

MASTER

Coagulatie in geroerde vaten

studie naar aggregaatstructuur en kinetiek bij diverse elektrolytconcentraties

Moonen, R.C.J.

Award date:
1991

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

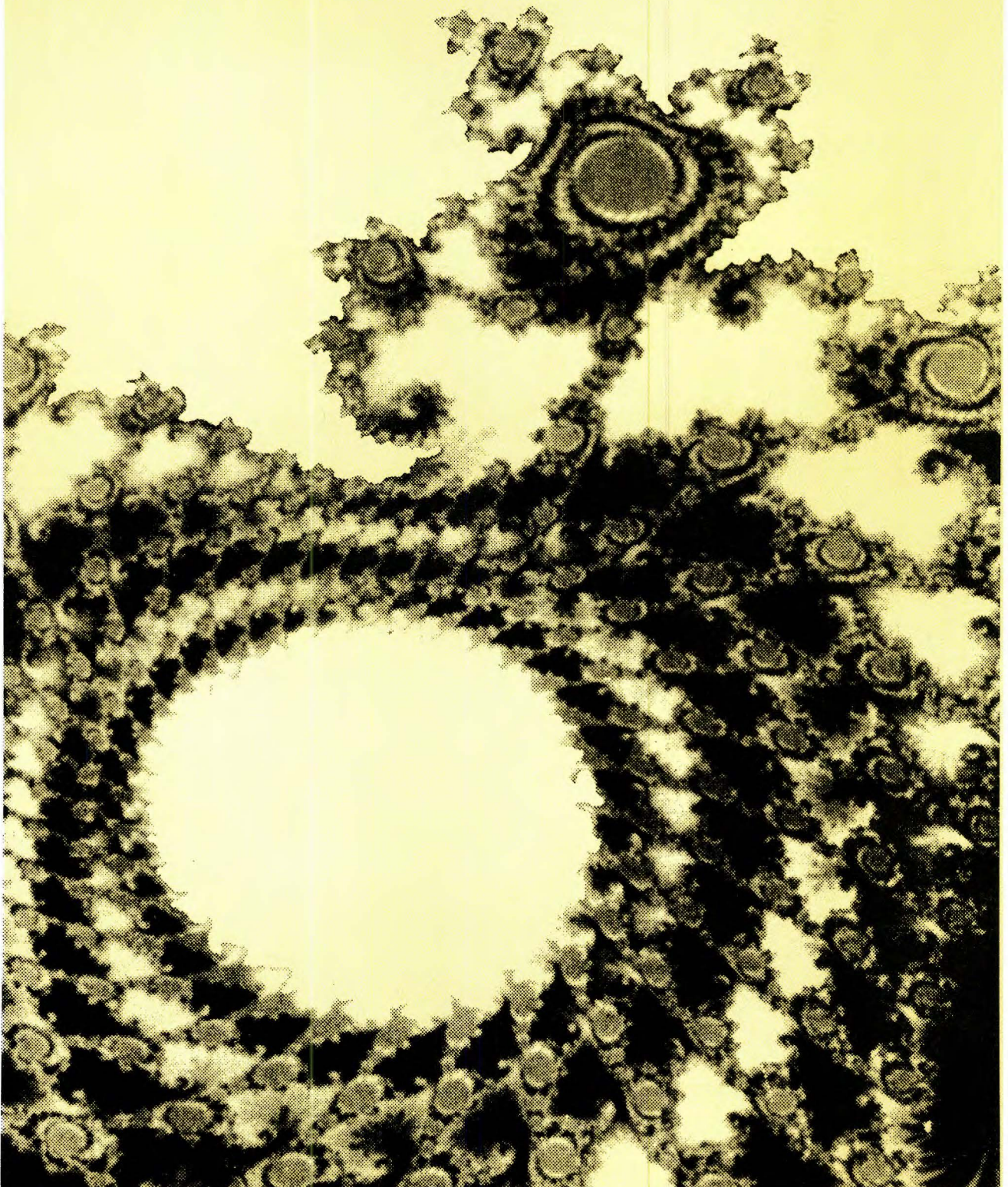
Coagulatie in geroerde vaten

Studie naar aggregaatstructuur en kinetiek
bij diverse elektrolytconcentraties

R.C.J. Moonen



Technische Universiteit Eindhoven
Faculteit der Scheikundige Technologie



Eindhoven, maart 1989

'Coagulatie in geroerde vaten'

