 1987]

Mohammad, K.S., Fox, P.F.: Heat induced microstructural changes in casein micelles before and after heat coagulation, *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology*, 22 (1987) 191-203.

[Möll 1993]

Möller, U.J.: Altöl-Ratgeber, Beratungsgesellschaft für Mineralölanwendungstechnik, Hamburg, (1993).

[Möll 2004]

Möller, U.J.: Altölersorgung durch Verwertung und Beseitigung, Kontakt & Studium, Expert Verlag, Band 253 (2004).

[Mont 2000]

Montgomery, J.H.: Groundwater chemicals desk reference, 3. ed., Boca Raton [u.a.]: Lewis Publ., (2000).

[Moor 1973]

Moore, W. J., Hummel, D. O.: Physikalische Chemie, Berlin [u.a.]: de Gruyter (1973).

[Moto 1983]

Motomura, K., Iyota, H., et al.: Thermodynamic consideration of the pressure dependence of interfacial tension; *Journal of Colloid and Interface Science*, 93 (1) (1983) 264-269.

[Müll 1996]

Müller, R.H., Schuhmann, R.: Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis, kurzes Lehrbuch mit Einführung in die Theorie, (Paperback APV; 38), Stuttgart: WVG, Wiss. Verl.-Ges., (1996).

[Myer 1988]

Meysers, D.: Surfactant science and technology, VCH-Verlag, Weinheim, (1988).

[Myli 1989]

von Mylius, U.: Entsorgung von Ölemulsionen durch Ultrafiltration mit Konzentratbehandlung, *Wasser Luft Boden (WLB)*, 4 (1989) 28-29.

[Myse 1964]

Mysels, K.J.: Soap films and some problems in surface and colloid chemistry; *Journal of Physical Chemistry*, 68 (12) (1964) 3441.

[Napp 1983]

Napper, D.H.: Polymeric stabilization of colloidal dispersions; Academic Press, London, (1983).

[Neum 1980]

Neumann, W.: Anforderungen und Überwachung von Kühlschmierstoffen; In: Mang, T.: Wassermischbare Kühlschmierstoffe für die Zerspanung, (Kontakt & Studium; 61) Expert-Verlag, Grafenau/Württ., 61 (1980) 42-70.

[Ng 1995]

Ng, H.-J., Chen, C.-J.: Mutual solubility in water-hydrocarbon systems, Gas Processors Association Research Report 150, DB Robsion Research Ltd., Alberta, Canada, Project 895 (1995) http://gpaglobal.org/assets/gpaglobal/gpa/pdf/research/CooperativeIndustryBrochure_09.pdf [Stand: 2010].

[Nick 1992]

Nickel, D., Nitsch, C., Kurzendörfer, P., et al.: Interfacial properties of surfactant mixtures with alkyl polyglucosides; Progress Colloid Polymer Science, 89 (1992) 249-252.

[Nick 1995]

Nickel, D., Speckmann, H.D., von Rybinski, W.: Interfacial tension and wetting - parameters for product characterisation; Tenside Surfactants Detergents, 32 (6) (1995) 470-474

[Nils 1996]

Nilsson, F., Söderman, O.: Physical-chemical properties of the n-octyl β -d-glucoside/water system. A phase diagram, self-diffusion NMR and SAXS study; Langmuir: 12 (1996) 902-908.

[Offe 1992]

Offermann, U.: Die Grenzflächenspannung von Glyceriden in Gegenwart von wasserstoffhaltigen Gasmischungen unter hohem Druck, Diplomarbeit, Lehrstuhl für technische Chemie II, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, (1992).

[Osmo 1975]

Osmond, D.W.J., Vincent, B., Waite, F.A.: Steric stabilisation: A reappraisal of current theory; Colloid & Polymer Science, 253 (1975) 676-682.

[Otte 1968]

Ottewill, R.H., Walker, T.: The influence of non-ionic surface active agents on the stability of polystyrene latex dispersions; Colloid & Polymer Science, 227 (1-2) (1968) 108-116.

[Over 1974]

Overkott, F.J.: Die Einsatzmöglichkeiten der Induktionshärtung und des Flammhärtens bei unterschiedlichen Verzahnungen; TZ für praktische Metallbearbeitung 68 (3) (1974) 90-97.

[Owen 1986]

Owens, J.W., Wasik, S.P., DeVoe, H.: Aqueous solubilities and enthalpies of solution of n-alkylbenzenes; Journal of Chemical & Engineering Data, 31 (1986) 47-51

[Paar 1995]

User Manual der Fa. Anton Paar KG, Graz, Austria, (1995).

[Pasc 1998]

Paschek, D.H.: Molekulardynamik Simulation der hydrophoben Hydratation nichtionischer Tenside, Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, Diss., (1998).

[Peer 1969]

Peereboom, C.J.W.: Theory on the renaturation of alkaline milk phosphates from pasteurized cream; Milchwissenschaft 24 (5) (1969) 256-269.

[Penz 2005]

Penz, C.: Wirkungsmechanismus siloxanbasierender Schauminhibitoren in Mineralöl, Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen, Diss., (2005).

[Pfü1 1986]

Pfüller, U.: Mizellen – Vesikel – Mikroemulsionen, Tensidassoziate und ihre Anwendung in Analytik und Biochemie, (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis; 22), Springer Verlag Berlin [u.a.]: (1986).

[Pilh 1994]

Pilhofer, G.M., Lee, H.-C., McCarthy, M.J., et al.: Functionality of milk fat in foam formation and stability; *Journal of Dairy Science* 77 (1) (1994) 55-63.

[Plan 2001]

Plantenberg, T.: Strukturbildung und Wechselwirkungen geladener amphiphiler Blockcopolymermizellen, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, Diss., (2001).

[Prin 1967]

Prins, A., Arcuri, C., van den Tempel, M.: Elasticity of thin liquid films, *Journal of Colloid and Interface Science*, 24 (1) (1967) 84-90.

[Prin 1972]

Princen, H.M., Goddard, E.D.: The effect of mineral oil on the surface properties of binary surfactant systems; *Journal of Colloid and Interface Science*, 38 (1972) 523-534.

[Prin 1987]

Princen, H.M., Kiss, A.D.: Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. 2. Determination from the variation in volume fraction with height in an equilibrated column; *Langmuir*, 3 (1) (1987) 36-41.

[Prin 1988]

Prins A.: Principles of foam stability; In: Dickinson, Eric (Ed.): *Advances in food emulsions and foams*, Elsevier Applied Science, London [u.a.], (1988) 91-122.

[Raatz 1996]

Raatz, S.: Spalten von W/Ö-Emulsionen mit Ultraschall und Ultrafiltration, Wasser, Luft und Boden: WLB, Vereinigte Fachverlage, Mainz, 40 (11-12) (1996) 29-32.

[Ramm 1993]

Ramminger, B.: Bestimmung der Adsorption und Desorption von Proteinen an der Grenzfläche Fett/wässrige Phase in Öl-in-Wasser Emulsionen, Institut für Chemie und Physik der Bundesanstalt für Milchforschung in Kiel, Agrarwissenschaftliche Fakultät der Christian-Albrechts-Universität, Kiel, Diss., (1993).

[Raut 1981]

Rautenbach, R., Albrecht, R.: Membrantrennverfahren: Ultrafiltration und Umkehrosmose, 1. ed., Frankfurt a.M. [u.a.]: Salle [u.a.], (1981).

[Raut 1984]

Rautenbach, R., Schock, G., Paul, H.: Die Aufbereitung ölhaltiger Industrierwaschwässer durch Mikrofiltration/Ultrafiltration, *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, 86 (1) (1984) 18-23.

[Rawl 2002]

Rawle, A.: Malvern Instruments Ltd., UK, Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) in 30 Minuten, (2002).

[Rehf 1966]

Rehfeld, S.J.: Stability of emulsions to ultracentrifugation: Discontinuity at the critical micelle concentration; *Journal of Physical Chemistry*, 66 (10) (1962) 1966-1968.

[Rehf 1974]

Rehfeld, S.J.: Stability of hydrocarbon-in-water emulsions during centrifugation. Influence of dispersed phase composition; *Journal of Colloid & Interface Science*, 46 (3) (1974) 448-459.

[Reid 1977]

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K.: *The Properties of Gases and Liquids*, 3. ed., Chapter 11, McGraw-Hill, New York, (1977).

[Reng 1978]

Reng, A., Faber, R., Quack, J.M., Stache, H. (Hrsg.): *Tensid-Taschenbuch*, 1. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, (1978).

[Rich 2000]

Richter, D.: Phasenverhalten und Viskosität in Systemen aus Triglyceriden, Wasserstoff, Kohlendioxid, Propan und Dimethylether; Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., (2000)

[Rohe 2004]

Rohenkohl, H.: Fettstabilisierte Schäume: Eiskrem und Schlagsahne, Forschungsprojekt des Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie / AiF, Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik e.V., (2004).

[Römp 1975]

Römpps Chemie Lexikon, 7. völlig Neubearb. u. erw. Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 5 (1975).

[Rose 1982]

Rosen, M.J., Cohen, A.W., Dahanayake, M., et al.: Relationship of structure to properties in surfactants, 10. Surface and thermodynamic properties of 2-Dodecylcycloxy-poly-(ethenoxyethanol), $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_xOH$, in aqueous solution; *Journal of Physical Chemistry* (86) (1982) 541-545.

[Ross 1996]

Rossen, W.R.: *Foams: theory, measurements and applications* (ed. by R.K. Prud'homme), (Surfactant science series; 57), New York [u.a.]: Dekker, (1996).

[Roth 2003]

Rother, G.: Adsorption und Phasentrennung binärer flüssiger Mischungen in Porensystemen, Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin, Diss., (2003).

[Rous 1987]

Rousseau, R.W.: *Handbook of Separation Process Technology*, Wiley & Sons, New York [u.a.], (1987).

[Saky 1994]

Sakya, P., Seddon, J.M., Templer, R.H.: Lyotropic phase behaviour of n-octyl-1-O- β -D-glucopyranoside and its thio derivative n-octyl-1-S- β -D-glucopyranoside; *Journal of Physics II*, 4 (8) (1994) 1311-1331.

[SAM 1997]

Sonderabfall- Management- Gesellschaft Rheinland-Pfalz mbH (SAM), Projektstudie 1: Vermeidung, Verminderung und Verwertung von verbrauchten Kühlschmierstoffen und ölhaltigen Schleifschlämmen, (1997).

[Satt 1988]

Sattler, K.: Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate, Weinheim: VCH, (1988).

[Scha 1963]

Schaaffs, W.: Molekularakustik: eine Einführung in die Zusammenhänge zwischen Ultraschall und Molekülstruktur in Flüssigkeiten und Gasen, Berlin [u.a.]: Springer, (1963).

[Scha 1969]

Schaaffs, W.: Über Koagulation, Separation und Einfrierung in stehenden Ultraschallwellen; Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 235 (1) (1969) 1239-1242.

[Sche 1995]

Schenkel, W., Glatzel, W.D.: Stoffliche und energetische Verwertung von Reststoffen und nachwachsenden Rohstoffen; Erdöl Erdgas Kohle, 111 (1) (1995) 34-37.

[Sche 1996]

Schewe, C., Kerndorff, H., Kühn, S.: Mineralölkohlenwasserstoffe als Grundwasserkontaminanten, (Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene / Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene; 98), Stuttgart [u.a.]: Fischer (1996).

[Schi 1962]

Schick, M.J.: Surface films of nonionic detergents – I. Surface tension study; Journal of Colloid Science, 17 (9) (1962) 801-813.

[Schi 1993]

Schiele-Trauth, U.: Giftmüllentsorgung nach Maß; VDI-Nachrichten, (Mai 1993) 31-32.

[Schi 1993-b]

Schiemann, H.: Die Grenzflächenspannung von Lipiden in Gegenwart verdichteter Gase, Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., (1993).

[Schl 1995]

Schlimme, E., Buchheim, W.: Milch und ihre Inhaltsstoffe: Chemische und physikalische Grundlagen, Gelsenkirchen-Buer: Mann, (1995).

[Schn 1963]

Schneider, G.: Druckeinfluß auf die Entmischung flüssiger Systeme: I. Geschlossene Mischungslücken bis 5000 bar; Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, 37 (1963) 333-352.

[Schn 1977]

Schnack, U.: Veränderungen von α -Lactalbumin bei der Wärmebehandlung und Vergleich seines Verhaltens mit β -Lactalbumin, Agrarwissenschaftliche Fakultät, Uni Kiel, Diss., (1977).

[Scot 1980]

Scott, R.L.; van Konynenburg, P.H.: Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures; Philosophical Transactions of the Royal Society of London A, Mathematical and Physical Sciences, 298 (1980)

[Schr 2002]

Schramm, G.: Einführung in die Rheologie und Rheometrie, 2. Aufl., Karlsruhe: Haake, (2002).

[Schü 2001]

Schüler, C.: Mikro- und Nanokapseln aus Funktionspolymeren, Biopolymeren und Proteinen, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Potsdam, Univ. Diss., (2001)

[Schul 1948]

Schulman, J.H., Riley, D.R.: X-ray investigation of the structure of transparent oil-water disperse systems. I.; Journal of Colloid Science, 3 (4) (1948) 383-405.

[Schw 1996]

Schwuger, M.J., Findenegg, G.H.: Lehrbuch der Grenzflächenchemie, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, (1996).

