

Nanotechnologie-Reihe

Sedimentationsverhalten von kolloidalen Suspensionen

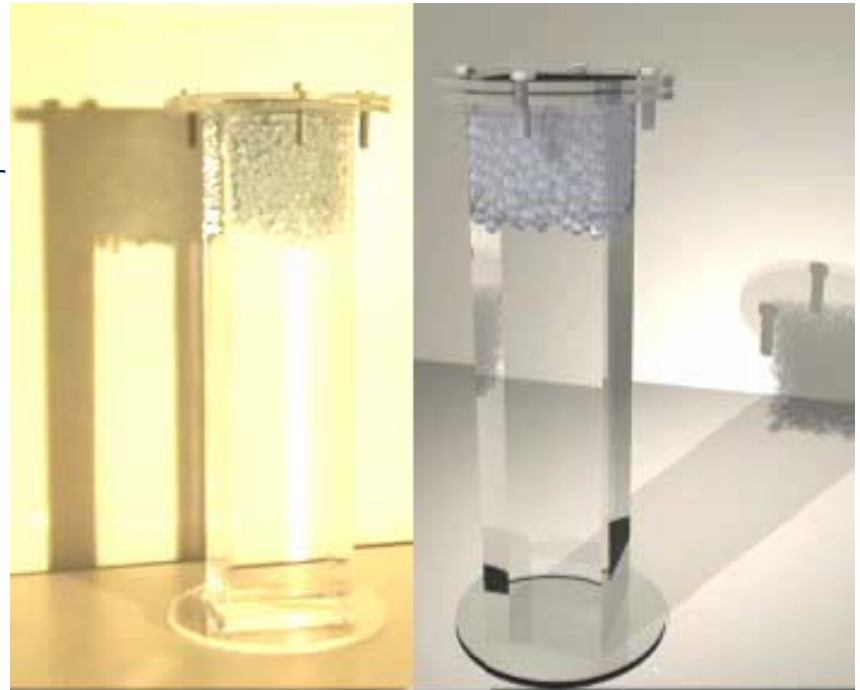
Dr.-Ing. Frank Babick

PVT-Seminar, 14. Dezember 2010

I. Sedimentation – Technische Relevanz

Sedimentation

- Sedimentation:
 - Partikelabscheidung mit Hilfe von der Schwerkraft oder unter Ausnutzung von Trägheitseffekten (Zentrifugalkraft)
- Technische Bedeutung:
 - Fest-Flüssig-Trennung
 - Partikelgrößenanalyse



K. Höfler

<http://www.icp.uni-stuttgart.de/movies/>

Sedimentationsapparate - Längsbecken

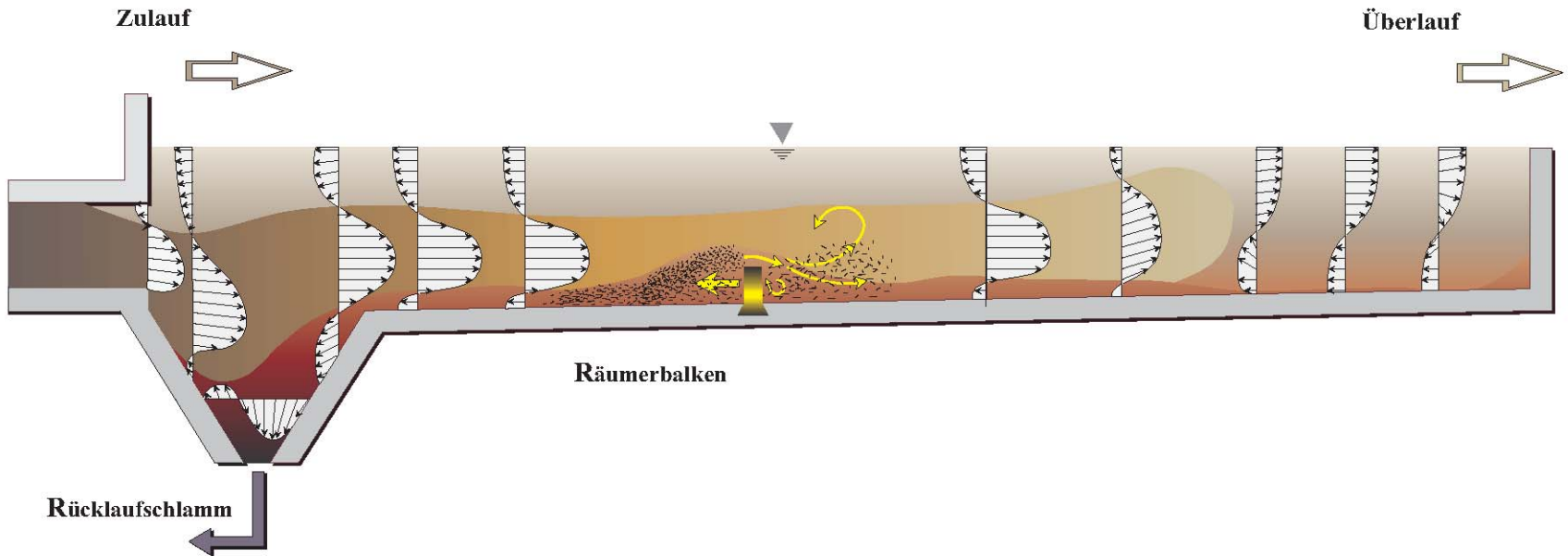
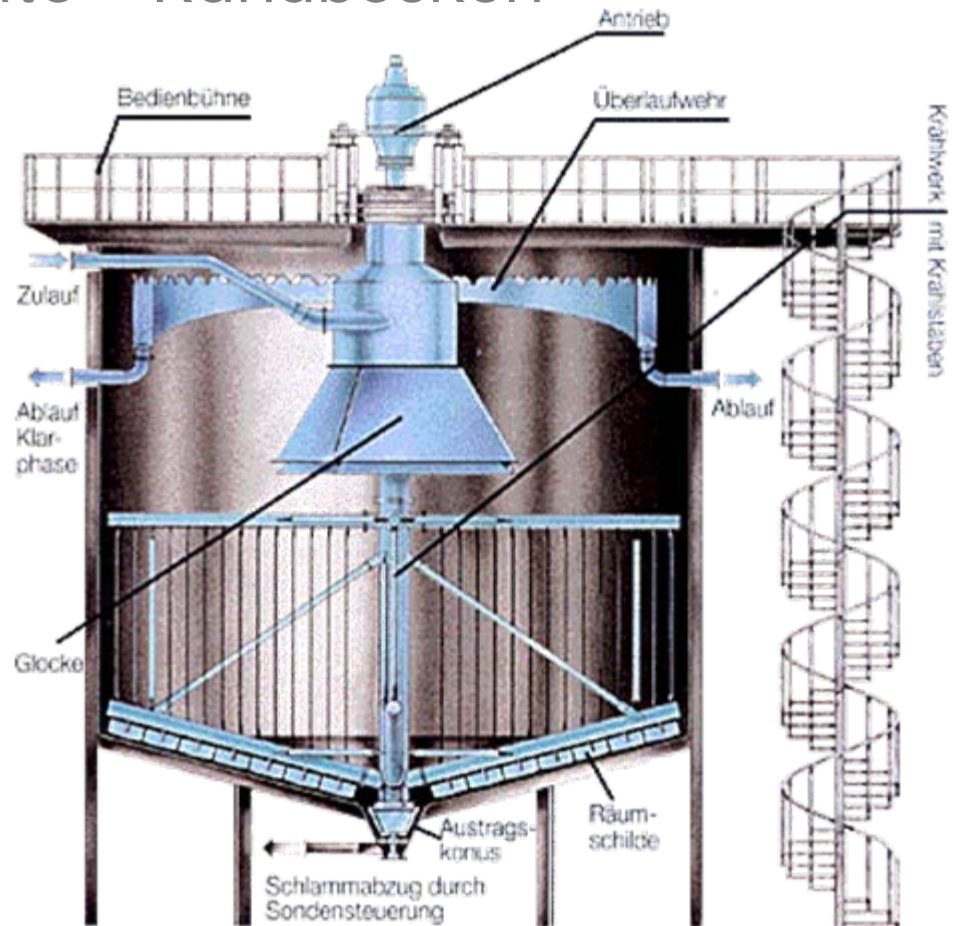
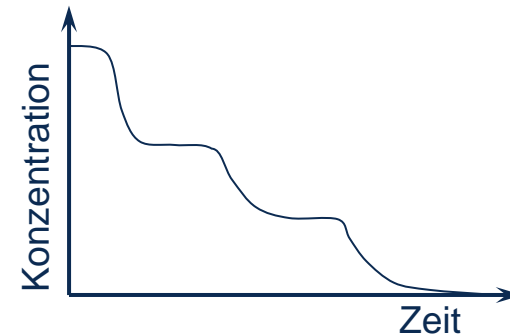
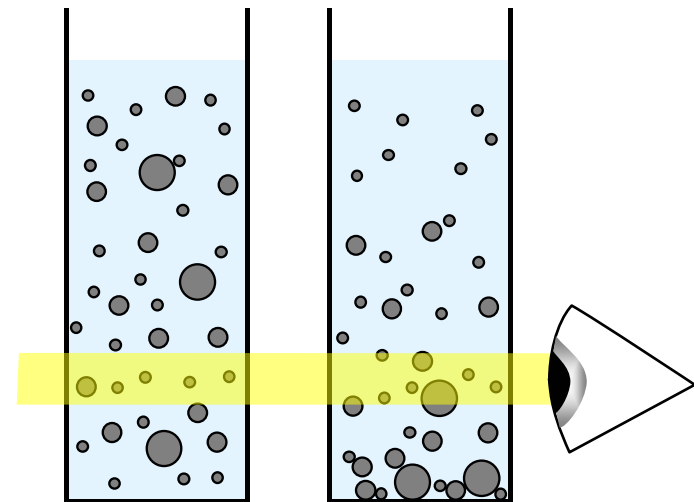
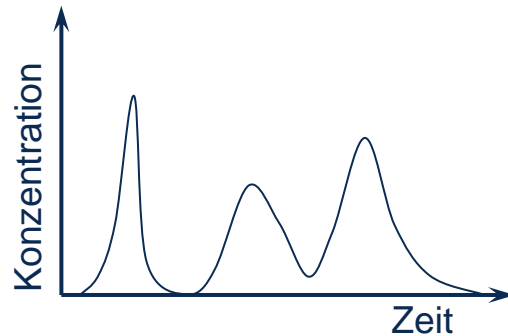
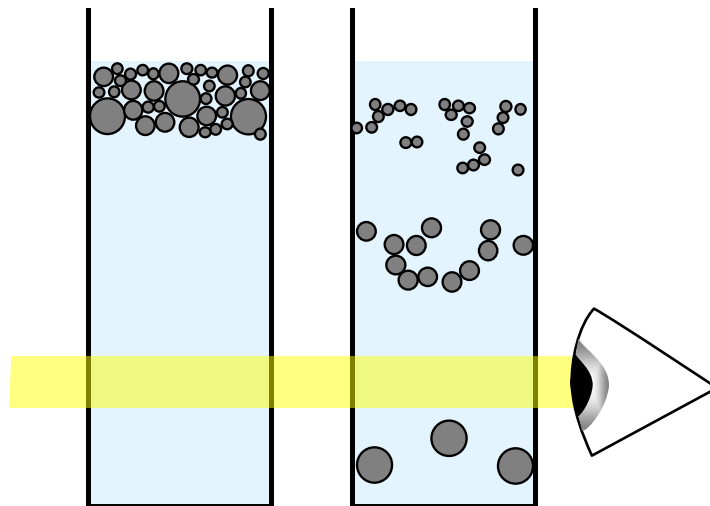