Studie naar aggregaatstructuur en kinetiek bij
diverse elektrolytconcentraties

afstudeerverslag van R.C.J. Moonen

afstudeerhoogleraar: Prof. Dr. ir. Thoenes

afstudeercoach: Dr. A. Eshuis

periode: 1 juli 1988 t/m 5 april 1989

faculteit der Scheikundige Technologie

vakgroep Fysische Technologie

Samenvatting

Dit verslag handelt over coagulatie in geroerde vaten, in het bijzonder de invloed van elektrolytconcentratie op kinetiek en aggregaatstructuur.

Allereerst wordt ingegaan op de stabiliteit van dispersies. Vervolgens wordt de theorie van snelle shear- en turbulente-coagulatie behandeld.

Modellering van langzame coagulatie bij lage elektrolytconcentraties vindt plaats door het aanpassen van de coagulatiecoëfficiënt α_{sij} in het snelle-coagulatiemodel. In de paragraaf over aggregaatstructuur vindt de theoretische onderbouwing plaats van de ketenvorming bij lage elektrolytconcentraties. Modellering van de aggregaatstructuur kan geschieden met de klassieke groeimodellen maar ook met de moderne fraktale theorie. Tenslotte wordt de keuze van het modelsysteem toegelicht en de manieren die onderzocht zijn (worden) om het modelsysteem te verbeteren.

Voor het volgen van de coagulatie in de tijd wordt de volumegemiddelde deeltjesdiameter gebruikt die gemeten wordt met een 'Malvern Particle Sizer' type 2600.

Belangrijkste resultaten en conclusies zijn:

*) Coagulatie met NaCl als elektrolyt is vanwege de hoge coagulatiesnelheid niet te volgen zodat alle experimenten met H_2SO_4 zijn uitgevoerd. De c.c.c. voor de gebruikte latex ($a_1 = 0.55 \mu m$) heeft een waarde van 0.1 M H_2SO_4 .

*) Aangroei van deeltjes vindt plaats via een 'Steady State'-achtige kinetiek; Deeltjes die tussen begin en eindgrootte in liggen hebben een relatief hoge botsingskans en zijn in lage concentraties aanwezig. Oorzaak voor deze hoge botsingskans moet gezocht worden in de structuur van deze deeltjes: ijle structuren die een groot interceptiegebied hebben en minder hydrodynamische interactie bezitten.

*) De aggregaatstructuur bij lage elektrolytconcentraties is anders dan de structuur van aggregaten gevormd bij hoge elektrolytconcentraties.

In de beginfase van langzame coagulatie treedt ketenvorming op. Deze ketenvorming is aangetoond met behulp van SEM-foto's.

In hoeverre deze ketenvorming van invloed is op de waarde van de fraktale dimensie is nog onduidelijk daar de Malvern beperkingen heeft als het gaat om het meten van niet bolvormige deeltjes.