[Sebb 1987]

Sebba, F.: Foams and biliquid foams – Aphrons, John Wiley & Sons Ltd.; Chichester, (1987).

[Sede 1989]

Sedelies, R., Müller, U., Spei, B.: Kombinationsverfahren zur Emulsionsspaltung; Wasser Luft Boden (WLB), 9 (1989) 19-24.

[Seif 1995]

Seifert, R.: Das Betriebsverhalten von Kapillar- und Rohrmodulen bei der Ultrafiltration von Kühlschmieremulsionen und Kompressorkondensaten, Erlangen, Lehrstuhl für technische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., (1995).

[Shah 1998]

Shah, D. O. (Ed.): Micelles, Microemulsions and Monolayers, Science and Technology, New York [u.a.]: Dekker, (1998).

[Shar 1999]

Sharma, A., Schulman, S.G.: Introduction to Fluorescence spectroscopy, Wiley Interscience, New York [u.a.]: Wiley, (1999).

[Shaw 1989]

Shaw, D.G.: Hydrocarbons with water and seawater:

I. Hydrocarbons C₅ to C₇, 1.ed. Oxford [u.a.]: Pergamon Pr., (1989), (Solubility data series; 37);
II. Hydrocarbons C₈ to C₃₆, 1.ed. Oxford [u.a.]: Pergamon Pr., (1989), (Solubility data series; 38)

[Shin 1961]

Shinoda, K., Yamaguchi, T., Hori, R.: The surface tension and the critical micelle concentration in aqueous solution of b-D-alkyl glucosides and their mixtures; Bulletin of the Chemical Society of Japan, 34 (2) (1961) 237-241.

[Shin 1978]

Shinoda, K., Sagitani, H.: Emulsifier selection in water/oil type emulsions by the hydrophile-lipophile balance-temperature system; Journal of Colloid and Interface Science, 64 (1) (1978) 68-71.

[Shin 1989]

Shinoda, K., Yamaguchi, R., Hori, R.: The surface tension and the critical micelle concentration in aqueous solution of β -D-alkyl glucosides and their mixtures; Bulletin of the Chemical Society of Japan, 34 (1989) 237-241.

[Simo 2004]

Simon, M.: Koaleszenz von Tropfen und Tropfenschwärmen, Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Techn. Univ. Kaiserslautern, Diss., (2004).

[Sing 1995]

Singh, H.: Heat-induced changes in casein, including interactions with whey proteins; In: Fox, P.F. (Ed.): Heat-induced changes in milk, 2. ed., International Dairy Federation, Brüssel, Brussels: IDF (1995) 86-99.

[Soll 1944]

Sollner, K.: Sonic and ultrasonic waves in Colloid chemistry; In: Alexander, J.; Colloid Chemistry: Theoretical and Applied, Vol. V: Theory and Methods, Biology and Medicine; Reinhold Publishing Corp., New York, (1944) 337-373.

[Sonn 1970]

Sonntag, H., Streng, K.: Koagulation und Stabilität disperser Systeme, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1970).

[Sonn 1977]

Sonntag, H.: Lehrbuch der Kolloidwissenschaften, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1977).

[Sonn 1989]

Sonnenschein, G., Pfeiffer, W.: Kühlschmierstoffe-Schutzmaßnahmen; Staub-Reinhaltung der Luft (49) (1989) 413-417.

[Span 1996]

Span, R., Wagner, W.: A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa; Journal of Physical and Chemical Reference Data, 25 (6) (1996) 1509-1596.

[Spei 1993]

Spei, B.: Neue Technologien der Emulsionsspaltung; Praxis-Forum, Schmierstoff-Forum, Berlin, Technik + Kommunikation, 4 (93) (1993) 225-245.

[Sper 1990]

Sperlich, V., Verheyen, O.: Recycling wässriger Entfettungslösungen; Wasser, Luft und Boden (WLB), 3 (1990) 34,35.

[Stach 1981]

Stache, H. (Hrsg.), Adam, W., E.: Tensid-Taschenbuch, 2. neubearb. u. erw. Aufl., München [u.a.]: Hanser, (1981).

[Stah 1987]

Stahl, E.; Quirin, K.W.; Gerard, D.: Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination; Springer, Berlin [u.a.]: (1987).

[Stan 1996]

Stanley, D.W., Goff, H.D., Smith, A.K.: Texture-structure relationships in foamed dairy emulsions; Food Research International 29 (1) (1996) 1-13.

[Stau 1960]

Stauff, J.: Kolloidchemie, Springer, Berlin [u.a.], (1960).

[Stau 1992]

Staud, E.: Membranen und Membranprozesse: Grundlagen und Anwendungen; VCH-Verlag, Weinheim [u.a.]: (1992).

[Strey 1990]

Strey, R., Jahn, W., Porte, G., et al.: Freeze fracture electron microscopy of dilute lamellar and anomalous isotropic (L3) phases; *Langmuir*, 6 (1990) 1635-1639.

[Stum 1996]

Stumm, W., Morgan, J.J.: Aquatic chemistry, Chemical equilibria and rates in natural waters; 3. ed., New York, NY [u.a.]: Wiley, (1996).

[Svej 2001]

Skriptum zur Vorlesung Mischphasenthermodynamik, Fakultät für Maschinenbau; Institut für Thermo- und Fluidodynamik, Thermodynamik der Gemische, (2001).

[Tadr 2007]

Tharwat F. Tadros: Colloid Stability, The role of surface forces – Part I, Wiley-VCH, Weinheim (2007).

[Talm 1979]

Talmon, Y., Davis, H.T., Scriven, L.E., et al.: Cold-stage microscopy system for fast-frozen liquids; *Review of Scientific Instruments*, 50 (6) (1979) 698.

[Tanf 1979]

Tanford, C.: The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes, 2. ed., Wiley, New York [u.a.]: (1979).

[Theis 1994]

Theis, H.G.: Reduzierung der Schwermetallproblematik in der Kühlschmierstoffanwendung; *Tribologie und Schmierungstechnik T+S*, 41 (3) (1994) 142-146.

[Tipl 2004]

Tipler, P. A., Mosca, G.: Physik für Wissenschaftler und Ingenieure, 2. dt. Aufl., München: Elsevier, Spektrum Akad. Verl. (2004).

[Toxn 1999]

US National Library of Medicine, Toxicology data Network, HDSB (Hazardous substances data bank), <http://www.toxnet.nlm.nih.gov> [Stand: 22.09. 2007]

[Trey 1963]

Treybal, R.E.: Liquid extraction; 2. ed., New York [u.a.]: McGraw-Hill, (1963).

[TRGS 611]

Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können, TRGS Technische Regeln für Gefahrstoffe, *Bundesarbeitsblatt*, 4 (51) 1993.

[Trop 2007]

Tropea, C., Yarin, A.L., Foss, J.F.: Springer Handbook of experimental fluid mechanics, Springer-Verlag Berlin [u.a.]: (2007).

[Tson 1983]

Tsonopoulos, C., Wilson, G.M.: High-temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. Part I: Benzene, cyclohexane and n-hexane; *AIChE Journal*, 29 (6) (1983) 990-999.

[Tson 2001]

Tsonopoulos, C.: Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of hydrocarbons and water; *Fluid Phase Equilibria*, 186 (2001) 185-206.

[Turh 1985]

Turhan, U., Wollburg, C., Angerer, J., et al.: Der Nickelgehalt menschlicher Lungen und seine Bedeutung für die Beurteilung berufsbedingter Bronchialkarzinome; Arbeitsmedizin, Sozialmedizin, Präventivmedizin 20 (12) (1985) 277-281.

[UBA 1997]

Kolshorn, K.-U., Wiesert, P., Götz, R., et al.: Ermittlung von Altölvermeidungspotentialen, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Abschlussbericht, Umweltbundesamt Texte: 16/97, UBA-FB 97-034, Forschungsbericht 103 60 111 (1997) 145.

[UBA 2003]

Substitution von PBT-Stoffen in Produkten und Prozessen – Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe für die Hersteller und gewerblichen Anwender gewässerrelevanter chemischer Produkte, Teil IV: produktspezifische Strategie Kühlschmierstoffe, Umweltbundesamt, Berlin, (2003).

[UBA 2005]

Sander, K., Jepsen, D., Zangl, S., et al.: Stoffstrom- und Marktanalyse zur Sicherung der Altölentsorgung: [UFOPLAN-Vorhaben] / durchführende Inst.: ÖKOPOL, Institut für Ökologie und Politik GmbH, Institut für Ökologie und Politik, UBA-FB; 00,883, Hamburg, (2005).

[Ullm 1977]

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 14: Keramische Farben bis Kork, 4. Neubearb. u. erw. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, New York, (1977).

[Varg 1996]

Vargaftik, N.B., Vinogradov, Y.K., Yargin, Y.S.: Pure Substances and Mixtures; In: Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases, Hemisphere Publishers, Washington, begell house, inc.; New York, Wallingford (UK), (1996).

[VDEh 2006]

VDEh-Institut für angewandte Forschung, In: AiF aktuell – Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V., 32 (2006).

[VDI 1995]

VDI-Richtlinie 3397 Blatt 1: Kühlschmierstoffe für spanende Fertigungsverfahren; Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, Beuth, Berlin, (1995).

[VDI 2002]

VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 9. überarb. u. erw. Aufl., Berlin: Springer, (2002).

[Vers 2003]

Versteyl, L.-A., Hartmann, C.: Recht und Praxis der Altölentsorgung, Rechtsvorschriften, Kommentar der Altölverordnung, Technik und Markt, Verlag W. Kohlhammer GmbH Stuttgart, (2003).

[Verw 1948]

Verwey, E.J.W., Overbeek, J.T.G.: Theory of the stability of lyophobic colloids: the interaction of sol particles having an electric double layer, New York [u.a.]: Elsevier, (1948).

[Verw 1955]

Verwey, E.J.W., Overbeek, J.T.G.: Theorie der Stabilität lyophober Kolloide; Kolloid Zeitung, 141 (1) (1955) 44-45.

[Vins 1991]

Vinson, P.K., Bellare, J.R., Davis, H.T., et al.: Direct imaging of surfactant micelles, vesicles, discs and ripple phase structures by cryotransmission electron microscopy; *Journal Colloid Interface Science*, 142 (1) (1991) 74-91.

[Vold 1969]

Vold, R.D., Groot, R.C.: An ultracentrifugal method for the quantitative determination of emulsion stability; *Journal of Physical Chemistry*, 66 (10) (1962) 1969-1975.

[Voss 1975]

Voss, E. (Hrsg.): *Milchwirtschaftliche Technologie in Fragen und Antworten*, 2. Aufl. München: Volkswirtschaftlicher Verlag, (1975).

[Wagn 2002]

Wagner, W., Pruß, A.: The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use; *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31 (2) (2002) 387-535.

[Wagn 2003]

Span, R., Wagner, W.: Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids; *International Journal of Thermophysics* 24 (1) (2003) 41-109.

[Wagn 2006]

Wagner, W.: Software (Dynamic Link Library) for the Calculation of Thermodynamic and Transport Properties of several fluids, Software "FLUIDCAL", Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, (2006).

[Wagn 2008]

Wagner, W., Kretzschmar, H.-J.: *International Steam Tables: Properties of water and steam, based on the industrial formulation IAPWS-IF97*, 2. ed., Springer, Berlin [u.a.]: (2008).

[Wals 1982]

Walstra, P., Oortwijn, H.: The membranes of recombined fat globules; III. Mode of formation; *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 36 (1982) 103-113.

[Wals 1989]

Walstra, P.; Wilson, A.J. (Ed.): *Foams: Physics, chemistry and structure*; London [u.a.]: Springer, Berlin, (1989).

[Wals 1994]

Walstra, P.: Physical, chemistry of milk fat globules; In: Fox, P.F. (Ed.): *Advanced Dairy Chemistry: 2. Lipids*, 2. ed., Chapman & Hall, London, (1994) 131-178.

[Walt 1978]

Walther, O.: Effektivität der Investitionen auf dem Gebiet der Aufbereitung und Wiederverwendung von Altölen unter Berücksichtigung der Kosten für den Umweltschutz, 11. internationales Symposium für metalltechnische Versorgung, Warschau, VEB Hydrierwerk Zeitz, (1978) 10.

[Ward 1997]

Ward, B.R., Goddard, S.J., Augustin, M.A., et al.: EDTA-induced dissociation of casein-micelles and its effect on foaming properties of milk; *Journal of Dairy Research* 64 (4) (1997) 495-504.

[Warr 1986]

Warr, G.G., Drummond, C.J., Grieser, F., et al.: Aqueous solution properties of nonionic n-dodecyl β -D-maltoside micelles; *Journal of Physical Chemistry*, 90 (19) (1986) 4581-4586.

[Wate 1965]

Waterman, L.C.: Crude desalting: Why and how; *Hydrocarbon processing and petroleum refiner*, 44 (2) (1965) 133-138.

[Webe 1986]

Weber, G.: Keine Gefahr durch Ölschlamm - Neues Verfahren zur Beseitigung von Industrieabfällen; *Energie, Graefelfing* 38 (6) (1986) 78-79.

[Webe 1995]

Weber, K., Zobel, H.: Polycyclische Aromaten in Gebrauchtölen – Nachweis und Bewertung; In: *Tribologie und Schmierungstechnik T+S; Technische Berichte; Schulung, Beratung, Literatur* (1995) 22-95.