Abbildung 6.1: Schematisches Strömungsfeld in einem rechteckigen Nachklärbecken (nach Winkler, 2001 [76])

Sedimentationsapparate - Rundbecken

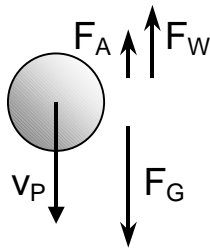


Sedimentationsanalyse



II. Berechnungsgrundlagen – *Studium* –

Kräftegleichgewicht an sinkender Kugel



$$F_G - F_A = F_W$$

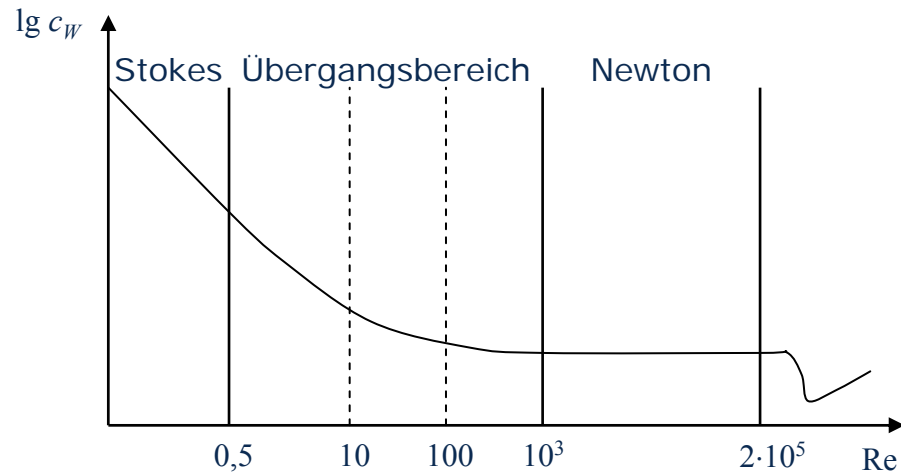
$$g \cdot \Delta\rho \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 = c_W \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot \frac{\rho_F}{2} \cdot v_s^2$$

NEWTON-Regime
($10^3 < Re < 2 \cdot 10^5$)

$$c_W = 0,44 = konst.$$

STOKES-Regime
($Re < 0,5$)

$$c_W = \frac{24}{Re}$$



Berechnung des Widerstandsbeiwertes

Kaskas:

$$c_W = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0.4$$

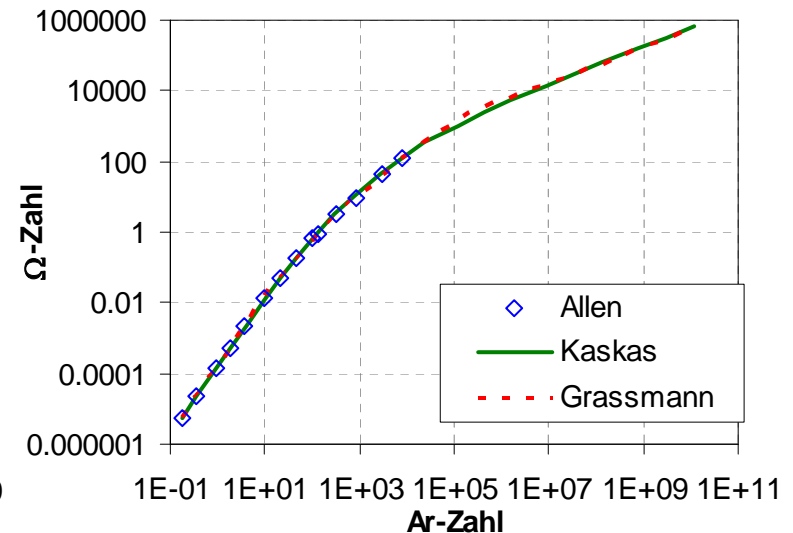
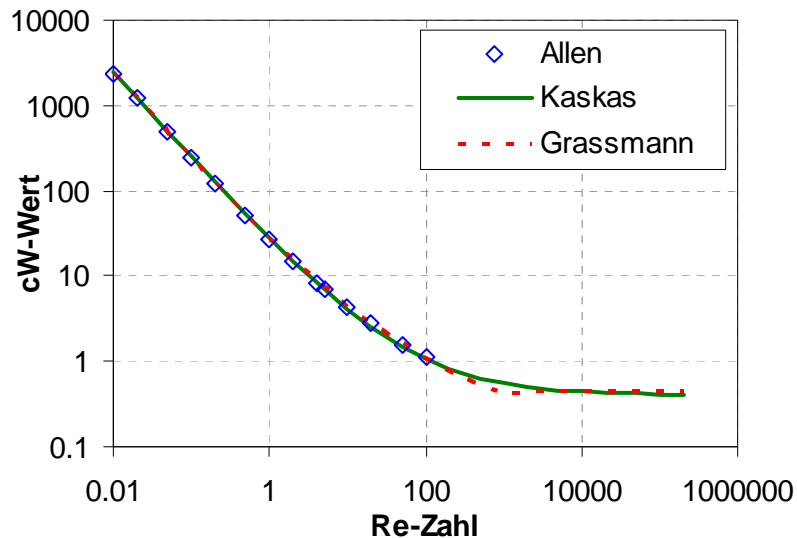
Grassmann & Reinhardt:

$$c_W = \frac{B}{Re^A} \quad A, B = \text{funct.}(Re)$$

$$\Omega = \frac{4}{3} \frac{Re}{c_W} \sim v_s^3$$

$$Ar = \frac{3}{4} c_W \cdot Re^2 \sim x^3$$

Vergleich mit experimentellen Daten



Stokes-Geschwindigkeit

Stationäre Sinkgeschwindigkeit
im Stokes-Regime:

$$u_{Stokes} = \frac{g\Delta\rho}{18\eta} \cdot d^2$$

Partikelform

Formkorrektur: $v_{S,P} = K_{\Psi} \cdot v_{S,K}$

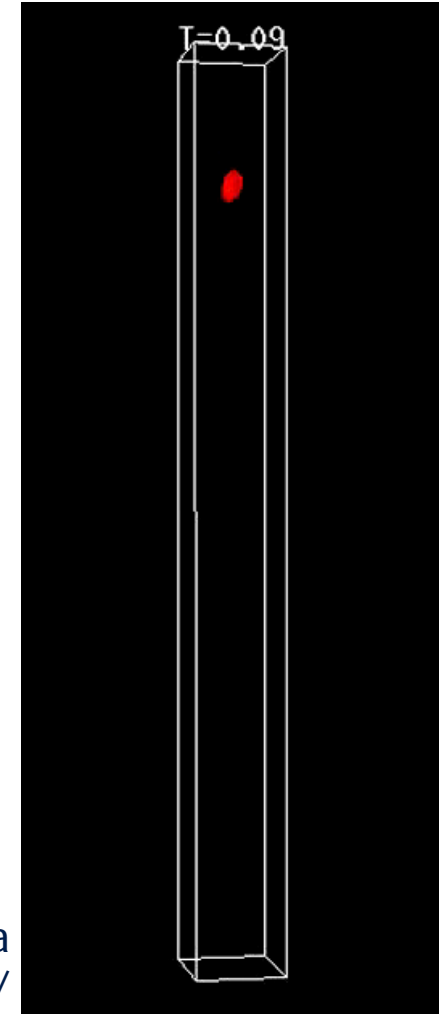
mit

$$K_{\Psi} = f(\Psi, Re)$$

$$v_{S,K} = v_s(\text{Kugel mit Durchmesser } x_V)$$

F. Fonseca

<http://www.icp.uni-stuttgart.de/movies/>



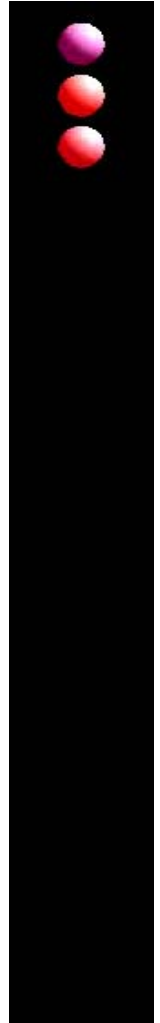
Konzentrationseinfluss

Konzentrationskorrektur: $v_{S,eff} = K_{\varphi} \cdot v_{S,P}$

mit

$$K_{\varphi} = f(\varphi, Re)$$

M. Strauß
<http://www.icp.uni-stuttgart.de/movies/>



Richardson and Zaki (1954)

(Trans. Instn. Chem. Engrs, Vol. 32 (1954) 35-53)

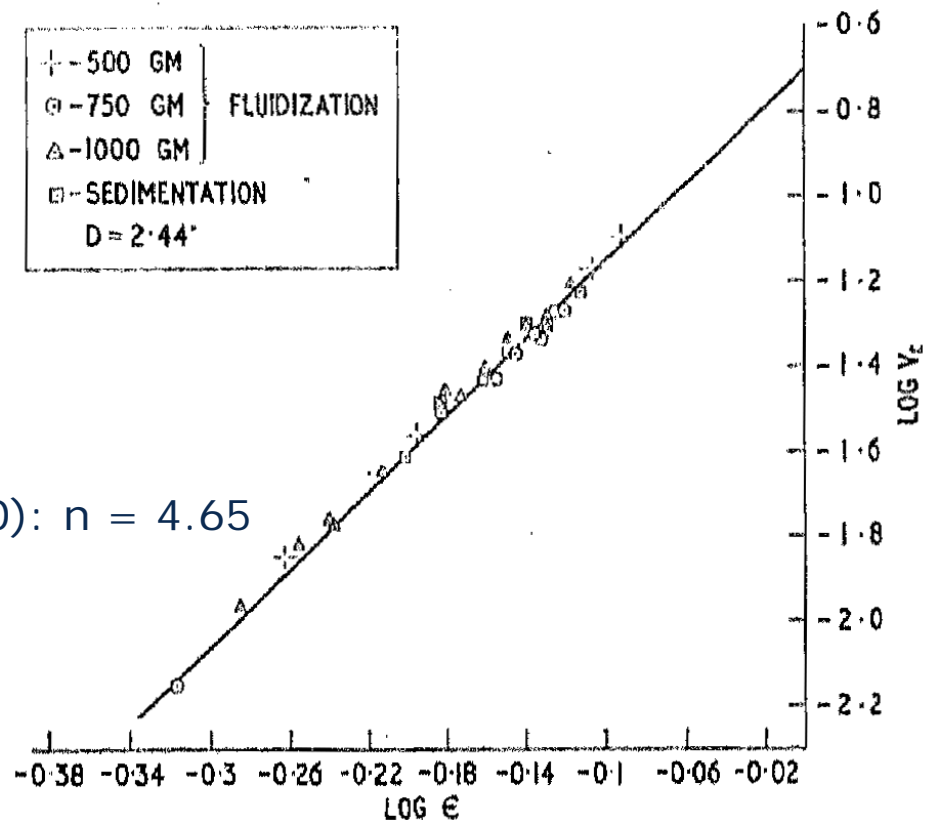
Ergebnis:

$$k_{hydr} = \frac{u_{Sed}}{u_{Stokes}} = (1 - \varphi)^n$$

mit $n = \text{funct.}(Re, x/D)$

schleichende Strömung ($x/D \rightarrow 0$): $n = 4.65$

turbulent Strömung: $n = 2.39$



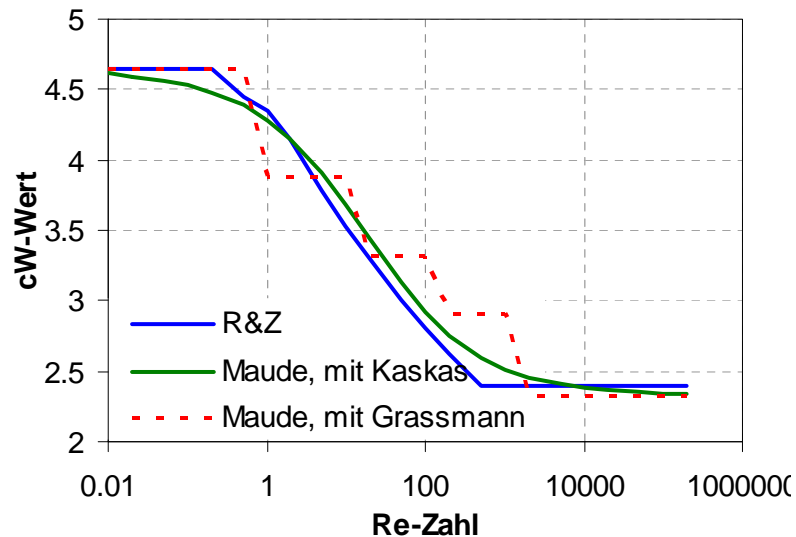
Maude and Whitmore (1958)

(Br. J. Appl. Phys. 9, 9 (1954) 477-482)

Exponent für R&Z-Ansatz:

$$n = \frac{4.65}{2 - A}$$

$$c_w = \frac{B}{Re^A}$$



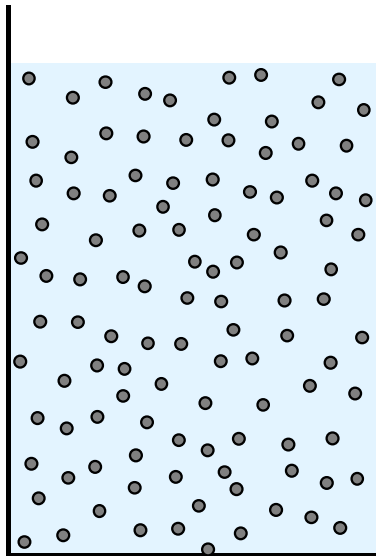
III. Klassische Modelle

– *für konzentrierte Partikelsysteme* –

Schwarmsedimentation (individuelle Partikel)

Stokes-Geschwindigkeit:
(schleichende Strömung, $\varphi \rightarrow 0$)

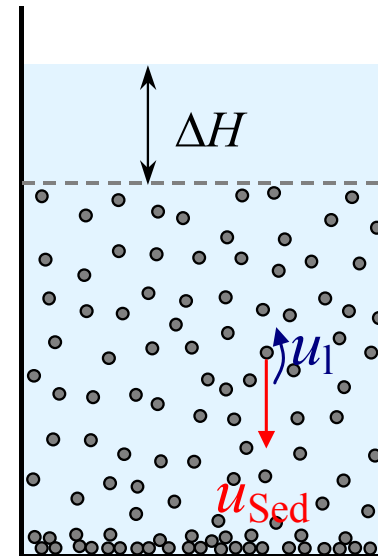
$$u_{Stokes} = \frac{g\Delta\rho}{18\eta} \cdot d^2$$



$$u_{Sed} = \frac{\Delta H}{\Delta t}$$

$$u_l = u_{Sed} \cdot \frac{\varphi}{1 - \varphi}$$

$$u_{rel} = \frac{u_{Sed}}{1 - \varphi}$$



Konzentrationseffekte:

Rückströmung, hydrostatischer Druck, hydrodynamische Behinderung
(Wandeffekte etc.)