Inhoudsopgave

Inhoudsopgave	3
1. Theorie	4
1.1 Doel	4
1.2 Algemene inleiding	5
1.3 Stabiliteit van suspensies	6
1.4 De coagulatiekinetiek	9
1.4.1 Theorie snelle coagulatie	9
1.4.2 Coagulatie in een turbulent stromingsveld	15
1.4.3 Het zonemodel voor coagulatie	16
1.4.4 Theorie langzame coagulatie	18
1.5 De aggregaatstructuur	19
1.6 De meetmethode: lichtverstrooiing	23
1.7 Het colloïdale modelsysteem	26
1.7.1 Keuze van het modelsysteem	26
1.7.2 Bereiding van monodiperse polystyreenbolletjes met behulp van emulsiepolymerisatie zonder emulsiefier	29
2. Uitvoering van de coagulatie-experimenten	31
3. Resultaten	33
3.1 De polystyreenlatex	33
3.2 Resultaten coagulatie-experimenten	34
4. Diskussie en conclusies	42
5. Aanbevelingen voor verder onderzoek	48
Literatuur	49
Bijlagen	52
Symbolenlijst	

Hoofdstuk 1

1.1 Doel

In de vakgroep fysische technologie wordt onderzoek gedaan op het gebied van coagulatie om meer inzicht te verkrijgen in de diverse aggregatieprocessen welke plaatsvinden tijdens/na reacties waarbij vaste stoffen ontstaan. Bij andere aggregatieprocessen kan naast coagulatie gedacht worden aan flocculatie, precipitatie en kristallisatie.

Mijn aandeel in dit project is het onderzoek van de coagulatiekinetiek bij diverse elektrolytconcentraties, met name concentraties kleiner dan de kritische coagulatie concentratie (zie § 1.3).

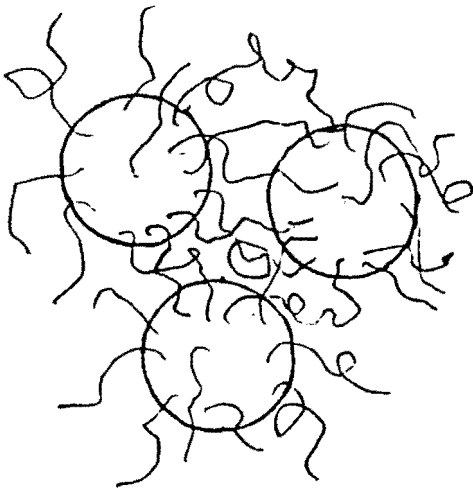
Naast de kinetiek is ook de structuur bestudeerd van de aggregaten die onder deze condities gevormd worden. Waarschijnlijk is de elektrolytconcentratie een belangrijke parameter waarmee de aggregaatstructuur gestuurd kan worden. Voor bijvoorbeeld een katalysatordrager is een poreuze structuur gewenst waardoor de deeltjes een groot specifiek oppervlak krijgen. Wil men echter deeltjes maken die na afloop nog gedroogd moeten worden dan is een grote porositeit juist nadelig omdat hieruit het oplosmiddel veel moeilijker te verdampen is.

Coagulatie wordt bestudeerd in een geroerd vat omdat dit een veel voorkomend apparaat in de procesindustrie is. Bovendien is er over aggregatieprocessen in geroerde vaten weinig bekend vanwege de complexe anisotrope stroming in een geroerd vat.

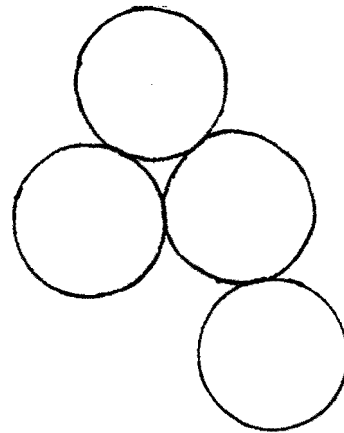
1.2 Algemene inleiding

Coagulatie is een aggregatieproces dat zijn toepassingen vindt in o.a. het opwerken van polymeer latexes en het uitvlokken van colloïdale deeltjes in afvalwater.