[Wehe 1961]

Wehe, A.H., McKetta, J.J.: Method for determining total hydrocarbons dissolved in water; *Analytical Chemistry* 33 (2) (1961) 291-293.

[Weid 1999]

Weidner, E.; Richter, D.: Influence of Supercritical Carbon Dioxide and Propane on the Solubility and Viscosity of systems containing Hydrogen and Triglycerides (Soybean oil); *Proceedings 6th Meeting on Supercritical Fluids*, Nottingham, (1999), I.S.A.S.F.: Nancy, France, (1999), 657-662.

[Weid 2001]

Weidel, D.: Entsorgung ölhaltiger Abfälle; *Müllmagazin*, 3 (2001) 35-38.

[Weid 2002]

Weidel, D.: Entsorgung von verbrauchten Kühlschmierstoffen unter besonderer Berücksichtigung des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes; *Praxis-Forum*, Berlin, *Technik + Kommunikation*, 14 (2002) 209-229.

[Weid 2004]

Weidner, E., Brake, C., Richter, D.: Thermo- and fluiddynamic aspects of the hydrogenation of triglycerides and esters in presence of supercritical fluids; In: *Brunner, G. (Ed.): Supercritical fluids as solvents and reaction medium*, Session 1.11, Amsterdam [u.a.]: Elsevier (2004).

[Weid 2006]

Weidner, E.: Skriptum zur Vorlesung "Hochdruckverfahrenstechnik", Fakultät für Maschinenbau, Institut für Thermo- und Fluidodynamik, Lehrstuhl für Verfahrenstechnische Transportprozesse, (2006).

[Weiß 1996]

Weiß, S.: Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Bd.2: Thermisches Trennen, Ausrüstungen und ihre Berechnung, 2. völlig neu bearb. Aufl., *Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie*, Stuttgart, (1996).

[Welg 2003]

Welge, I. C.: Beeinflussung der Grenzflächenspannung zwischen den Schmelzen „unverträglicher“ Homopolymere durch Copolymere, *Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz*, Diss., (2003).

[Wieg 1994]

Wiegand, G., Franck, E.U.: Interfacial tension between water and nonpolar fluids up to 473 K and 2800 bar; An international journal of physical chemistry: Berichte der Bunsen-Gesellschaft 98 (1994) 809-817.

[Wilk 1955]

Wilke, C.R., Chang, P.C.: Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions; AIChE Journal 1, (1955) 264-270.

[Wish 1963]

Wishnia, A.: The hydrophobic contribution to micelle formation: the solubility of ethane, propane, butane and pentane in sodium dodecyl sulphate solution; Journal of Physical Chemistry 67 (1963) 2079-2082.

[Wolf 1957]

Wolf, K.L.: Physik und Chemie der Grenzflächen, Bd. 1: Die Phänomene im Allgemeinen, Berlin [u.a.]: Springer, (1957).

[Wolf 1959]

Wolf, K.L.: Physik und Chemie der Grenzflächen, Bd. 2: Die Phänomene im Besonderen, Berlin [u.a.]: Springer, (1959).

[Wüst 2008]

Wüst, A., Hemmer, K.E.: Wasser- und Immissionsschutzrecht, 1. Auflage, Würzburg: Hemmer, (2008).

[Yaws 1991]

Yaws C.L., Xiang Pan: New correlation calculates reliable paraffin solubilities; Oil and Gas Journal, 89 (14) (1991) 79-81.

[Ye 2004]

Ye, A., Singh, H., Oldfield, D.J.: Kinetics of heat induced association of β -lactoglobulin and α -lactalbumin with milk fat globule membrane in whole milk; International Dairy Journal, 14 (5) (2004) 389-398.

[Zana 1987]

Zana, R., Lang, J.: Dynamics of microemulsions; In: Friberg, S.E., Bothorel, P. (Ed.): Microemulsions: Structure and dynamics, CRC Press Boca Raton, Florida, (1987).

[Zayas 1997]

Zayas, J.F.: Functionality of proteins in food, Springer, Berlin [u.a.]: (1997).

[Zesch 1993]

Zeschmann, E.-G.: Beurteilung und Sanierung ölverunreinigter Standorte, 2. Neubearb. u. erw. Aufl., (Kontakt & Studium, 233: Umwelttechnik), Ehningen bei Böblingen: expert-Verlag, (1993).

II. Anhang

II.I Zu Kap. 2.5: Fluidynamik der Ölphase in Gegenwart von verdichteten Gasen

In Abb. II.I.01 sind die Phasengleichgewichte der Stoffsysteme Sojaöl / Kohlendioxid (CO_2) und Sojaöl / Propan (C_3H_8) jeweils bei 100°C und 130°C dargestellt. Die linke Seite des Diagramms beschreibt die Löslichkeit des verdichteten Extraktionsmittels in der öligen Phase, während die rechte Seite die löslichen Bestandteile im gasförmigen Medium quantifiziert. Beiden Stoffsystemen ist die abnehmende Löslichkeit in den koexistierenden Phasen mit steigender Temperatur gemein. Die Einlösungen nehmen auf beiden Seiten des Diagramms mit steigendem Druck zu. Deutlich erkennbar sind die höheren Löslichkeiten verdichteten Propanes in Sojaöl im Vergleich zum Kohlendioxid.

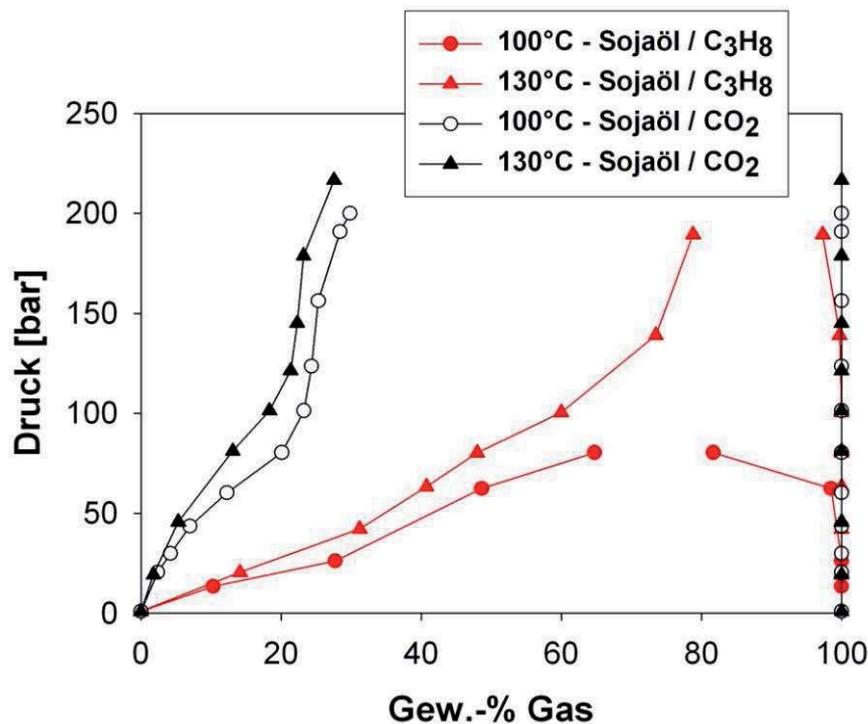


Abb. II.I.01: Phasengleichgewichte der beiden Stoffsysteme Sojaöl / Kohlendioxid und Sojaöl / Propan bei 100°C und 130°C unter verschiedenen Systemdrücken

Der Vergleich der beiden 130°C -Isothermen weist bei 150 bar eine mehr als dreifach höhere Propaneinlösung in die Ölphase gegenüber Kohlendioxid auf. Im Druckbereich bis ca. 220 bar deuten einzig die Binodalen in Propangegenwart geschlossene Mischungslücken an.

Ausschlaggebend für die Entmischungskinetik disperser Systeme sind nach Gleichung 2.05 die daraus resultierenden, sedimentationsbeeinflussenden Dichte- und Viskositätsänderungen des Öl- / Gasgemisches im Vergleich zum Reinstoff Öl.

Abbildung II.I.02 zeigt die unterschiedlichen Einflüsse auf die Öldichte in Gegenwart verschiedener verdichteter Gase. Im Vergleich der untersuchten Extraktionsmittel Kohlendioxid (schwarze Symbole) mit Propan (rote Symbole) wird die dichteabsenkende und damit sedimentationsbegünstigende Gegenwart verdichteten Propanes deutlich. Bei 130°C und einem Druck von 200 bar kann die Dichte der Ölphase etwa halbiert werden. Während die Propaneinlösung in das Sojaöl eine dichteabsenkende Wirkung hat, führt die Gegenwart verdichteten Kohlendioxids zu einer Zunahme der Gemischdichte und resultiert somit in einer Verringerung der Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit.

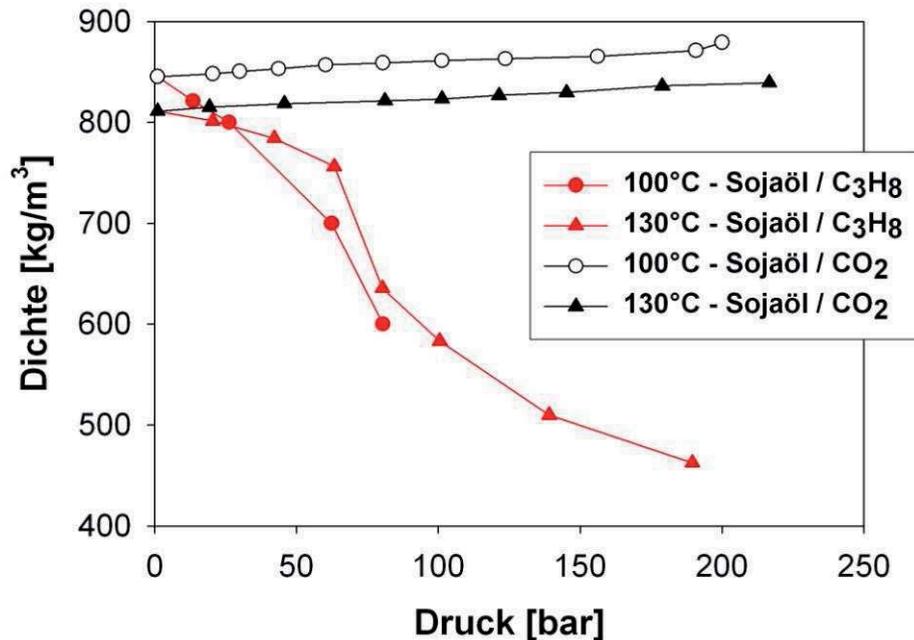


Abb. II.I.02: Empirische Dichtewerte der flüssigen öligen Phase beider binärer Stoffsysteme bei 100°C und 130°C unter verschiedenen Systemdrücken

Den Einfluss der Zugabe verdichteten Gases auf die Viskosität der Ölkomponente gibt Abb. II.I.03 wieder. Die Gegenwart beider verdichteter Gase zeigt einen viskositätssenkenden Effekt. Der Druckeinfluss auf die Viskosität überwiegt eindeutig der Temperaturwirkung. Eine um den Faktor 6-7 reduzierte Viskosität kann im Maximum des untersuchten Druckbereichs bei 220 bar festgestellt werden. Deutlich wird die größere viskositätsabsenkende Wirkung der Propan- gegenüber der Kohlendioxideinlösung.

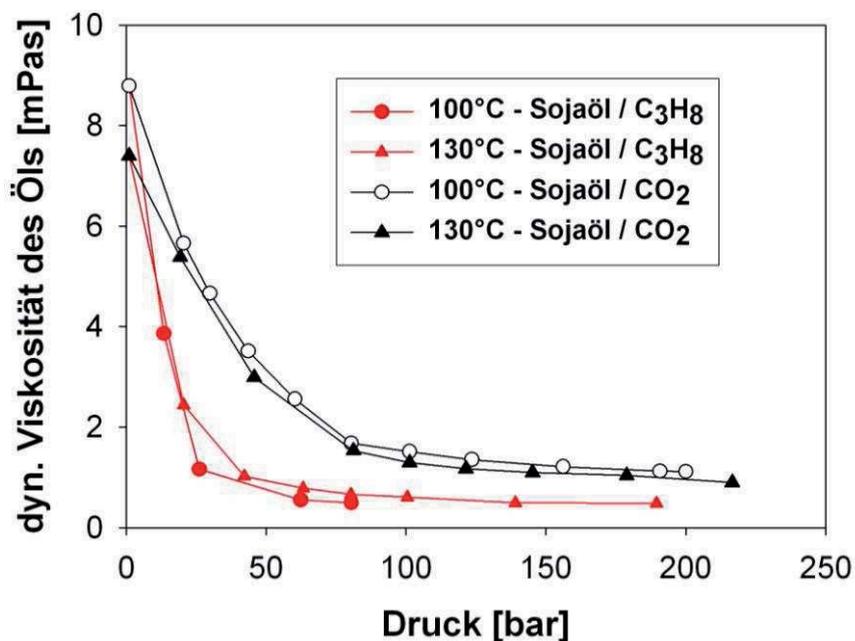


Abb. II.I.03: Beeinflussung der Viskosität von Sojaöl in Gegenwart verdichteter Gase in Abhängigkeit des Druckes bei $T = 100^\circ\text{C}$ und 130°C

Sowohl bezüglich des Dichte- als auch des Viskositätseinflusses wirkt sich die Gegenwart von Propan im Vergleich zu Kohlendioxid begünstigend auf einen beschleunigten Tropfenanstieg aus.