Ansätze zur Sedimentationsbehinderung

Hinderungsfunktion:

$$k_{hydr} = \frac{u_{Sed}}{u_{Stokes}} = \frac{(1-\varphi)^2}{k_{\eta}(\varphi)}$$

Theoretische Viskositätsfunktionen

Einstein:

$$k_{\eta} = \frac{1 + 0.5\varphi}{(1-\varphi)^2}$$

Zellenmodelle: Happel → kräftefrei
 Kuwabara → wirbelfrei

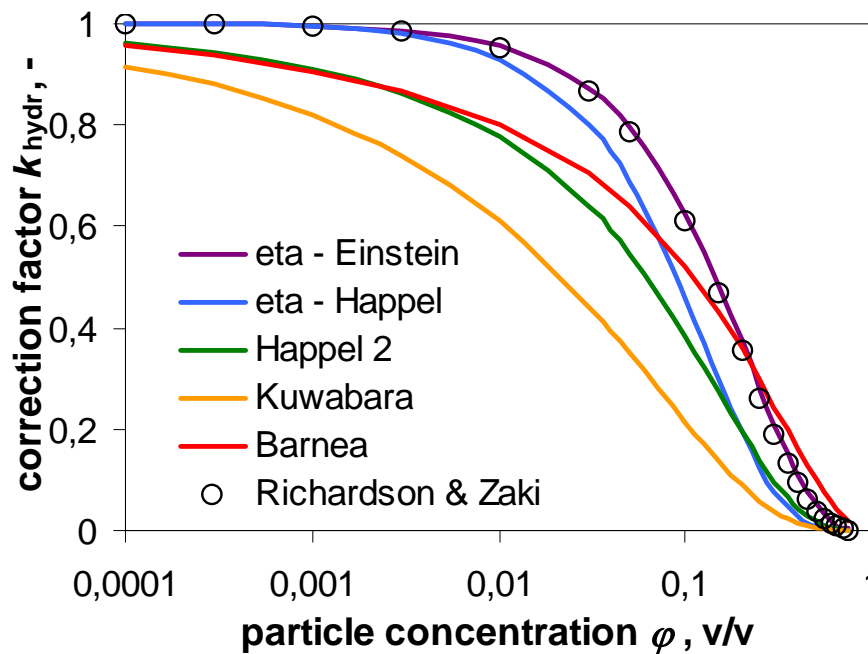
$$k_{\eta} = 1 + K \cdot \varphi^{1/3}$$

halbempirisch:

Barnea et al.:

$$k_{hydr} = \frac{(1-\varphi)^2}{1 + \varphi^{1/3}} \cdot \exp\left(-\frac{5\varphi}{1-3\varphi}\right)$$

Ansätze zur Sedimentationsbehinderung



Was ist die Wahrheit?

Welche Kurve gilt für kolloidale Suspensionen?

Besonderheiten für kolloidale Suspensionen

- Diffusion
- elektrisch geladene Oberflächen
- interpartikuläre Wechselwirkung

- Zentrifugation

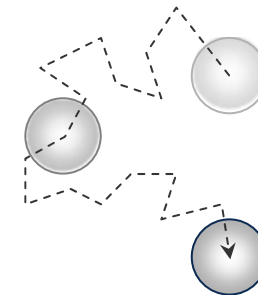
IV. Diffusion

Was ist Diffusion?

1. Mikroskopischer Prozess

stochastische Bewegung infolge von
 Stößen durch die Lösemittelmoleküle
 → diffusive Bewegung

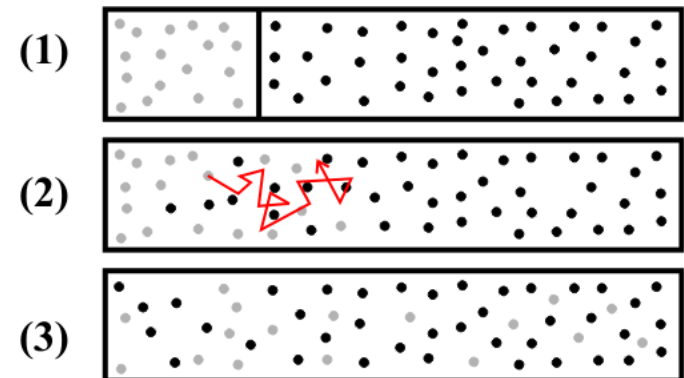
$$\overline{\Delta r^2} = 6 \cdot D \cdot t$$



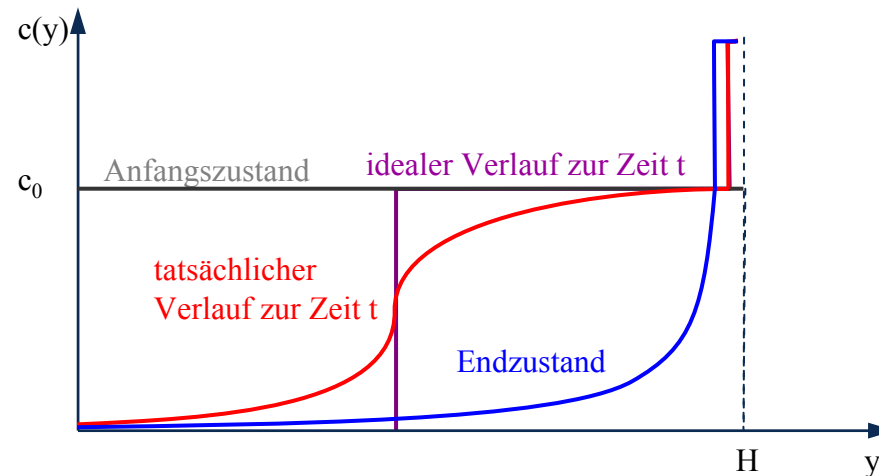
2. Makroskopische Wirkung

Ausgleich von Konzentrations-
 gradienten
 → diffusiver Stofftransport

$$\vec{J}_{diff} = -D \cdot \text{grad } c_m$$



Einfluss der Diffusion auf die Sedimentation



Endzustand abhängig von der Partikelgröße und ...
der Avogadro-Konstante

?

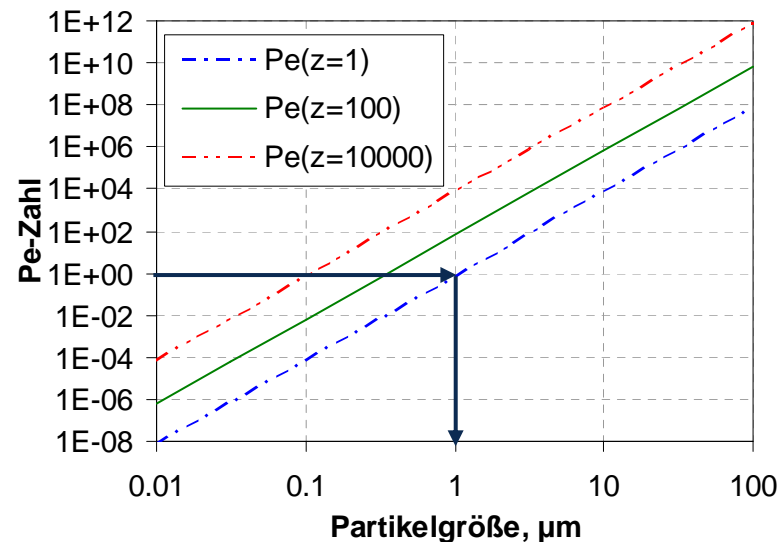
Wann muss man die Diffusion beachten?

Péclet-Zahl:

$$Pe = \frac{\text{Konvektion}}{\text{Diffusion}} = \frac{g\Delta\rho x^4}{6kT}$$