Vaak wordt coagulatie verwisseld met flocculatie, een ander aggregatie proces dat echter op een ander principe berust. Bij flocculatie vindt de aggregatie plaats door het toevoegen van een polymeer waardoor brugvorming tussen de deeltjes optreedt. Coagulatie vindt echter plaats door het zogenaamde indrukken van de elektrische dubbellaag die rond een geladen deeltje aanwezig is door het toevoegen van elektrolyt (zie § 1.3). Hierdoor zullen de deeltjes bij het naderen van elkaar aggregeren.



flocculatie



coagulatie

figuur 1.1 Verschil flocculatie-coagulatie

1.3 Stabiliteit van suspensies

Een suspensie is een dispersie van vaste deeltjes van $\pm 0.1 \mu\text{m}$ tot $\pm 1 \text{mm}$ in een vloeibare fase. De deeltjes in een elektrostatisch gestabiliseerde suspensie aggregeren niet dankzij een elektrische oppervlaktelading waardoor repulsieve krachten tussen de deeltjes groter zijn dan de attractie (London-van der Waals) krachten. Door toevoegen van een elektrolyt zal de repulsie zich minder ver gaan uitstrekken en kunnen de deeltjes elkaar dichter naderen. De attractie krachten zijn echter onafhankelijk van de elektrolytconcentratie, en werken in vergelijking tot de repulsie krachten op relatief korte afstanden.

Voor de attractie-energie tussen twee geladen bolvormige colloïdale deeltjes geldt [1]:

$$V_{\text{attr}} = - \frac{A_{1(2)}}{6} \left[\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2-4}{s^2} \right] \quad (1.1)$$

$A_{1(2)} = A_{2(1)}$ = Hamakerconstante tussen twee bolvormige deeltjes

$s = \frac{r}{a_1}$ = dimensieloze afstand tussen de twee bolmiddenpunten

Voor de repulsie-energie tussen twee geladen bolvormige colloïdale deeltjes geldt [1]:

$$V_{\text{rep}} = \frac{64\pi CkT a_1}{\kappa^2} \gamma^2 e^{-\kappa H} \quad (1.2a)$$

$$\text{waarin } \gamma = \frac{e^{\frac{ze\psi_0}{2kT}} - 1}{e^{\frac{ze\psi_0}{2kT}} + 1} \quad (1.2b)$$