II.II-a) Zu Kap. 4.2: Satz von Schwarz

Zwischen den verschiedenen partiellen Ableitungen in einem totalen Differential können mit dem Satz von Schwarz

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (\text{Gl. II.II.01})$$

Zusammenhänge hergestellt werden. Das soll exemplarisch am Beispiel der Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung gezeigt werden.

Da der Koeffizient für die Änderung der freien Gibbs-Energie G mit der Grenzflächengröße nach Gl. 4.13 die Grenzflächenspannung des Systems ist

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_i} = \sigma \quad (\text{Gl. II.II.02})$$

und der Koeffizient für deren Temperaturabhängigkeit nach Gl. 4.14 die negative Entropie ist

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A,n_i} = -S \quad (\text{Gl. II.II.03})$$

muss mit Anwendung von Gl. II.II.01

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial A} = \frac{\partial^2 G}{\partial A \partial T} \quad (\text{Gl. II.II.04})$$

also Gl. II.II.05 gelten:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{V,A,n_i} = - \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,V,n_i} \quad (\text{Gl. II.II.05})$$

II.II-b) Zu Kap. 4.2: Erweiterung der Fundamentalgleichungen homogener, einphasiger Systeme auf Emulsionen

Für Emulsionen lassen sich die Beziehungen der Enthalpie H , der Helmholtz-Energie F und der Gibbs-Energie G aus homogenen, einphasigen Systemen durch die Ergänzung der Grenzflächenarbeit [$\sigma \cdot dA$] anpassen.

Über die Beziehung Gl. II.II.06 lassen sich dann die Fundamentalgleichungen für H und F zu Gl. 4.15 (dG) und Gl.4.16 (dU) ergänzen.

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp \quad (\text{Gl. II.II.06})$$

Der Ausdruck der Helmholtz-Energie F wird für die Ableitung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung benötigt:

$$dF = -SdT - pdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{Gl. II.II.07})$$

Bei konstanter Temperatur T , Volumen V und Stoffmenge n_i ergibt sich aus Gl. II.II.07 eine Beziehung zwischen der Energie und der Grenzflächenspannung bei isotherm-isochorer Vergrößerung der Grenzfläche eines dispersen Emulsionsstoffsystems. Der Fall liegt beispielsweise in Emulsionssystemen bei der Verkleinerung der Tropfengröße durch Dispergierung vor, setzt aber zugleich voraus, dass die Adsorption von Tensiden an neu gebildeten Grenzflächen keine Zusammensetzungsänderung der Phasen bedingt. Aufgrund der geringen Konzentrationen an verwendeten grenzflächenaktiven Substanzen (Tabelle 7.07) kann dieser Einfluss vermutlich vernachlässigt werden. Gl. 4.15 zeigt die Änderung der Systemenergie in analoger Weise, jedoch bei einer isotherm-isobaren Veränderung der Tropfengrenzflächen.

II.II-c) Zu Kap. 4.2: Herleitung der Gibbs'schen Adsorptionsisothermen

Die Gibbs'schen Fundamentalgleichungen für dG (Gl.4.15), dU (Gl.4.16), dH (Gl.II.II.06) und dF (Gl.II.II.07) sind auch auf die Grenzphase anwendbar. Die Fundamentalgleichung der freien Enthalpie G^σ der Grenzfläche lässt sich bei konstanter Temperatur und konstantem Druck vereinfachen zu:

$$dG^\sigma = \sum_i \mu_i dn_i + \sigma dA \quad p, T = \text{konst.} \quad (\text{Gl. II.II.08})$$

Aus der Gibbs-Duhem-Gleichung (Gl. 4.07) lässt sich bei konstanten Druck- und Temperaturbedingungen die Gibbs'sche Gleichung der Grenzflächenspannung als Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung σ und der Grenzflächenbelegung Γ_i herleiten:

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i \quad \text{mit } i = 1 \text{ und } p, T = \text{const.} \quad (\text{Gl. II.II.09})$$

Vereinfacht wird die Komponente, in der eine bevorzugte Löslichkeit des Tensids besteht, als Lösungsmittel mit dem Index: „1“ und das Tensid selbst mit dem Index: „2“ beschrieben. Die Löslichkeit des Tensids im Öltropfen wird vernachlässigt. Das rechtfertigt sich in der Durchführung der Messungen von Grenzflächenspannungen in Kapitel 7.4 dieser Arbeit gemäß einer Ö / W - Emulsion am hängenden Öltropfen in einer kontinuierlichen Wasserphase. Einerseits steht ein durchschnittlich 10 μl großer Öltropfen einer ca. 25 ml Wasserphase gegenüber, andererseits erfolgt die CMC-Bestimmung und der Platzbedarf des Tensids an der Grenzfläche unter Raumtemperaturbedingungen, also bei vergleichsweise niedriger Tensidlöslichkeit im Öl.

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (\text{Gl. II.II.10})$$

In vorliegender Arbeit soll vereinfacht davon ausgegangen werden, dass sich aus den beiden Emulsionshauptkomponenten Mineralöl und Wasser keine Moleküle an der Grenzfläche an- oder abreichern. Die Grenzfläche wird so positioniert, dass die Grenzflächenkonzentration der Komponente 1 zu null wird, damit entfällt der erste Term. Unter ausschließlicher Betrachtung der grenzflächenaktiven Komponente („2“) ergibt sich:

$$d\sigma = -\Gamma_2 \cdot d\mu_2 \quad (\text{Gl. II.II.11})$$

Das chemische Potential μ_2 kann durch die Aktivität a_T des gelösten Tensids beschrieben werden. Durch die geringe Tensidkonzentration im System ist das Tensid- / Wassergemisch als ideal verdünnte Lösung aufzufassen, in denen der Aktivitätskoeffizient vernachlässigbar ist. Somit kann näherungsweise statt der Aktivität a_T die Konzentration c_T des gelösten Stoffes eingesetzt werden.

Dadurch ergibt sich die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Konzentration in der Lösung.

$$d\mu_2 = -RT \cdot d \ln a_T \approx -RT \cdot d \ln c_T \quad (\text{Gl. II.II.12})$$

Diese Beziehung eingesetzt in Gl. II.II.11 führt zur Gibbs'schen Adsorptionsisothermen (Gl. 4.25).

II.II-d) Zu Kap. 4.2: Herleitung der Einflüsse auf die Grenzflächenspannung

Für die Einflüsse der Temperatur, des Drucks sowie der Tensidkonzentration auf die Grenzflächenspannung ergibt sich durch die Anwendung der Gibbs'schen Fundamentalgleichung der spezifischen, freien Energie g (Gl. 4.15) auf die Grenzphase zwischen disperser Tropfen- und kontinuierlicher Phase:

$$dg^\sigma = -s^\sigma dT + v^\sigma dp - \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (\text{Gl. II.II.13})$$

Integration von Gleichung II.II.13 unter Konstanthaltung der Variablen p , T , σ und μ_i :

$$g^\sigma = \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (\text{Gl. II.II.14})$$

mit anschließender Integration führt zu Gleichung II.II.15:

$$dg^\sigma = \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i^\sigma \quad (\text{Gl. II.II.15})$$

Gleichsetzen der Gleichungen II.II.13 und II.II.15 führt zu:

$$s^\sigma dT + v^\sigma dp + A d\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (\text{Gl. II.II.16})$$

Die Division der Gleichung II.II.16 durch die Grenzfläche A führt zu den Teilabhängigkeiten der Grenzflächenspannung von Temperatur, Druck und Tensidkonzentration. Die Gleichung findet sich unter Gleichung 4.27 in Kapitel 4.2.4.

II.III) Zu Kap. 5.2.2: Hochdrucksichtzelle

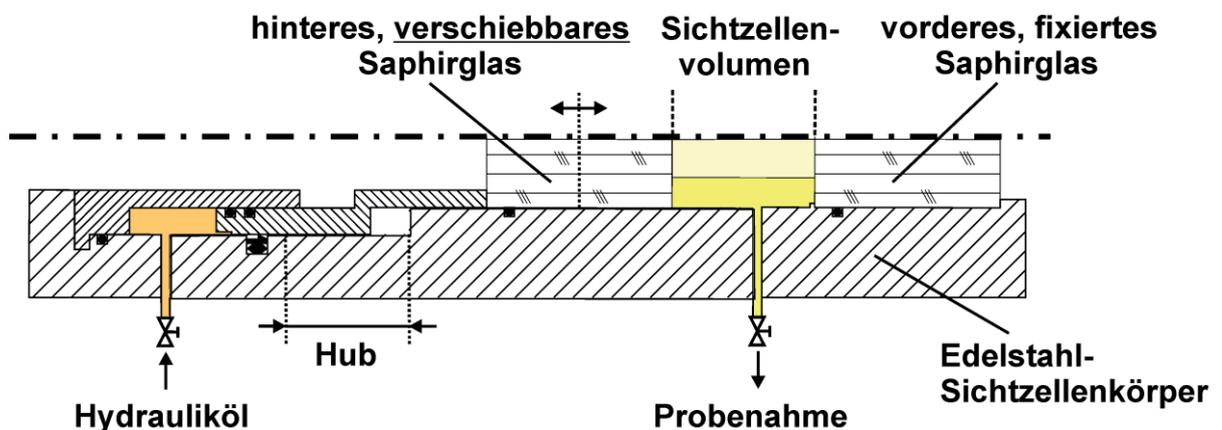


Abb.II.III.01: Prinzipskizze des einstellbaren, variablen Sichtzellen-Innenvolumens in seitlicher Ansicht

II.IV) Zu Kap. 5.2.3: Auswertung quantitativer Phasengleichgewichte nach der statisch-analytischen Methode (Beschreibung der Vorgehensweise in Kap. 5.2.3)

Das Gewicht des Reagenzglases $m_{\text{Glas,leer}}$ wird gravimetrisch mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0001$ g bestimmt und der Startwert des Gaszählers $V_{\text{Gaszähler,vorher}}$ notiert. Das Volumen des unter Gleichgewichtsbedingungen eingelösten Gases V_{Gas} wird mit einem Experimentier-Gaszähler der Fa. Elster nach dem Flügelradprinzip bestimmt. Die Gasmenge ergibt sich durch die Differenz der Anzeigen am Gaszähler vor und nach der Probennahme gemäß Gleichung II.IV.01.

$$V_{\text{Gas}} = V_{\text{Gaszähler,nachher}} - V_{\text{Gaszähler,vorher}} \quad (\text{Gl.II.IV.01})$$

Das den Gaszähler durchströmende Gas V_{Gas} wird nach Gl. II.IV.02 von Normbedingungen „N“ (20°C, 1 bar) auf die Betriebsbedingungen „B“ umgerechnet. Im Parameterbereich der Untersuchungen kann mit vernachlässigbarem Fehler Propan als ideal betrachtet werden.

$$\rho_{\text{Gas,B}} = \frac{p_{\text{B}} \cdot \rho_{\text{N}} \cdot T_{\text{N}}}{T_{\text{B}} \cdot p_{\text{N}}} = \frac{m_{\text{Gas,B}}}{V_{\text{Gas}}} \quad (\text{Gl.II.IV.02})$$

Der Luftdruck p_{N} wird jeweils an einem Manometer mit Quecksilbersäule abgelesen und in die Einheit „bar“ umgerechnet.

Das Reagenzglas wird dicht verschlossen und gewogen ($m_{\text{Glas,gesamt}}$).