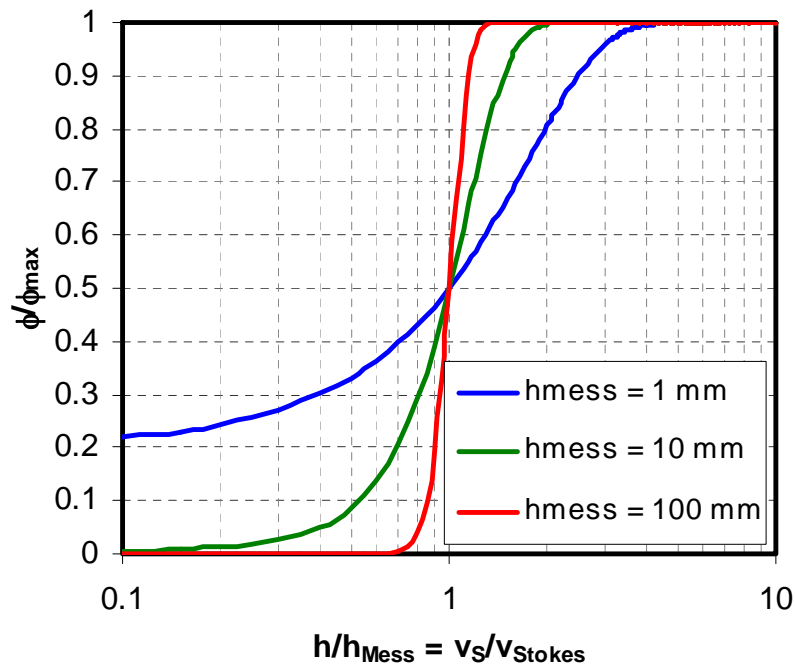
$$D = \frac{kT}{3\pi\eta x}$$

Diffusion ist wichtig
für $x \leq 1 \mu\text{m}$

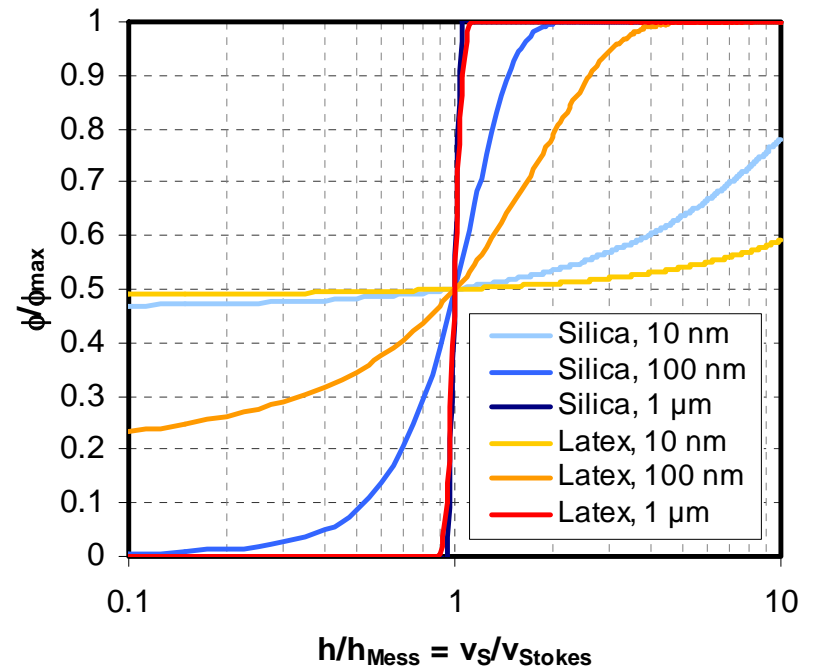


- Pe-Zahl in Abhängigkeit vom Beschleunigungsvielfachen z

Diffusionseinfluss



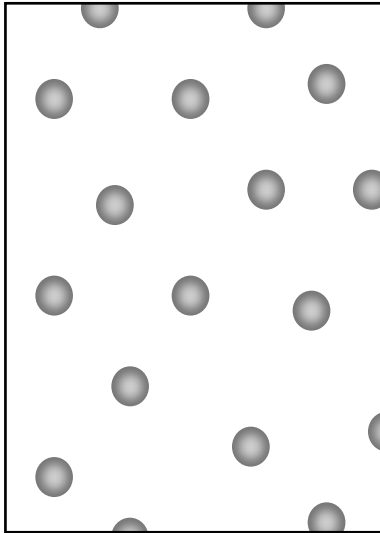
Einfluss der Messposition
(Silica, 100 nm)



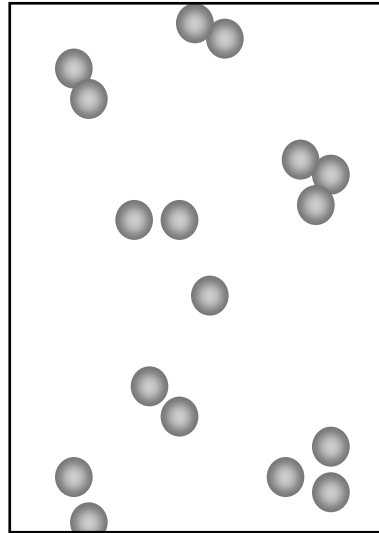
Einfluss der Größe
(Messposition 10 mm)

Suspensionsstruktur

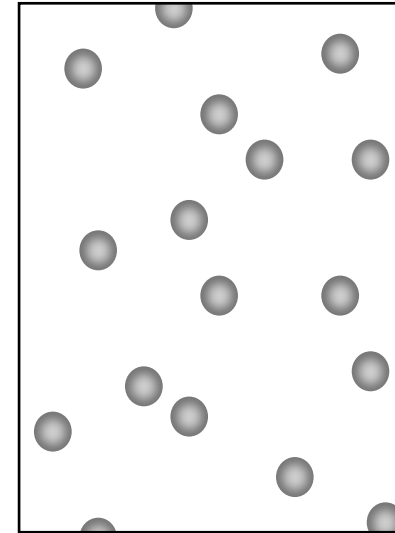
geordnet,
kristallin



geordnet,
agglomeriert



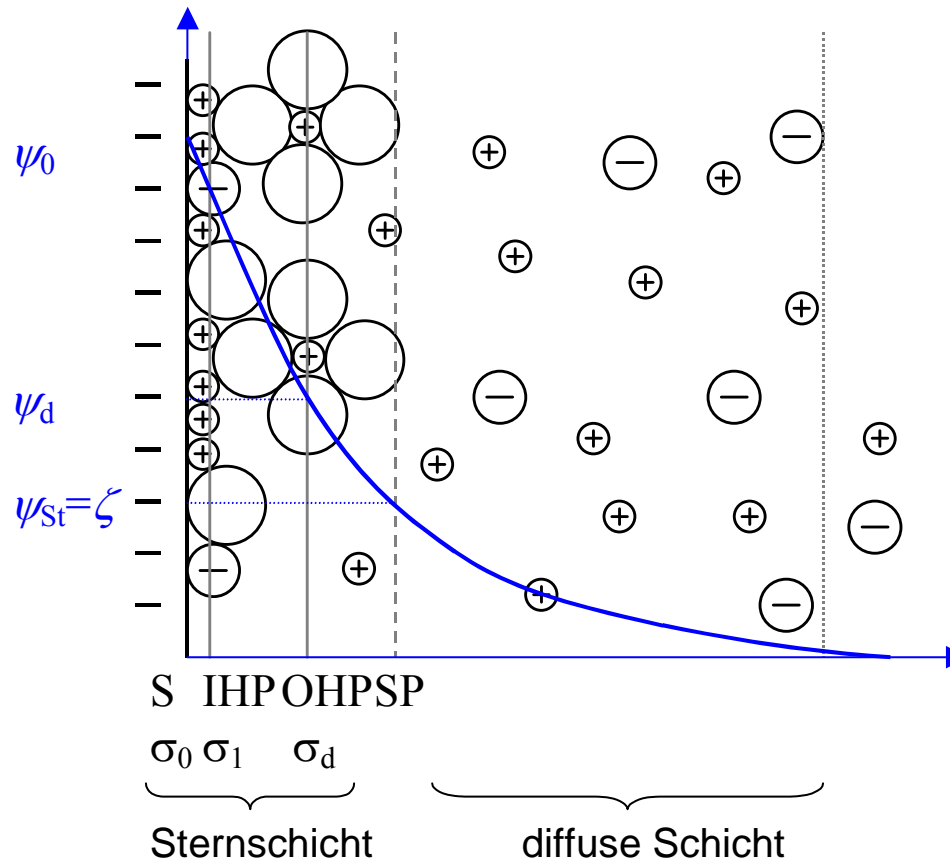
ungeordnet,
zufällig



- Diffusion wirkt einem Ordnungszustand entgegen

V. Sedimentation elektrisch geladener Partikel

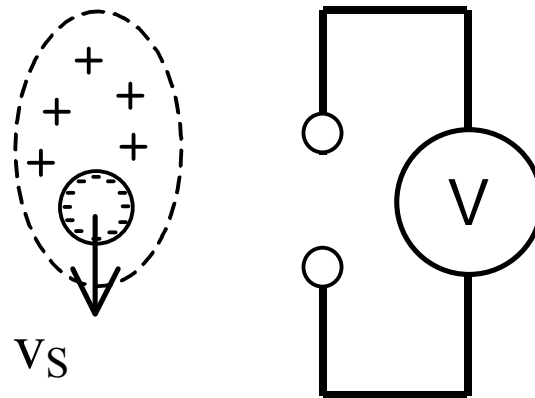
Elektrochemische Doppelschicht



Debye-Länge:

$$1/\kappa = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 RT}{2F^2 \cdot I}}$$

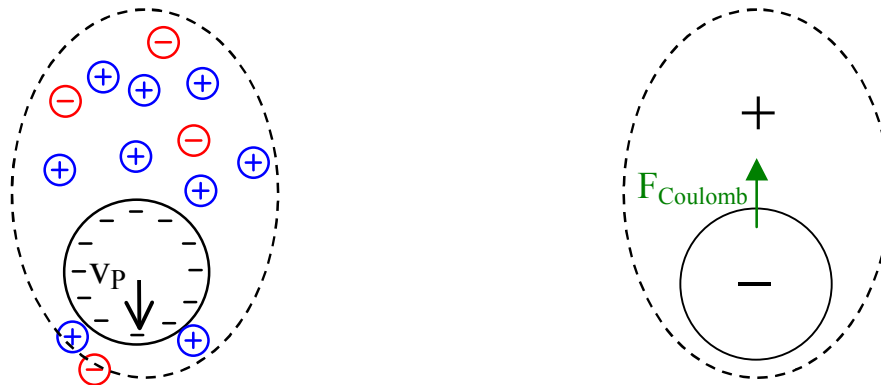
Dorn-Effekt oder Das Sedimentationspotenzial



$$\mathbf{E} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta K} \cdot \varphi \cdot \mathbf{g} \cdot (\rho_s - \rho_l)$$