Die vollständig entgaste Flüssigphase ergibt sich aus:

$$m_{\text{Fluid}} = m_{\text{Glas,ausgegast}} - m_{\text{Glas,leer}} \quad (\text{Gl.II.IV.03})$$

Die zusätzliche Gasmenge wird zu $m_{\text{Gas,B}}$ aus Gleichung II.IV.02 addiert.

$$m_{\text{Gas,ges}} = m_{\text{Gas,B}} + [m_{\text{Glas,gesamt}} - (m_{\text{Glas,ausgegast}} - m_{\text{Glas,leer}})] \quad (\text{Gl.II.IV.04})$$

Für die prozentuale Massenzusammensetzung der entnommenen Phase ergeben sich somit folgende Gewichtsanteile:

$$w_{\text{Gas}} = \frac{m_{\text{Gas,ges}}}{(m_{\text{Gas,ges}} + m_{\text{Fluid}})} \cdot 100 \quad [\text{Gew.-%}] \quad (\text{Gl.II.IV.05})$$

$$w_{\text{Fluid}} = \frac{m_{\text{Fluid}}}{(m_{\text{Fluid}} + m_{\text{Gas,ges}})} \cdot 100 \quad \text{bzw.} \quad w_{\text{Fluid}} = 100 - w_{\text{Gas}} \quad [\text{Gew.-%}] \quad (\text{Gl.II.IV.06})$$

II.V) Zu Kap. 5.3.1: Messmethode der Hochdruck-Dichtemessanlage

Abgeleitet aus dem physikalischen Gesetz zur Bestimmung der Eigenfrequenz von Federschwingungen [Tipl 2004] gilt für die Ermittlung der Dichte ρ_{MF} des Messfluids im U-Rohr folgende Beziehung:

$$\rho_{\text{MF}} = A(T, p) \cdot \tau^2 - B(T, p) \quad (\text{Gl. II.V.01})$$

Der Temperaturabhängigkeit der Biegeschwingerfederkonstanten und der sowohl temperatur- als auch druckabhängigen Volumenänderung des Biegeschwingers wird durch die beiden Gerätekonstanten A (T,p) und B (T,p) jedes individuellen Schwingkörpers Rechnung getragen. Die Periodendauer τ der Resonanzschwingung stellt ein Maß für die relative Dichte des im U-Rohr befindenden Messfluids dar. Aus der relativen Dichte kann mittels der Gerätekonstanten die Dichte des Messfluids nach Gleichung II.V.01 berechnet werden. Wegen der unregelmäßigen Beeinflussung der Messcharakteristik ist es erforderlich, an allen geplanten Messpunkten (p,T) Kalibriermessungen mit zwei Substanzen bekannter Dichte durchzuführen. Mittels der aus Zustandsgleichungen berechneten Dichten der Referenzfluide K1 und K2 können die Anlagenkonstanten A und B wie folgt berechnet werden.

$$A = \frac{\rho_{K1} - \rho_{K2}}{\tau_{K1}^2 - \tau_{K2}^2} \quad (\text{Gl. II.V.02})$$

$$B = \frac{\tau_{K2}^2 \cdot \rho_{K1} - \tau_{K1}^2 \cdot \rho_{K2}}{\tau_{K1}^2 - \tau_{K2}^2} \quad (\text{Gl. II.V.03})$$

II.VI) Zu Kap. 5.3.2: Kalibriersubstanzen für die Dichte- und Grenzflächenspannungsmessung (5.4.4)

Als Kalibriersubstanzen für die in Kapitel 5.3 beschriebene Biegeschwingerdichtemessanlage wurden eingesetzt:

- a) **n - Heptan** (für die Spektroskopie)
- b) **n - Nonan** (zur Synthese)

Eine Zusammenstellung wichtiger chemischer und physikalischer Eigenschaften der Kalibriersubstanzen findet sich in Tabelle II.VI.01.

Zur Überprüfung der Messgenauigkeit der Grenzflächenspannungsmessanlage aus Kapitel 5.4.4 wurde eingesetzt:

c) Stearinsäure

Durch die Ähnlichkeit zu den in dieser Arbeit verwendeten Substanzen wurden die Messwerte mit literaturbekannten Daten von Grenzflächenspannungen des Binärsystems Stearinsäure / Wasser verglichen.

	n-Heptan	n-Nonan	Stearinsäure
Summenformel	C ₇ H ₁₆	C ₉ H ₂₀	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	100,21	128,26	284,48
Reinheit (GC) [%]	≥ 99,3	≥ 99,0	≥ 97,0
Wassergehalt [%]	≤ 0,005		
Schmelzpunkt [°C]			68-70
Hersteller	Merck KGaA	Merck Schuchardt OHG	Merck Schuchardt OHG
CAS – Nr.:	1.04366.0500	8.06838.0250	8.00673.1000

Tab. II.VI.01: Eigenschaften der Biegeschwinger-Kalibriersubstanzen

Die restlichen 3 % der Stearinsäure-Zusammensetzung setzen sich vermutlich überwiegend aus Wasser zusammen. Es kann angenommen werden, dass dieser Anteil die Messwerte lediglich vernachlässigbar beeinflusst.

d) Kohlendioxid

Als Anhydrid der Kohlensäure H_2CO_3 ist Kohlendioxid ein farbloses, nicht brennbares Gas von leicht säuerlichem Geschmack. Angesichts des hohen Anteils an CO_2 im menschlichen Körper kann von einer physiologischen Unbedenklichkeit ausgegangen werden. Nach längerer Einatmung von Luft mit mehr als 4-5 % CO_2 stellt sich jedoch Bewusstlosigkeit ein, Aufenthalt in 8 % CO_2 -haltiger Luft führt nach ca. 30-60 Minuten zum Tode.

In der Natur selbst ist der größte Kohlendioxidspeicher zu finden. Die irdische Lufthülle enthält ca. 2300 Mrd. t CO_2 ; der in den Ozeanen gelöste oder als Carbonat vorliegende Gehalt beläuft sich auf etwa die 50-fache Menge. Das Gleichgewicht des natürlichen Kohlendioxid-austausches zwischen den Ozeanen und der Luft, Assimilation und Dissimilation, freigesetzter Menge aus Vulkanen und der Verwitterung der Urgesteine wird nachhaltig vor allem durch die Verbrennung von Kohle, Öl und Erdgas gestört. Der volumenbezogene CO_2 -Anteil der Luft beläuft sich auf 0,032 %. In chemisch gebundener Form kommt es in riesigen Mengen in den Carbonaten (CaCO_3 , MgCO_3) vor.

Vielfach wird CO_2 aus natürlichen Gasquellen gewonnen. Industriell wird das Gas aus den Verbrennungsgasen von Generatorgas gewonnen, die 16-18 % CO_2 enthalten. Generatorgas (CO) entsteht durch unvollständige Verbrennung von Koks. Daneben stammt es aus Kalkbrennprozessen, in Gärkellern als Nebenprodukt der alkoholischen Gärung und in Großbäckereien.

Die Anwendungsgebiete von CO_2 sind vielfältig. Große Mengen werden zur Sodaproduktion, zur Harnstoffsynthese und in gelöster Form in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Aber auch in Feuerlöschanlagen, Kälteanlagen, als Trockeneis zur Konservierung von Nahrungsmitteln, als Inertgas bei chemischen Reaktionen, Herstellung von Düngemitteln, in CO_2 -Lasern und Treibgas in Spraydosen finden sich Einsatzgebiete. Die günstigen Eigenschaften als Extraktionsmittel und als Lösungsmittel bei Sprayprozessen (CPF- und PGSS-Prozess) sind lange bekannt. In der Medizin dienen CO_2 -Injektionen gegen arterielle Verschlusskrankheiten sowie natürliche und künstliche Bäder gegen Herz- und Kreislaufstörungen.

In Tabelle II.VI.02 sind die wichtigsten Stoffeigenschaften von Kohlendioxid zusammengefasst.

Summenformel		CO_2	kritischer Punkt		
Molekulargewicht	[g/mol]	44,01	Druck	[bar]	73,82
Schmelzpunkt bei 1013 mbar	[K]	-	Temperatur	[K]	304,19
Sublimationspunkt bei 1013 mbar	[K]	194,65	Dichte	[kg/m ³]	468,32
Sublimations- wärme	[kJ/kg]	573,02	Tripelpunkt		
Reinheit	[% v/v]	> 99,9	Druck	[bar]	5,18
Lieferant		Yara / Hydro	Temperatur	[K]	216,59
Verunreinigungen	[% v/v]	< 0,1	Dichte (flüssig)	[kg/m ³]	1178,46

Tab. II.VI.02: Überblick ausgewählter Stoffdaten und Zusammensetzung des eingesetzten Kohlendioxids [Varg 1996]; [VDI 2002]; [Wagn 2003]; [Wagn 2006]; [Span 1996]

II.VII) Zu Kap. 5.4.3: Auswertung der Tropfenaufnahmen

Die Tendenz der Oberfläche, sich zu verkleinern, muss gerade durch die Erhöhung des Innendruckes in Blasen und Tropfen ausgeglichen werden, die dadurch entsteht. Der Druck in Blasen und Tropfen ist dabei auf der konkaven Seite der Grenzfläche stets größer als auf der konvexen.

Ändert sich bei einer Tropfenvergrößerung der Radius von r zu $(r + dr)$, so beträgt näherungsweise die Zunahme der Oberfläche:

$$dA = 4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2 = 8\pi r dr \quad (\text{Gl. II.VII.01})$$

Die resultierende Kraft, die einer Radiusvergrößerung um dr entgegenwirkt ist somit nach Gl. II.VII.02 zu formulieren:

$$F = 8\pi r \sigma \quad (\text{Gl. II.VII.02})$$

Parallel zur Flächennormalen greifen zusätzlich Druckkräfte an. Über einer gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche herrscht im statischen Gleichgewicht eine Druckdifferenz [Lein 1990]. Über einer ebenen Grenzfläche ist somit der Differenzdruck $\Delta p = 0$ (mit: $R_1 = R_2 = \infty$). Die ausgeglichene Kräftebilanz im Gleichgewicht auf der gesamten Tropfenoberfläche setzt sich somit aus drei Komponenten zusammen.

$$4\pi r^2 p_{\text{in}} = 4\pi r^2 p_{\text{ex}} + 8\pi r \sigma \quad (\text{Gl. II.VII.03})$$

Mit Hilfe der Indices „in“ und „ex“ kann zwischen den innerhalb des Tropfens und der auf der Aussenseite wirkenden Drücken unterschieden werden.

Die Bedingungen für mechanisches Gleichgewicht an gekrümmten Grenzflächen zwischen zwei Phasen sind von Young und später von Laplace formuliert worden [Moor 1973]. Laplace hat eine Theorie der Grenzfläche für kugelförmige Oberflächen entwickelt, welche von Young für gekrümmte Flächen verallgemeinert wurde. Die Young - Laplace - Gleichung stellt eine Beziehung zwischen der Grenzflächenspannung und dem Krümmungsdruck Δp her [Atki 2001]:

$$\Delta p = p_{\text{in}} - p_{\text{ex}} = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad (\text{Gl. II.VII.04})$$

Diese Gleichung stellt den Sonderfall des kugelförmigen Tropfenprofils dar und die geometrische Beschreibung kann mit einem einheitlichen Tropfenradius r vorgenommen werden. Kugelförmige Strukturen weisen die geringste Grenzflächenenergie auf, die sich wie folgt physikalisch formulieren lässt:

$$E = 4\pi r^2 \sigma \quad (\text{Gl. II.VII.05})$$

Wird das Volumen der Kugel um einen kleinen Teil vergrößert, so muss Energie gemäß der Änderung der Grenzflächenenergie aufgewendet werden, Volumenverkleinerung würde die Freisetzung dieses Energieanteils bedeuten.

$$dE = 8\pi r \sigma dr \quad (\text{Gl. II.VII.06})$$

Im Volumen der kugelförmigen Tropfenstruktur herrscht, bedingt durch den Binnendruck, eine erhöhte Energie, die der Minimierung des Kugelvolumens entgegenwirkt:

$$E = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta p \quad (\text{Gl. II.VII.07})$$

Die Ableitung nach dem Kugelradius r ergibt:

$$dE = 4\pi \Delta p r^2 dr \quad (\text{Gl. II.VII.08})$$

Im Gleichgewicht liegen gleiche Beträge des Energiegewinns und -verlustes vor, so dass die Gleichsetzung von Gleichung II.VII.06 und II.VII.08 ebenfalls zur Gleichung II.VII.04 für rotationssymmetrische Körper führt.

Mit den senkrecht zueinander stehenden Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 der Phasengrenze lässt sich eine Modifikation der Gl. II.VII.04 formulieren, eine Verallgemeinerung für gekrümmte Grenzflächen.

Die Druckdifferenz wird in der Literatur als Krümmungsdruck oder Laplace - Druck bezeichnet [Krüss 2002].

$$\Delta p = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{Gl. II.VII.09})$$

In Abbildung II.VII.01 ist ein rotationssymmetrischer Tropfen schematisch dargestellt. Die Ordinate Z wird identisch der Symmetrieachse gewählt, die Abzisse senkrecht dazu als Tangente im Tropfenapex. Die Profillinie kann daher zweidimensional durch die Wertepaare (x,z) beschrieben werden, wobei einer der beiden Krümmungsradien in die durch die beiden Koordinatenachsen Z und X aufgespannten Fläche gelegt wird. Im Tropfenapex sind beide Hauptkrümmungsradien aufgrund der Axialsymmetrie identisch.

Dabei kann die Druckdifferenz auf zwei verschiedene Wege beschrieben werden. Die Druckdifferenz zwischen dem Nullpunkt der Z -Koordinate Δp_{Apex} und dem Punkt P Δp_p ist durch die Hydrostatik bedingt. Jeder Punkt P (x,z) auf der Grenzfläche kann durch je zwei Krümmungsradien r_1 und r_2 beschrieben werden.

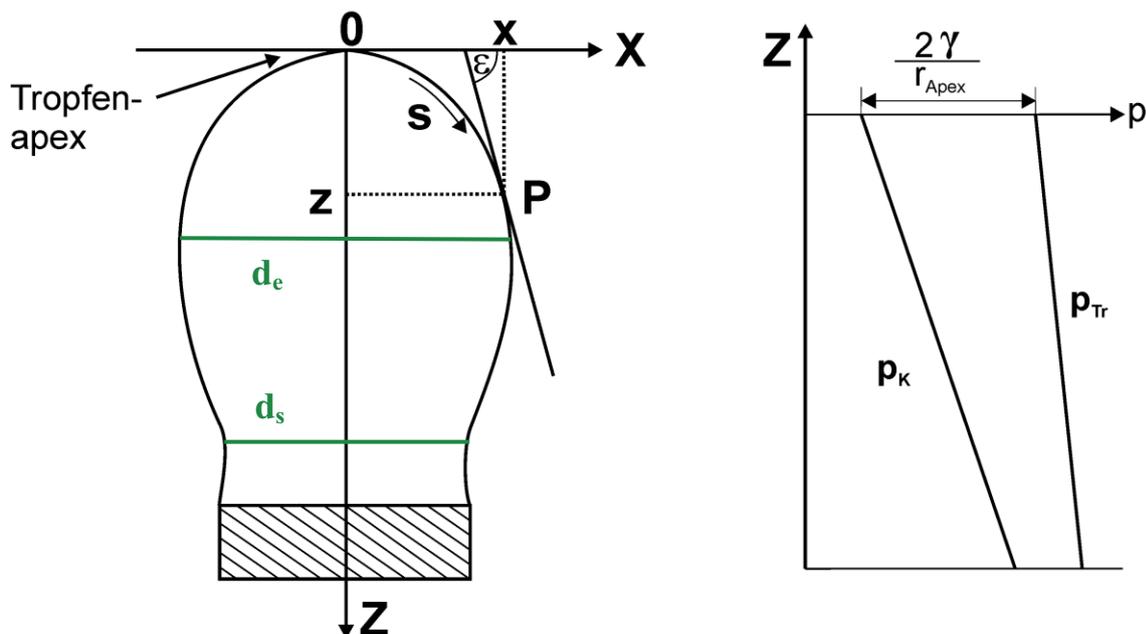


Abb. II.VII.01: Geometrie und Druckverteilung eines „pendant drop“ zur Berechnung einer theoretischen Konturlinie

Somit lässt sich im Gleichgewicht ableiten:

$$\Delta p_{\text{Apex}} - \Delta p_{\text{P}} = z \cdot \Delta \rho \cdot g \quad (\text{Gl. II.VII.10})$$

Mit $\Delta \rho$ wird die Dichtedifferenz zwischen Tropfenmedium und umgebender Matrixphase beschrieben. Durch die symmetrische Krümmung ($1/b$) des Tropfenprofils am Scheitelpunkt ist der Differenzdruck Δp_{Apex} :

$$\Delta p_{\text{Apex}} = \frac{2\sigma}{b} \quad (\text{Gl. II.VII.11})$$

Eingesetzt in Gl. II.VII.10 ergibt sich für die Druckdifferenz am Tropfen im Abstand z vom Apex:

$$\Delta p_{\text{P}} = \frac{2\sigma}{b} - z \cdot \Delta \rho \cdot g \quad (\text{Gl. II.VII.12})$$

Die zweite Beschreibungsmöglichkeit der Druckdifferenz an der gekrümmten Oberfläche des Tropfens resultiert aus der mathematischen Beschreibung der Differentialgeometrie für Rotationsflächen. Die Krümmungen der Hauptnormalenschnitte sind mittels des Bogenmaßes s (zwischen Apex und Punkt P) und dem Winkel ε (zwischen Abzisse und der Tangente im Punkt P) beschreibbar [Kühn 1999]. Die analytischen Ausdrücke für die Krümmungen der Hauptnormalenschnitte sind im Anhang beigefügt. Damit lässt sich die Druckdifferenz wie folgt definieren:

$$\Delta p_{\text{P}} = \sigma \cdot \left(\frac{d\varepsilon}{ds} + \frac{\sin \varepsilon}{x} \right) \quad (\text{Gl. II.VII.13})$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen II.VII.12 und II.VII.13 ergibt sich eine numerisch zu lösende Gleichung:

$$\gamma \cdot \left(\frac{d\varepsilon}{ds} + \frac{\sin \varepsilon}{x} \right) = \frac{2\sigma}{b} - z \cdot \Delta \rho \cdot g \quad (\text{Gl. II.VII.14})$$

Dazu werden Substitutionen eingeführt:

$$a = \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta \rho \cdot g}} \quad (\text{Gl. II.VII.15})$$

$$X = \frac{x}{a}; \quad Z = \frac{z}{a}; \quad S = \frac{s}{a}; \quad B = \frac{b}{a}$$

Der Skalierungsfaktor a ist ein relatives Größenverhältnis zwischen gemessenem und berechnetem Tropfenprofil und erlaubt eine Verknüpfung zwischen dem dimensionslosen theoretischen Tropfenprofil und der Grenzflächenspannung. Ist dieser bekannt, so ist die Ermittlung der Grenzflächenspannung bei gegebener Dichtedifferenz der koexistierenden Phasen möglich.

Werden die Substitutionen in die beiden die Differenzdrücke Δp beschreibenden Formeln implementiert, ergibt sich der in der Literatur als Gleichung von Bashforth-Adams bezeichnete Ausdruck:

$$\frac{d\varepsilon}{dS} = \frac{2}{B} - Z - \frac{\sin \varepsilon}{X} \quad (\text{Gl. II.VII.16})$$

$$\frac{dX}{dS} = \cos \varepsilon; \quad \frac{dZ}{dS} = \sin \varepsilon$$

B ist somit ein Formparameter, durch den die Form von Tropfenprofilen bestimmt wird.

Am Tropfenscheitel müssen folgende Randbedingungen erfüllt sein:

$$X = Z = S = \varepsilon = 0; \quad \frac{\sin \varepsilon}{X} = \frac{1}{B} \quad (\text{Gl. II.VII.17})$$

Die Differentialgleichung von Bashforth-Adams wird in der Literatur als Fundamentalgleichung eines hängenden Tropfens bezeichnet [Welg 2003].

II.IIX) Zu Kap. 5.6.3: Mie-Auswerteverfahren der Beugungsmuster von Laserdiffraktometrie - Messungen

Die Basis für die Anwendung der Mie-Theorie ist die Publikation von G. Mie aus dem Jahr 1908, in welcher eine exakte Lösung der Maxwell-Gleichung für die Streuung elektromagnetischer Wellen an sphärischen Partikeln, also der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie, formuliert wurde. Die Lösung ist als Mie-Theorie bekannt [Huls 1957]. Dabei ist die elastische Streuung von Licht an kugelförmigen Objekten Gegenstand der Mie-Theorie und anwendbar auf alle Partikelgrößen. Damit ist es möglich, aus den gemessenen Intensitätsverteilungsdaten des Streulichtes eine Volumenumrechnung der dispergierten Tropfen vorzunehmen. Zur Klärung der Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einem sphärischen Partikel wird die Lichtwelle in drei Anteile zerlegt:

die einfallende Welle, die Welle im streuenden Objekt und die gestreute Welle

Alle drei müssen die Wellengleichung erfüllen. Mit dem Real- und Imaginärteil des Brechungsindex kann die Unstetigkeit der streuenden Objektoberfläche so in die Lösungen der Wellengleichungen aller drei Wellen erfasst werden, dass die Felder im Streuobjekt stetig an die Felder im Aussenraum anschließen [Kräm 1999]. Über die Randbedingungen auf der Kugeloberfläche können dann die Entwicklungskoeffizienten des gestreuten Feldes und damit das gestreute elektromagnetische Feld in jedem Raumpunkt berechnet werden. Für den Fall homogener sphärischer Streuer wurde die Lösung erstmals von G. Mie erarbeitet. Seine Theorie beschreibt die Felder innerhalb und ausserhalb der streuenden Kugel als Superposition von Partialwellen, die mit Streukoeffizienten gewichtet werden. Voraussetzung sind allerdings verdünnte Emulsionen, da die Theorie auf der Annahme basiert, dass Lichtwellen nur durch ein einziges Partikel gebeugt und gestreut werden. Durch die starke Verdünnung im Vorlagegefäß kann diese Voraussetzung als erfüllt angesehen werden.

Grundlagen der Lichtstreuung und der Abhängigkeitsbereiche der Streulichtintensität von der Teilchengröße (Rayleigh- und Mie-Bereich) sind in [Bauc 1993] erläutert. Nach [Rawl 2002] gilt: Kleine Partikel $d < \lambda/10$ lassen sich gut durch die Rayleigh-Näherung beschreiben. Für große Partikeln $d > 5\lambda$ korreliert die Fraunhofer-Näherung hinreichend gut mit der exakten Antwort der Mie-Theorie. Die genaue Grenze, bis zu der Fraunhofer akzeptable Ergebnisse liefert, hängt von den relativen Brechungsindizes von Probe und Dispergiermedium ab.

II.IX) Zu Kap. 7.3 u. 8.5.1: Dichte und Viskosität des Mineralöls BP 400N[®]

Temperatur [°C]	dynam. Viskosität [mPas]	Dichte Öl [kg/m ³]	kinem. Viskosität [mm ² /s]
15	290,8 ²	878 ¹	331,2 ²
20,5	220,4 ²	875,7	251,7 ²
23	196,4	873,2	224,9
40	75,9	863,3	87,9 80 ¹
60	31,7	851,0	37,2
70	22,8	844,5	27,0
80	17,1	838,6	20,3
90	9,7 ²	832,5	11,6 ²
100	6,3 ²	826,3	7,6 ² 9,9 ¹
110	4,1 ²	819,9	5,0 ²
120	2,7 ²	813,5	3,3 ²

¹ Herstellerangaben [BP 2006]² Berechnung nach Arrhenius-Gleichung (Gl. 8.13)**II.X) Zu Kap. 8.5.1: Diffusionskoeffizienten von Kohlenwasserstoffen (KW) in Wasser**

diffundierende Komponente	Summenformel	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	D _{KW in Wasser} [m ² /s]	Literatur
Aromate					
Toluol	C ₇ H ₈	Wasser	23	6,19E-09	[Rous 1987]
Paraffine					
Butan	C ₄ H ₁₀	Wasser	20	9E-10	[Reid 1977] in
			60	2,55E-09	[Rous 1987]

II.XI) Zu Kap. 8.5.1: Diffusionskoeffizienten von Kohlenwasserstoffen (KW) in KW

diffundierende Komponente	Summenformel	Lösungsmittel	Summenformel	Temperatur [°C]	D _{KW in KW} [m ² /s]	Literatur
Paraffine		Paraffine				
Propan	C ₃ H ₈	Hexan	C ₆ H ₁₄	25	4,87E-09	[Rous 1987]
Pentan	C ₅ H ₁₂	Hexan	C ₆ H ₁₄	20	2,15E-09	[D'Ans 1992]
Decan	C ₁₀ H ₂₂	Hexan	C ₆ H ₁₄	20	1,42E-09	[D'Ans 1992]
Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀	Hexan	C ₆ H ₁₄	20	1,16E-09	[D'Ans 1992]
Octadecan	C ₁₈ H ₃₈	Hexan	C ₆ H ₁₄	20	9,7E-10	[D'Ans 1992]
Eikosan	C ₂₀ H ₄₂	Hexan	C ₆ H ₁₄	20	9,1E-10	[D'Ans 1992]
Aromate		Paraffine				
Benzol	C ₆ H ₆	Hexan	C ₆ H ₁₄	26	4,7E-09	[Trop 2007]
				40	5,53E-09	
				60	6,96E-09	
Benzol	C ₆ H ₆	Heptan	C ₇ H ₁₆	23	3,3E-09	[Reid 1977] in [Rous 1987]
				45	4,4E-09	
				65	6,2E-09	
				100	8,4E-09	

diffundierende Komponente	Summenformel	Lösungsmittel	Summenformel	Temperatur [°C]	D_{KW} in KW [m ² /s]	Literatur
Benzol	C ₆ H ₆	Pentan	C ₅ H ₁₂	22	2,33E-09	[D'Ans 1992]
o-Difluorobenzol	C ₆ H ₄ F ₂	Hexan	C ₆ H ₁₄	26	4,46E-09	[Trop 2007]
				40	5,26E-09	
				60	6,61E-09	
Pentafluorobenzol	C ₆ HF ₅	Hexan	C ₆ H ₁₄	26	4E-09	[Trop 2007]
				40	4,83E-09	
				60	5,95E-09	
Paraffine		Aromate				
Hexan	C ₆ H ₁₄	Benzol	C ₆ H ₆	22	2,13E-09	[D'Ans 1992]
Hexan	C ₆ H ₁₄	Toluol	C ₇ H ₈	26	2,5E-09	[Trop 2007]
				50	3,21E-09	
Heptan	C ₇ H ₁₆	Benzol	C ₆ H ₆	22	2,06E-09	[D'Ans 1992]
Decan	C ₁₀ H ₂₂	Benzol	C ₆ H ₆	22	1,53E-09	[D'Ans 1992]
Decan	C ₁₀ H ₂₂	Toluol	C ₇ H ₈	26	1,84E-09	[Trop 2007]
				50	2,52E-09	
				75	3,22E-09	
Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	Benzol	C ₆ H ₆	22	1,4E-09	[D'Ans 1992]
Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀	Toluol	C ₇ H ₈	26	1,46E-09	[Trop 2007]
				50	1,98E-09	
				75	2,61E-09	
Olefine		Aromate				
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	Benzol	C ₆ H ₆	25	2,09E-09	[Rous 1987]

II.XII) Bestimmung tensidbedingter Stoffübergangswiderstände

Zur Untersuchung eines eventuell tensidbedingten Stoffübergangswiderstandes an einer Ö/W-Grenzfläche wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Messapparatur entwickelt, konstruiert und gebaut.