Primärer Elektroviskose Effekt

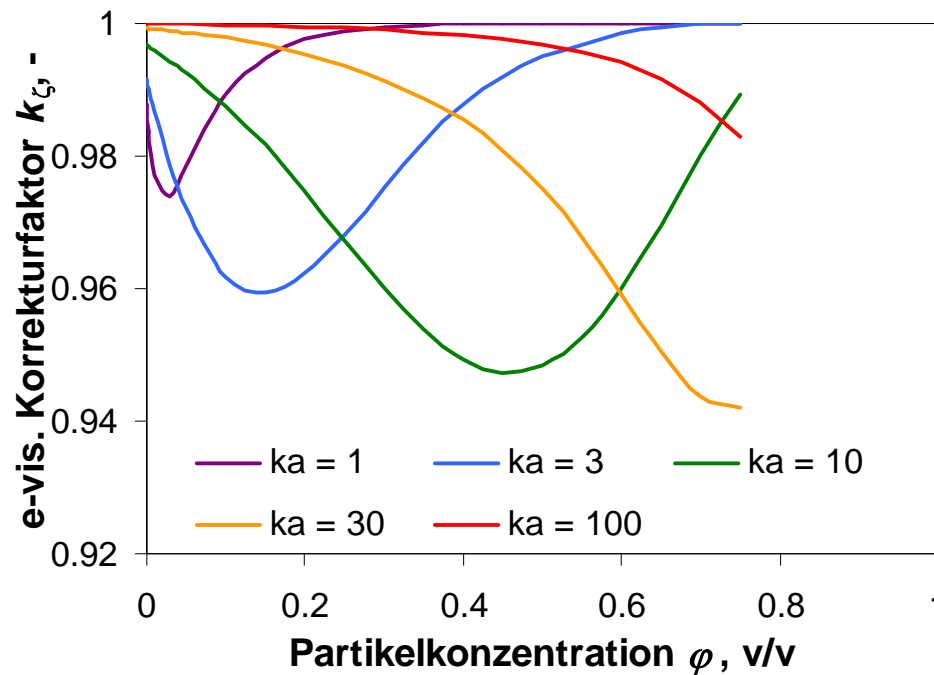
= Erhöhung des Strömungswiderstandes elektrisch geladener Partikel bzw. scheinbare Viskositätszunahme



$$k_{\zeta} = \frac{u}{u_{\zeta=0}} = \left[1 + C \cdot \left(\frac{\zeta}{\kappa a} \right)^2 \right]^{-1}$$

Elektroviskoser Effekt

(Keh & Ding. *J. Colloid Interface Sci.* 227 (2000) 540-552)

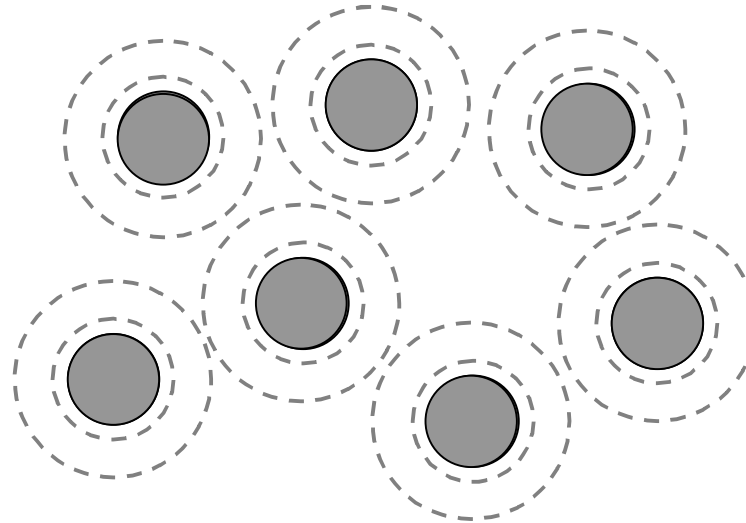


$|\zeta| = 30 \text{ mV}$

- willkürliches φ
- hydrodynam. Zellenmodell
- niedriges ζ
- beliebiges ka

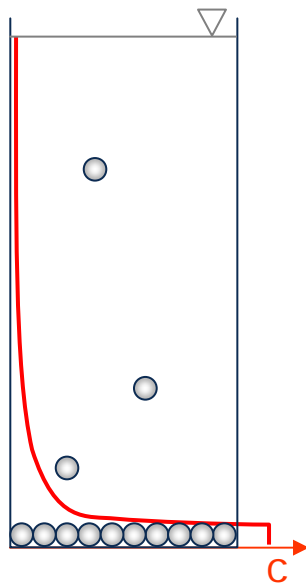
VI. Einfluss von interpartikulären Kräften

Sekundärer Elektroviskose Effekt

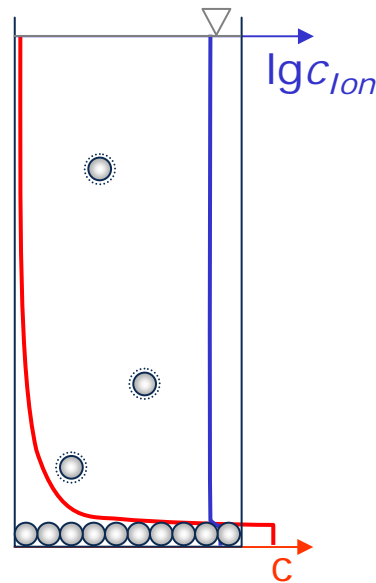


- = behinderte Partikelbewegung bei überlappenden Doppelschichten (dicke Doppelschichten, Hohe Partikelkonzentrationen)
- repulsive Doppelschicht-Wechselwirkung
- Wirkung:
 - Diffusionsbehinderung
 - Erhöhte Suspensionsviskosität

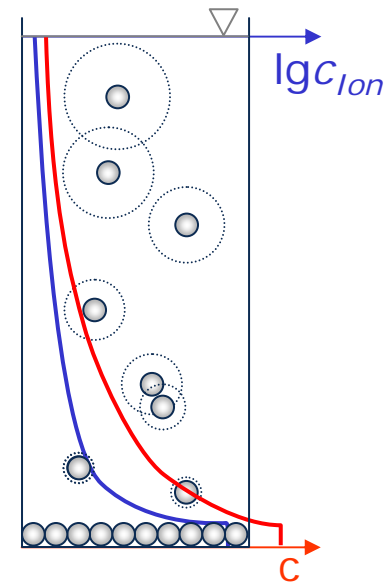
Sedimentations-Diffusions-Gleichgewicht



Hartkugel-Susp.



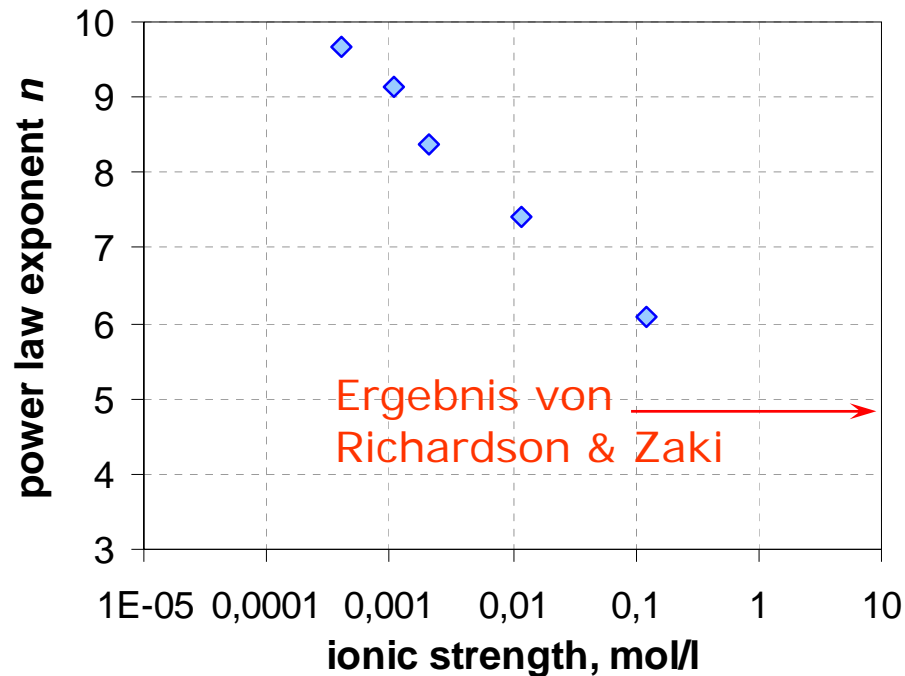
Geladene Partikel
hoher Salzgehalt



Geladene Partikel
niedriger Salzgehalt

Richardson-Zaki-Exponent

Experimente Salinas/Babick, TUD 2006



Kolloidales Siliziumdioxid 190 nm, in KNO_3 , pH 8 - 9

VII. Noch einmal: Modellbildung

Sedimentation in konzentrierten Suspensionen

- Konzentrationseffekte
 - Rückströmung verdrängter Flüssigkeit
 - Hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den Partikeln
- Hydrodynamische Wechselwirkung
 - Störungen des Strömungsfeldes klingen schwach ab
→ Beeinträchtigung durch andere Partikel & Wand
 - Abhängig von der Suspensionsstruktur
- Literatur:
 - G.K. Batchelor, J. Fluid Mech. 52 (1972) 2, 245-268
 - C.W.J. Beenakker et al., Phys. Fluids 28 (1985) 11, 3203-3206
 - B. Cichocki et al., Physica A 154 (1989) 213-232

Ansatz von Batchelor (J. Fluid. Mech. 52, 2 (1972) 245-268)

- Sedimentationsbewegung eines definierten Partikels ...
 - beeinflusst Sedimentation aller benachbarten Partikel (Rückfluss & Reibungskraft)
 - wird selbst durch benachbarte Partikel verändert
 - andere Partikel sind homogen im Raum verteilt
 - in erster Näherung gibt es nur einen unmittelbaren Nachbarn
- gefundene Korrekturterme für v_s infolge von ...
 - Rückfluss durch eigenes Volumen: $-\phi \cdot v_{s,0}$
 - Rückfluss durch mitgeführtes Fluidvolumen: $-9/2 \phi \cdot v_{s,0}$
 - Schleppkraft durch alle benachbarten Partikel: $+1/2 \phi \cdot v_{s,0}$
 - Schleppkraft durch benachbartes Partikel: $-1.55 \phi \cdot v_{s,0}$

Vergleich der Modelle

- Batchelor: $v_{S,eff} / v_{S,0} = 1 - 6.55\phi \approx (1 - \phi)^{6.55}$
- Experimentelle Daten
 - n. Richardson & Zaki: $n = 4.65$
 - n. Maude (1958) – Kugel, Stokes: $n = 4.8 \dots 5.6$
 - n. Maude (1958) – Korund: $n = 6.8 \dots 7$
 - n. Maude (1958) – Acrylic powder: $n = 6.75 \dots 9.35$
- Unterschiede:
 - Batchelor berücksichtigt nicht den hydrostatischen Druck
 - Batchelor geht von unstruturierten Systemen aus (keine Agglomeration, keine Abstoßung, Diffusion dominiert)
 - obige experimentelle Daten gelten für $x \gg 1\mu\text{m}$ (keine Diffusion!)