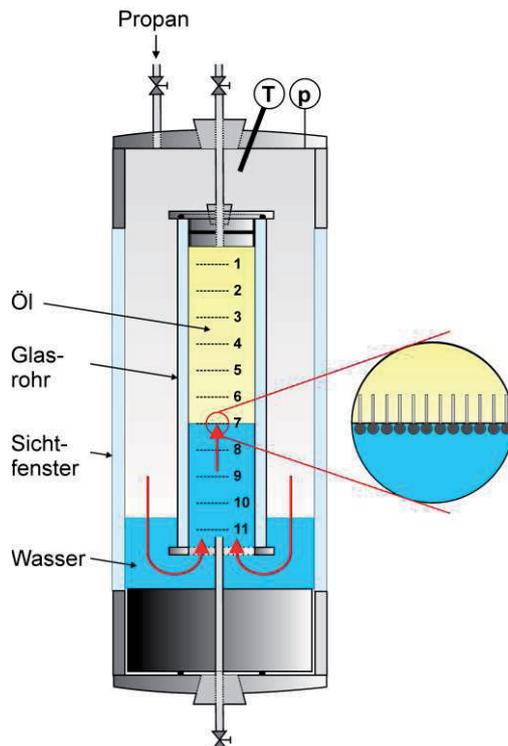
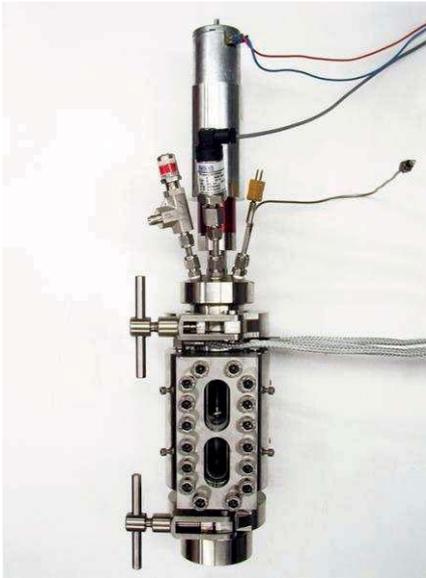


Abb. II.XII.01:

Schematischer Aufbau der Messapparatur für Stoffübergangsmessungen an tensidbelasteten Grenzflächen

Die Konstruktion erfolgte aus einer Kombination aus Edelstahl- und Glasbauteilen, um den Anstieg des Phasenspiegels im transparenten Aufbau aufzeichnen zu können. Die Konstruktion wurde maßlich auf das Innenvolumen einer Hochdrucksichtzelle angepasst. Der schematische Aufbau der Messapparatur ist in Abbildung II.XII.01 skizziert.

Ein skaliertes Glasrohr wird mit einem Stopfen am oberen Ende verschlossen und über eine Hochdruckleitung mit dem Deckel der Hochdrucksichtzelle verbunden. In den unteren offenen Abschluss des Glasrohres ragt ein Hochdruckrohr zur Befüllung der Messeinrichtung. Der Einbau in die Sichtzelle birgt den Vorteil, dass kein Differenzdruck über das Glasrohr herrscht, dass diesen Belastungen nicht standhalten könnte. In nachfolgender Abbildung sind Aufnahmen der Hochdrucksichtzelle präsentiert.



Ansicht von oben ins Zellinnere:



Abb. II.XII.02: Aufnahmen der Hochdrucksichtzelle, in die der Einbau der Messapparatur ermöglicht wurde

Nach dem erfolgten Einbau des Glasrohres in den Innenraum der Sichtzelle ist diese zu evakuieren. Anschließend wird über das untere Hochdruckrohr destilliertes tensidbeladenes Wasser eingesaugt, anschließend über denselben Anschluss die ölige Komponente. Diese bildet aufgrund der geringeren Dichte die aufliegende Phase. Im skalierten Glasrohr befindet sich die Öl-/Wasser-Grenzfläche, die sich ähnlich einer Tropfengrenzfläche an Tensiden sättigen kann.

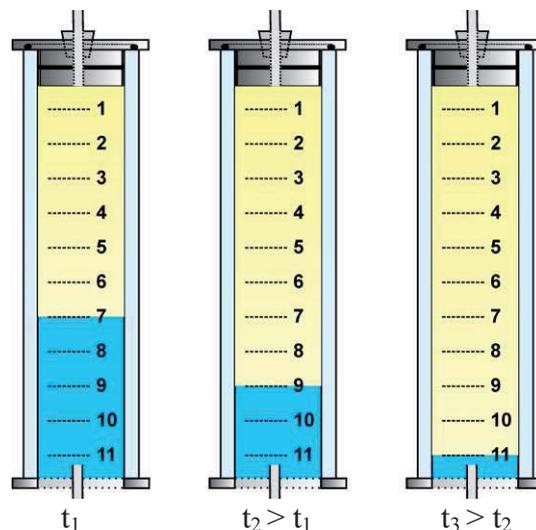


Abb. II.XII.03: Zunahme des Ölphasenvolumens mit fortschreitender Propandiffusion durch die tensidbesetzte Grenzfläche in die Kohlenwasserstoffphase

Die Beheizung erfolgt elektrisch über Heizpatronen der Sichtzelle und wird mittels eines Thermometers im Innenraum erfasst. Über den in Abbildung II.XII.01 eingezeichneten oberen Anschluss kann die Propandosierung erfolgen.

Mit der Gasdosierung startet die Propandiffusion durch die Wasserphase, durch die untere Öffnung des Glasrohres, Propan passiert die Grenzfläche und löst sich in der Ölphase. Anhand der zeitabhängigen Volumenzunahme der Öl-/ Propanphase kann auf die Durchlässigkeit der tensidbesetzten Grenzfläche geschlossen werden. Mit gleichem Befüllungsgrad der Messapparatur lassen sich zeitliche Veränderungen der Gaseinlösung zwischen tensidfreien und tensidbelasteten Grenzflächen in Abhängigkeit der Betriebsparameter ermitteln, einzig aufgrund der optischen Auswertung der Phasenzunahme.

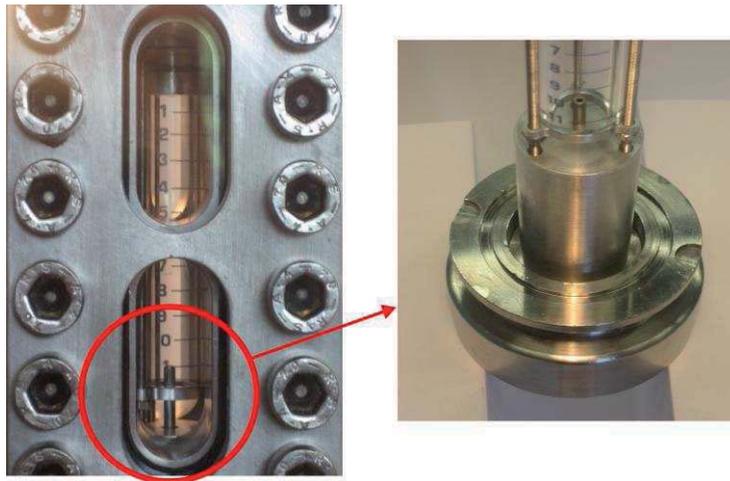


Abb. II.XII.04: Einbau der Messapparatur in die Hochdrucksichtzelle und Detailanschnitt aus der Sockelkonstruktion

In Abbildung II.XII.05 sind die einzelnen Bauteile der Stoffübergangs-Messapparatur für ein quaternäres Gemisch mit Grenzfläche als Explosionskizze dargestellt.

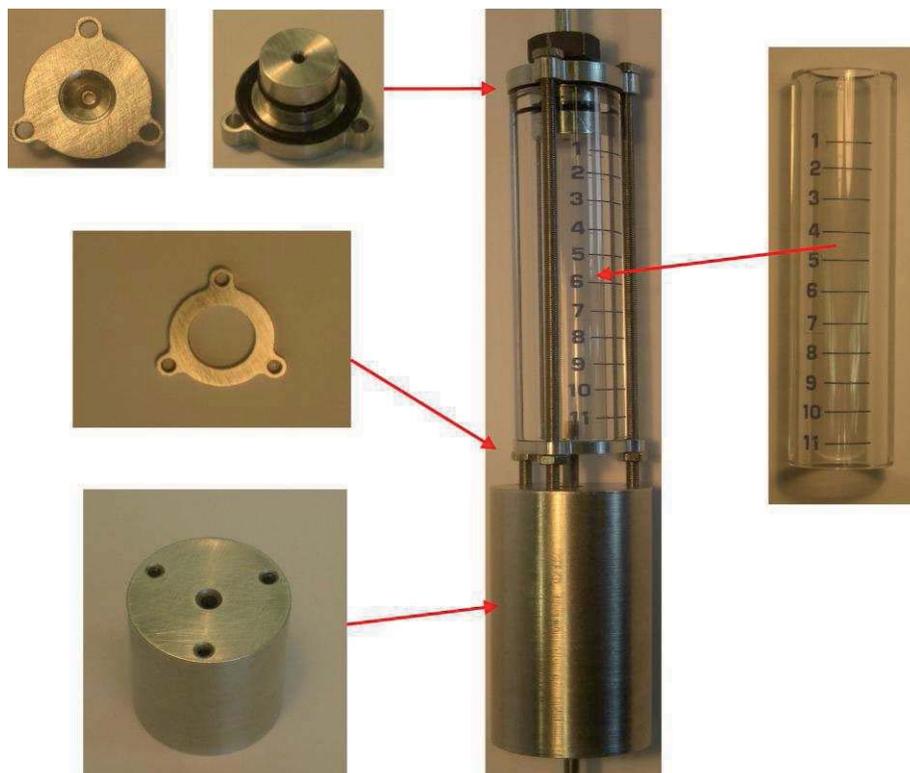


Abb. II.XII.05: Darstellung der Bauteile der Stoffübergangs-Messapparatur

II.XIII) Aufnahmen der Pilotanlage



Abb. II.XIII.01: Emulsionsaufbereitungs-Pilotanlage mit Propantank



Abb. II.XIII.02: Emulsionsaufbereitungs-Pilotanlage



Abb. II.XIII.03: Verrohrung und Regeleinrichtung der Pilotanlage



Abb. II.XIII.04: Extraktionsbehälter zur Emulsionsspaltung

II.XIV) Fehlerbetrachtungen

a) Löslichkeitsmessungen nach der statisch-analytischen Methode

Die Mess- bzw. Anzeigegenauigkeiten der verwendeten Mess- und Auswertegeräte gehen in die Fehlerbetrachtungen der Löslichkeitsmessungen ein. Der Fehler bei der Gasvolumenbestimmung mittels des volumetrischen Experimentiergaszählers und des Wägefehlers bei der gravimetrischen Massenbestimmung der schwerflüchtigen Komponenten werden wie folgt abgeschätzt:

- Fehler in der Volumenbestimmung am Experimentiergaszähler: $\Delta V = \pm 0,002 \text{ l}$
- Ablesefehler bei der gravimetrischen Massenbestimmung:

Masse schwerflüchtiger Komponenten:	$\Delta m = \pm 0,0002 \text{ g}$
Masse an Gasen:	$\Delta m = \pm 0,001 \text{ g}$

Die Fehler in der Umrechnung des Gasvolumens in eine Masse resultieren aus der Bestimmung der Umgebungsbedingungen, die mit folgenden Fehlern behaftet sind:

- Umgebungstemperatur : $\Delta T_U = \pm 0,5 \text{ K}$
- Luftdruck: $\Delta p_L = \pm 0,1 \text{ mbar}$

Für die Genauigkeit der thermodynamischen Parameter Temperatur und Druck können aus den verwendeten Mess- und Auswertegeräten folgende Fehler angenommen werden:

- Temperatur: $\Delta T = \pm 0,1 \text{ K}$
- Druck: $\Delta p = \pm 0,1 \text{ bar}$

Zufällige (statistische) Fehler werden durch Ableseungenauigkeiten und zufälligen Schwankungen der Betriebsparameter verursacht. Fehler dieser Kategorie können durch Wiederholungsmessungen abgeschätzt werden, bei denen zufällige Fehler unregelmäßig um einen Mittelwert schwanken. Mit zunehmender Anzahl an reproduzierten Messungen erhöht sich die Genauigkeit ihrer Abschätzbarkeit.

Systematische Fehler in Messungen sind unvermeidbar und beruhen auf Unzulänglichkeiten der Messgeräte oder sind im Messverfahren begründet.

Die Gesetzmäßigkeiten der statistischen Fehlerrechnung bietet eine rechnerische Möglichkeit zur Ermittlung des Gesamtfehlers.

Der relative Fehler einer Messgröße M in Abhängigkeit mehrerer Variablen a, b, c, \dots wird allgemein durch das quadratische Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gleichung II.XIV.01 berechnet.

$$\frac{\Delta M}{M} = \sqrt{\left(\frac{\partial M}{\partial a}\right)_{b,c,\dots}^2 \cdot (\Delta a)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial b}\right)_{a,c,\dots}^2 \cdot (\Delta b)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial c}\right)_{a,b,\dots}^2 \cdot (\Delta c)^2 + \dots} \quad (\text{Gl. II.XIV.01})$$

Anwendung der Gesetzmäßigkeit der Fehlerfortpflanzung nach Gleichung II.XIV.01 ergibt in binären bzw. pseudo-binären Systemen unter Berücksichtigung der erforderlichen Einflussgrößen und den entsprechenden Auswerteformeln eine wahrscheinliche Unsicherheit in der Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeiten koexistierender Phasen in der:

- Flüssigphasenzusammensetzung (hohe Gasgehalte) von: $\pm 0,5$ Gew.-%
- Flüssigphasenzusammensetzung (kleine Gaslöslichkeiten) von: ± 3 Gew.-%
- Propanreiche Gasphasenzusammensetzung von: $< \pm 10$ Gew.-%
(für geringe Anteile an schwerflüchtiger Substanz)
- Propanreiche Gasphasenzusammensetzung von: ± 30 Gew.-%
(bei Löslichkeiten von $< 0,3$ Gew.-% in der Gasphase)

b) Dichtemessungen mittels Hochdruck-Biegeschwinger-Messanlage

Bei der empirischen Bestimmung der Fluidichten sind folgende Fehlerquellen:

- Messtoleranz des Biegeschwingerdichtemessgerätes : $\Delta\rho = \pm 0,2 \text{ kg/m}^3$

Die Auflösung und die Reproduzierbarkeit dieses Gerätes wird mit $0,01 \text{ kg/m}^3$ angegeben [Paar 1995].