Abhängigkeit von der Suspensionsstruktur

- Hartkugelsysteme

- gleichverteilte Abstände
- hydrodynamische Nahfeldwechselwirkungen
- Batchelor ($\phi \rightarrow 0$):

$$\frac{v}{v_0} = 1 - 6.55 \cdot \phi$$

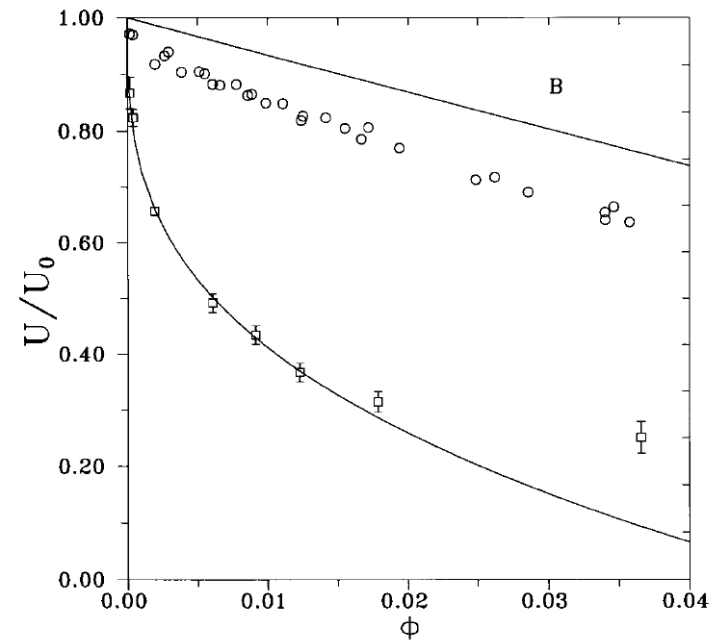
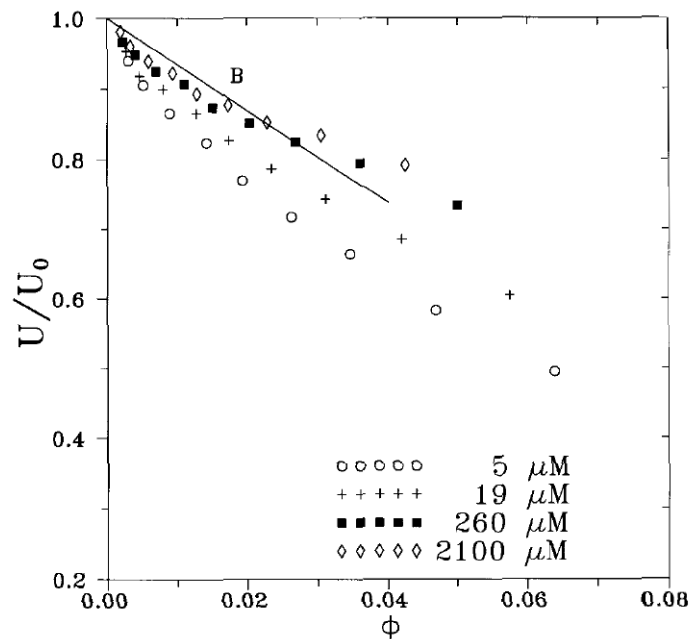
- starke, repulsive Wechselwirkungen

- geordnete Suspensionsstruktur
- geringe Partikelabstände weniger wahrscheinlich
- Zellenmodelle ($\phi \rightarrow 0$):

$$\frac{v}{v_0} = 1 - p \cdot \phi^{\frac{1}{3}}$$

Thies-Weesie et al. (1995)

(J. Colloid Interface Sci. 176 (1995) 43–54)



- Kolloidales Silica in Ethanol
- Ionenstärken: 5 μM ... 2000 μM
- Moderate Doppelschichtdicken: $\kappa a = 5 \dots 75$

VIII. Zusammenhang Sedimentation – Diffusion

Vergleich Sedimentation – Diffusion

- Sedimentation:
 - gerichtete Bewegung
 - kollektives Phänomen
 - gemessen wird mittlere Sinkgeschwindigkeit des gesamten Partikelkollektivs
- Diffusion:
 - stochastische Bewegung
 - individuelles und kollektives Phänomen
 - gemessen wird Diffusion einzelner Partikel → Selbstdiffusion
 - oder die Fluktuation lokaler Konzentrationen → Kollektivdiffusion
- beide: Hydrodynamik ist abhängig von Suspensionsstruktur!

Kollektivdiffusion und Sedimentation

- Kollektivdiffusion = mittlere Bewegung vieler Teilchen
→ ähnlich der Sedimentation
- Hydrodynamische Behinderung ist ähnlich der Sedimentation

$$\frac{v_{S,eff}}{v_{S,0}} = M_{kollektiv}(\phi) = 1 - 6.55\phi \quad \frac{D_{kollektiv}}{D_0} \sim M_{kollektiv}(\phi)$$

- osmotischer Druck erhöht sich, weil Partikelmittelpunkte sich nur im Abstand eines Partikeldurchmessers annähern

$$p_{osm} \sim \frac{kT}{1 - 2^3\phi} \quad \frac{D_{kollektiv}}{D_0} \sim \frac{M_{kollektiv}(\phi)}{1 - 8\phi} \approx 1 + 1.45\phi$$

Selbstdiffusion

- für die Bewegung der einzelnen Partikel ist der osmotische Druck irrelevant
 - ➔ die Diffusion der einzelnen Partikel wird verzögert
- aber: die hydrodynamische Behinderung des einzelnen Partikels ist kleiner die des Partikelkollektivs
 - gerichtete Bewegung vieler Partikel ➔ Rückfluss
 - zufällige Bewegung aller Partikel ➔ kein Rückfluss
- Selbstdiffusion:
$$\frac{D_{selbst}}{D_0} \sim M_{selbst}(\phi) \approx 1 - 1.83\phi$$

Einfluss der interpartikulären Kräfte

- starke, repulsive Wechselwirkungen
 - geordnete Suspensionsstruktur
 - geringe Partikelabstände weniger wahrscheinlich
 - Zellenmodelle ($\phi \rightarrow 0$):

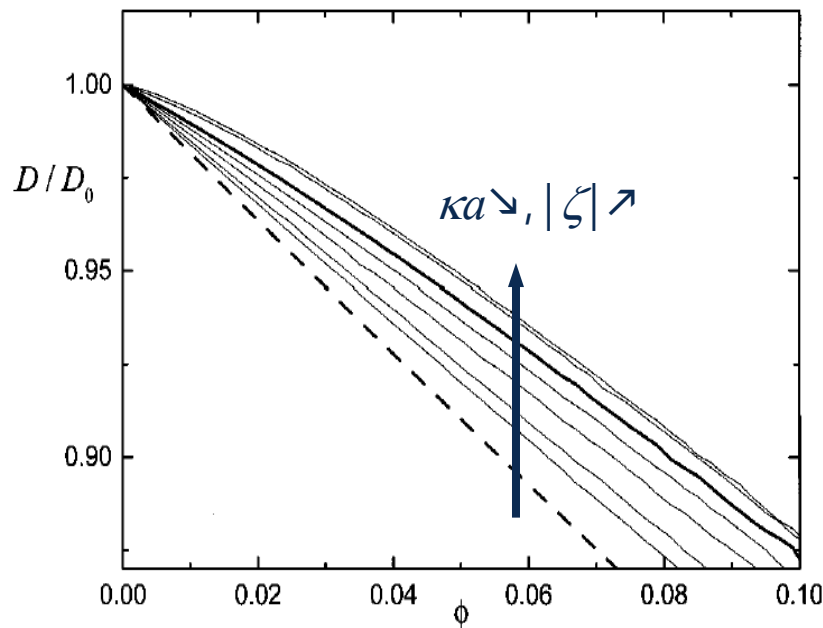
$$\frac{D_{selbst}}{D_0} = 1 - p_{diff} \cdot \phi^{\frac{4}{3}}$$