Die Temperatur im Biegeschwinger wird mit einem Pt 100-Messelement der Klasse A nach IEC 751 erfasst und wurde bei allen Messungen bis auf eine max. Abweichung von $\pm 0,02 \text{ K}$ an den Sollwert reguliert. Das Thermoelement ist in 4-Leiter-Technik mit einem Multimeter der Fa. Prema verbunden. Um eine homogene Temperierung der Mess-Station zu gewährleisten und temperaturbedingte Gleichgewichtsstörungen zu minimieren, wurden die Verbindungsleitungen mit einem umlaufenden Aluminiummantel versehen und mit einem geregelten, elektrischen Heizband gleichmäßig zur Vermeidung von Temperaturgradienten umwickelt.

- Thermostatisierung des Biegeschwingerrohres bei $T < 200^\circ\text{C}$: $\Delta T = \pm 0,55 \text{ K}$

Der Druck wurde auf $\pm 1 \text{ bar}$ und die Temperatur der Verbindungsleitungen auf $\pm 0,1 \text{ K}$ geregelt. Die Genauigkeit der Druckaufnehmer sind für die Dichtemessung vernachlässigbare Einflussgrößen.

Eine Differenz der Temperatur im Messgerät von $0,1 \text{ K}$ bewirkt eine Veränderung der Schwingungszahl um 2 bis 3 Skalenteile. Diese Abweichung hat eine Beeinflussung der Dichtemesswerte von $\pm 0,3 \text{ kg/m}^3$ bis $\pm 0,5 \text{ kg/m}^3$ zur Folge.

Die maximale Unsicherheit kann mit Hilfe des linearen Fehlerfortpflanzungsgesetzes nach Gleichung II.XIV.02 bestimmt werden.

$$\Delta M = \left| \frac{\partial M}{\partial a_{b,c\dots}} \right| \cdot \Delta a + \left| \frac{\partial M}{\partial b_{a,c\dots}} \right| \cdot \Delta b + \left| \frac{\partial M}{\partial c_{a,b\dots}} \right| \cdot \Delta c + \dots \quad (\text{Gl. II.XIV.02})$$

Der maximale Fehler für die Dichtedifferenz $\Delta(\Delta\rho)$ beträgt nach Berechnung des Gesetzes der Fehlerfortpflanzung $\pm 0,7 \text{ kg/m}^3$.

Die Kalibrierung der Dichtemessanlage wurde mit Kalibrierflüssigkeiten vorgenommen, deren Referenzdichten aus Zustandsgleichungen nach [Wagn 2002] und [Lemm 2003] berechnet wurden. Die Gesamtunsicherheit der drei Gleichungen wird mit $\leq 0,01\%$ (95%-iges Vertrauensniveau) angegeben.

Zur Überprüfung der Messgenauigkeit der Anlage wurden an 3 Isothermen (40°C , 80°C , 120°C) und jeweils 6 Druckstufen (1-150 bar) die Abweichungen der gemessenen Dichten von Nonan im Vergleich zur Zustandsgleichung [Lemm 2003] ermittelt. Die Standardabweichung betrug $0,078 \%$.

c) Grenzflächenspannungsmessungen mittels „pendant-drop“-Methode

Beide Hochdrucksichtzellen gemäß Abbildung 5.12 werden unabhängig voneinander mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ K elektrisch beheizt. Zusätzlich wurde eine Dimmereinheit installiert, die die Lichtintensität hinsichtlich einer scharfen Tropfenkontur variiert. Die Aussendurchmesser sind auf den nachpolierten Oberflächen der Kapillaren mit einer Mikrometerschraube auf um 90° versetzten Ebenen des Umfangs mit einer Genauigkeit von $0,01$ mm ($0,31 \div 1,14\%$) bestimmt, um einen Vergleichsmaßstab für die Abmessungen der Tropfenkontur der Software mitzuteilen. Zudem wurde bei den Versuchsdurchführungen hinsichtlich einer guten Genauigkeit versucht, einen möglichst großen Tropfen an der Kapillare zu erzeugen, da für diesen die Tropfenkontur am stärksten von der einer Kugel abweicht.

In die Fehlerbetrachtung der Grenzflächenspannung bei Anwendung der Pendant-drop-Methode sind die Fehler bei der messtechnischen Erfassung des Kapillardurchmessers und der Dichtebestimmung nach der Biegeschwingmethode zu berücksichtigen. Die Dichtedifferenz der koexistierenden Phasen und deren Fehler gehen linear ein.

In der Literatur finden sich zudem Hinweise, dass bereits geringste Verunreinigungen in wässrigen Systemen zu starken Messwertschwankungen bei Grenzflächenspannungsmessungen führen können. Für reproduzierbare Messungen wurde auf sorgfältiges und sauberes Arbeiten geachtet. Alle Messdaten dieser Arbeit unterliegen mindestens dreifachen Messwiederholungen.

Die Ermittlung des Fehlers in dem in dieser Arbeit angewendeten Auswerteverfahren der Grenzflächenspannungen gestaltet sich als schwierig. Zur Berechnung eines maximalen Messfehlers wird ein einfacheres Auswerteverfahren betrachtet, dass nach [Föll 1990] ebenfalls durch die Erfassung der Tropfenkontur zu vergleichbaren Ergebnissen führt. Die Grenzflächenspannung wird über Gleichung II.XIV.03 berechnet:

$$\sigma = g \cdot \Delta\rho \cdot d_e^2 \cdot (1/H) \quad (\text{Gl. II.XIV.03})$$

In Gleichung II.XIV.03 steht H für einen Korrekturfaktor, der sich tabellarisch in Abhängigkeit eines Durchmesserhältnisses S ablesen lässt. Dieser Quotient ergibt sich gemäß Gleichung II.XIV.04 aus den Tropfendurchmessern d_s und d_e . d_s beschreibt den Tropfendurchmesser an der Einschnürung, der größte Tropfendurchmesser erhält das Indize d_e . Beide Durchmesser sind schematisch in Abbildung II.VII.01 eingezeichnet.

$$S = d_s / d_e \quad (\text{Gl. II.XIV.04})$$

Die Grenzflächenspannung wird aus den charakteristischen Tropfendurchmessern sowie der Dichtedifferenz der koexistierenden Phasen ermittelt.

Aus der Bestimmungsgleichung der Grenzflächenspannung II.XIV.03 lässt sich für den relativen Fehler Gleichung II.XIV.05 aufstellen:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{\Delta d_e}{d_e}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(1/H)}{1/H}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\Delta\rho)}{\Delta\rho}\right)^2} \quad (\text{Gl. II.XIV.05})$$

Zunächst ist die Abweichung des Durchmesserhältnisses S zu ermitteln, da der Fehler bei der Bestimmung von $1/H$ direkt davon abhängt:

$$\frac{\Delta S}{S} = \sqrt{\left(\frac{\Delta d_e}{d_e}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d_s}{d_s}\right)^2} \quad (\text{Gl. II.XIV.06})$$

Aus den berechneten Werten ΔS gehen zwei Werte für die Abweichung $\Delta(1/H)$ hervor, nach [Hart 1969] wird jeweils der größere Wert in die Gleichung der Fehlerfortpflanzung II.XIV.01 eingesetzt.

Unter Berücksichtigung des Dichtedifferenzfehlers aus Anhang II.XIV-b) von $\pm 0,7 \text{ kg/m}^3$ und der Messgenauigkeit des Tropfendurchmessers d_e und d_s von $\pm 0,02 \text{ mm}$ ergeben sich bei der Bestimmung der Grenzflächenspannung Fehler von ca. 3%. Durch die mindestens dreifache Reproduzierung jeden Wertes ist der Fehler jedoch geringer.

Der Vergleich eigener Messwerte mit Referenzwerten des VDI-Wärmeatlas [VDI 2002] und Literaturdaten aus [Schi 1993-b] ergeben folgende Abweichungen:

p = 1 bar:	Abweichungen: 0,65 - 1,24 %
p = 20 - 45 bar:	Abweichungen: 0,79 - 1,76 %

d) Viskositätsmessungen mittels Rheometer im koaxialen Doppelspalt-Prinzip

Eine Haupteinflussgröße auf den Fehler zur Ermittlung der Viskosität stellt die Temperatur dar, denn die Viskosität ist stark temperaturabhängig. Nach [Schr 2002] führt bereits eine Temperatursteigerung von 1 K zu einer Viskositätsabnahme einiger Mineralöle von ca. 10%.

Die Temperatur wurde bis auf $\pm 0,1\text{K}$ geregelt. Eine Wartezeit von 30 Minuten vor Versuchsbeginn gewährleistet bis in den indirekt beheizten Innenteil des Messbechers eine homogene Temperaturverteilung. Temperaturmessungen im Spalt während der Versuchsdauer konnten keine Erwärmung der Messsubstanz durch die eingebrachte Scherspannung (Schererwärmung) feststellen.

Deutlich erkennbare, druckabhängige Viskositätsänderungen stellen sich im Allgemeinen nur unter hohen Drücken ein. Der Einfluss des Parameters Druck auf Viskosimetriemessungen unter Atmosphärendruck ist von geringerer Bedeutung und wird bei den Messungen dieser Arbeit vernachlässigt.

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz liegt der relative Fehler für die dynamische Viskosität bei ca. 3 %.

II.XV) Zu Kap. 8.8.2: Anfertigung einer Stocklösung

Die Vorbereitung der gekennzeichneten Ölphase wurde nach folgendem vereinheitlichtem Schema durchgeführt:

- a) 1 mg Fluoreszenzfarbstoff in 1 ml DMSO auflösen
- b) 10 * 100 μl Stocklösung bei $T = -20^\circ\text{C}$ lagern
- c) Mischungsverhältnis Stocklösung : Mineralöl 1 : 100

LEBENS LAUF

<u>Persönliche Daten:</u>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Familienstand: ledig ▪ Nationalität: deutsch ▪ Geburtsdatum: 25.12.1974 ▪ Geburtsort: Wuppertal
<u>Schulausbildung:</u>	<p>08/1981 – 06/1985 Städt. Gemeinschaftsgrundschule Engelbert - Wüster - Weg; Wuppertal</p> <p>08/1985 – 07/1987 Städt. Realschule im Schulzentrum Süd Jung - Stilling - Weg; Wuppertal</p> <p>08/1987 – 05/1994 Städt. Gymnasium Siegesstrasse Siegesstrasse; Wuppertal</p> <p style="padding-left: 20px;">Abschluss: Allgemeine Hochschulreife</p>
<u>Hochschulausbildung:</u>	<p>09/1995 – 02/2000 Fachhochschule Köln Studiengang: Versorgungstechnik Abschluss: Dipl.-Ing. (FH)</p> <p>09/1999 – 02/2000 Joh. Vaillant GmbH und Co.; Remscheid Diplomarbeit</p> <p>10/2000 – 02/2002 Ruhr - Universität Bochum Ergänzungsstudiengang: Maschinenbau</p> <p>2004 – heute Ruhr - Universität Bochum Studiengang: Humanmedizin</p>
<u>Praktika:</u>	<p>07/1995 – 08/1995 Gebr. Hilgeland GmbH & Co.; Wuppertal</p> <p>03/2000 – 05/2000 Alex Haustechnik GmbH; Wuppertal</p> <p>05/2000 – 06/2000 Kieback & Peter GmbH & Co KG; Wuppertal</p> <p>06/2000 – 07/2000 Kliniken St. Antonius; Wuppertal</p> <p>07/2000 – 10/2000 Wilfried Pannier GmbH & Co. KG; Wuppertal</p> <p>07/2007 – 10/2007 Pflegepraktikum St. Josef Hospital; Bochum</p> <p>06/2008 – 10/2008 Alfried-Krupp Krankenhaus gem. GmbH; Essen</p>
<u>Berufstätigkeiten:</u>	<p>10/1997 – 07/1999 Mitarbeiter am Lehrstuhl für Mess - und Regelungstechnik, FH Köln</p> <p>01/2000 – 11/2002 Mitarbeiter am Lehrstuhl für Verfahrenstechnische Transportprozesse (VTP); Ruhr-Universität Bochum</p> <p>11/2002 – 09/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Partikeltechnologie und -design (LPP); Ruhr-Universität Bochum</p> <p>10/2006 – 03/2007, 10/2008 – 03/2009, ab 10/2009 Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für Partikeltechnologie und -design (LPP) und Lehrstuhl für Verfahrenstechnische Transportprozesse (VTP); Ruhr-Universität Bochum</p>