$$\frac{v_S}{v_{S,0}} = 1 - p_{sed} \cdot \phi^{\frac{1}{3}}$$

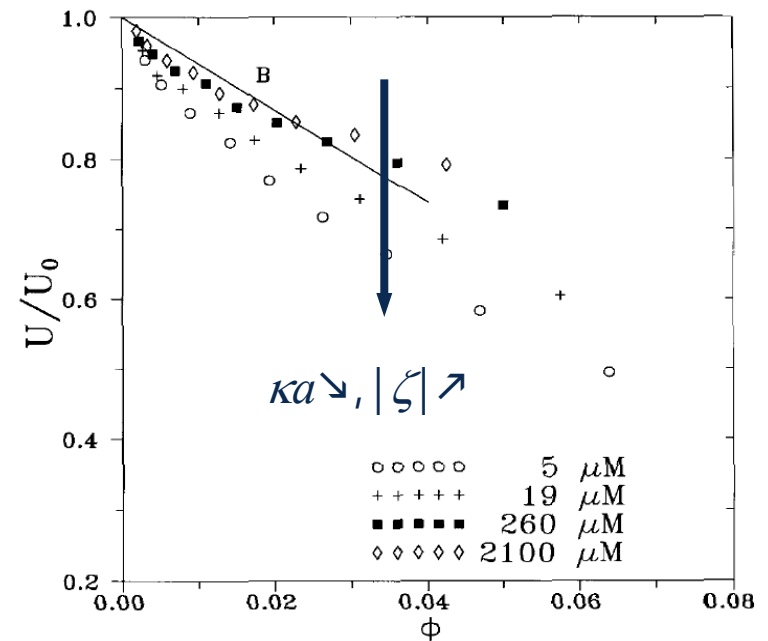
Overbeck (1999), PhysRevE60

Thies-Weesie (1995), JCIS176

Einfluss der interpartikulären Kräfte



Overbeck (1999), PhysRevE60



Thies-Weesie (1995), JCIS176

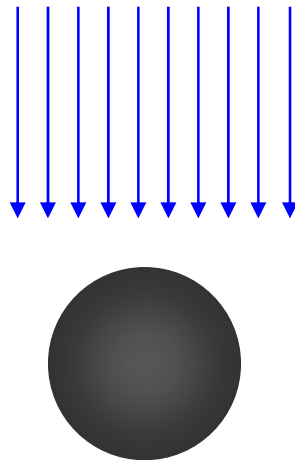
IX. Zusammenhang Sedimentation – Rheologie

Klassischer Ansatz

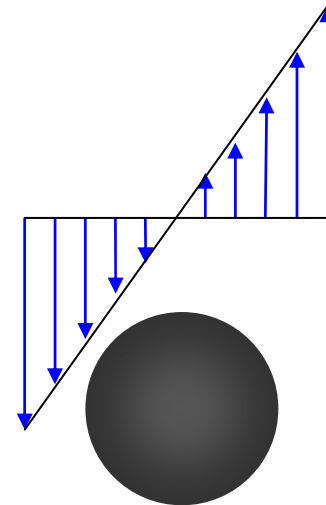
- bisher:
 - Sedimentationsbehinderung ist erklärbar als Erhöhung der Suspensionsviskosität
$$\frac{v_s}{v_{s,0}} = \frac{(1-\varphi)^2}{k_\eta(\varphi)}$$
 - Hinderungsfunktion z.B. nach Einstein
- ¿ist das zulässig?
 - Sedimentation = gerichtete, kollektive Bewegung in ruhendem Fluid
 - Viskosität, d.h. gerichtete, kollektive Bewegung im gescherten Fluid

Strömung bei Sedimentation und Scherung

Sedimentation

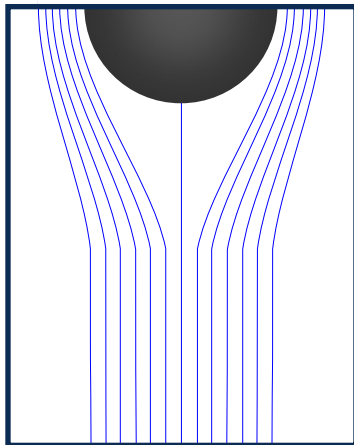


Scherströmung

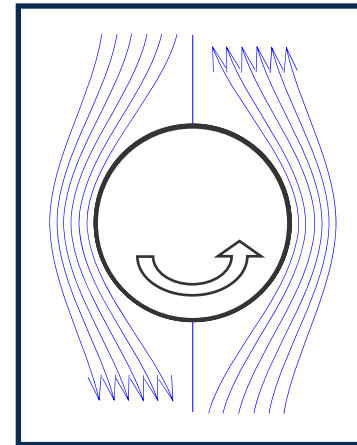


Strömung bei Sedimentation und Scherung

Sedimentation



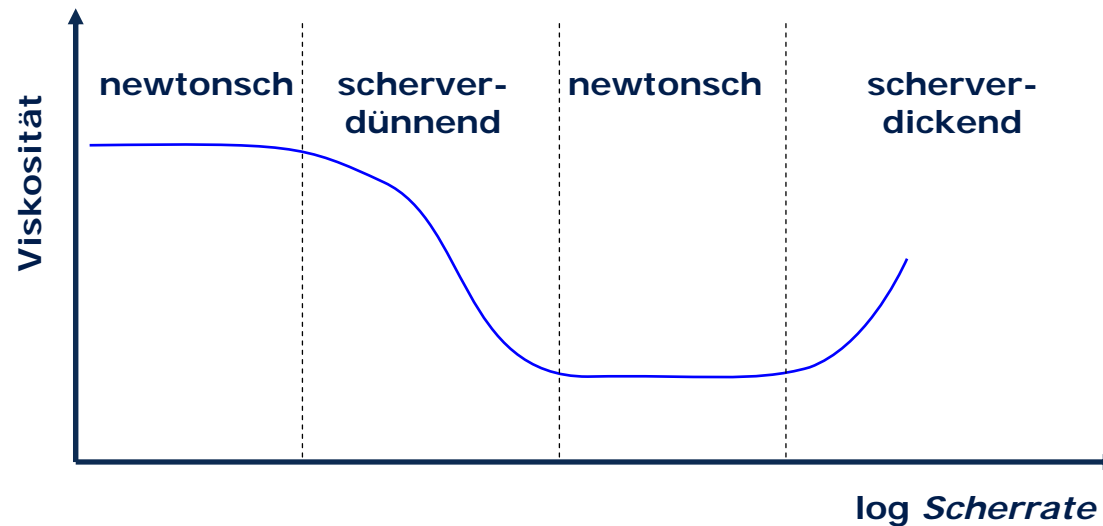
Scherströmung



Vergleich der hydrodynamischen Phänomene

- Relativbewegung zwischen Partikel und Fluid hängt ab
 - von gemittelter Bewegung aller benachbarten Partikel (gerichtet oder zufällig)
 - von Suspensionsstruktur = Abstandsverteilung zu benachbarten Partikeln
- Sedimentation & Kollektivdiffusion
 - gerichtete Bewegung → hydrodynamische Behinderung sehr ähnlich
 - Kollektivdiffusion wird beschleunigt durch Einengung des Freiraums
- Fließverhalten und Selbstdiffusion
 - mittlere Relativgeschwindigkeit verschwindet → ähnliche Hydrodynamik
 - beim Scheren werden zusätzliche Drehmomente auf Partikel übertragen

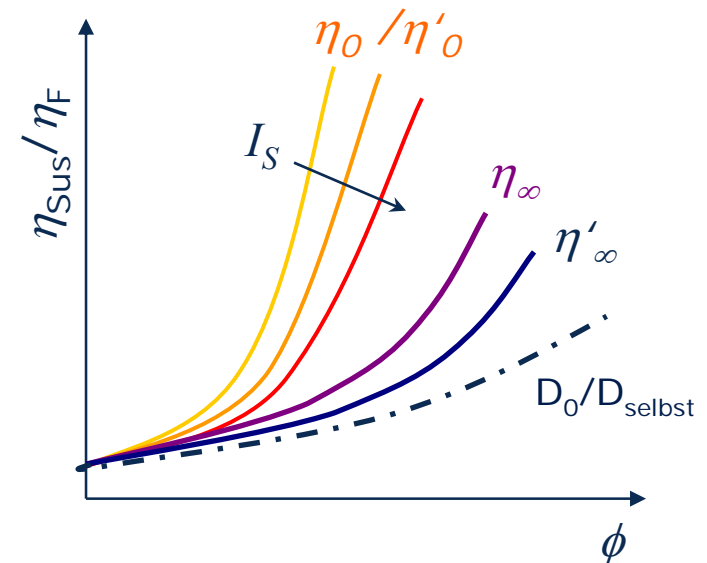
Viskosität von konzentrierten Suspensionen



Erfahrungen – Viskosität

Grenzviskositäten

- ... für stationäre Messung
 - Nullscherung $\rightarrow \eta_0$
 - hohe Scherraten $\rightarrow \eta_\infty$
- ... für oszillatorische Messung
 - niederfrequent $\rightarrow \eta'_0$
 - hochfrequent $\rightarrow \eta'_\infty$



Bergenholtz (1998)

Horn (2000)

Zusammenfassung

- Sedimentation ist im Prinzip recht simpel
 - Sedimentation kolloidaler Partikel:
 - i.d.R. im Stokes-Bereich
 - Diffusion
 - zusätzliche Sedimentationsbehinderung durch interpartikuläre Abstoßung
 - Sedimentation, Diffusion und Rheologie
 - basieren auf ähnlichen Strömungsphänomenen
 - werden von der Strukturiertheit einer Suspension bestimmt
- ➔ Sedimentation kolloidaler Partikel ist nichts für Amateure