$$\kappa = \left[\frac{8\pi e^2 C z^2}{\epsilon kT} \right]^{1/2} \quad (1.2c)$$

C = elektrolytconcentratie

a_1 = straal van de primaire deeltjes

$H = r - 2a_1$

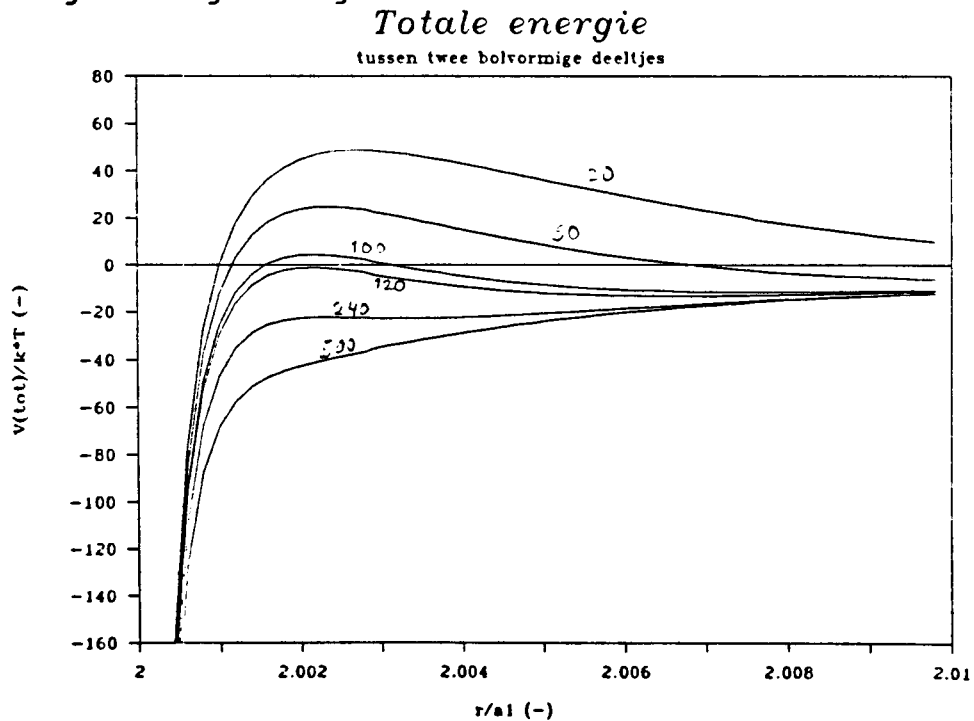
ψ_0 = oppervlakte-potentiaal

De totale potentiële energie tussen twee geladen bolvormige colloïdale deeltjes is de som van attractie- en repulsie-energie:

$$V(s)_{\text{tot}} = V(s)_{\text{attr}} + V(s)_{\text{rep}} \quad (1.3)$$

De grafiek van deze functie is voor diverse elektrolytconcentraties weergegeven in fig. 1.2.

Bij relatief lage elektrolytconcentraties ligt het maximum van deze potentiaalfunctie hoger dan $V_{\text{tot}} = 0$. Hierdoor zal de kinetische energie niet voor alle deeltjes groter zijn dan de resterende potentiële energie waardoor ze elkaar niet voldoende dicht kunnen naderen om te coaguleren. Dit wordt langzame coagulatie genoemd.



figuur 1.2 Potentiaalverloop tussen twee bolvormige colloïdale deeltjes.

Bij relatief hoge elektrolytconcentraties verdwijnt de repulsie-energie in die mate dat het maximum van de potentiaalfunctie lager dan $V_{\text{tot}} = 0$ komt te liggen. Alle deeltjes zullen bij botsing verkleven. Dit wordt snelle coagulatie genoemd. De coagulatesnelheid is nu alleen maar afhankelijk van

de ontmoetingskans tussen twee deeltjes.

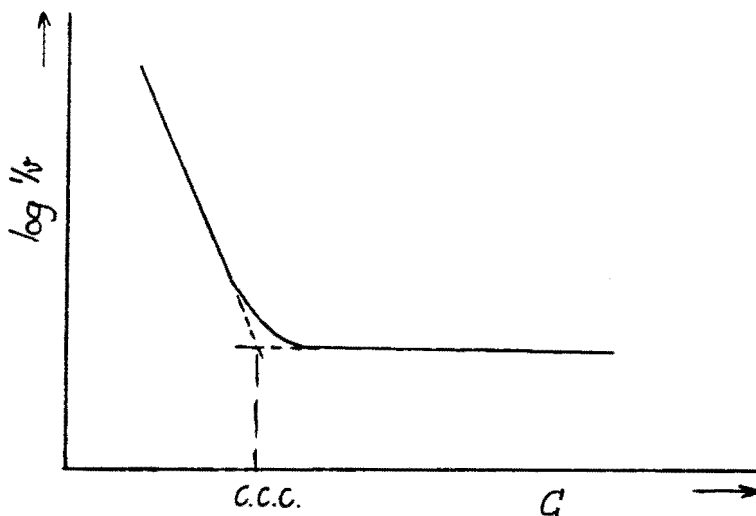
De elektrolytconcentratie waarbij de waarde van het maximum in de potentiaalfunctie gelijk is aan $V_{\text{tot}} = 0$, wordt de kritische coagulatieconcentratie genoemd (voortaan afgekort met c.c.c.: critical coagulation concentration). Beneden de c.c.c. vindt langzame, boven de c.c.c. vindt snelle coagulatie plaats.

Uit vergelijking (1.1) zou volgen dat de attractie energie bij een gegeven waarde van s onafhankelijk zou zijn van de deeltjesgrootte. In werkelijkheid is dit niet zo. De Hamaker'constante' neemt af met toenemende afstand. Dit komt omdat de attractie, waar de Hamakerconstante deel van uit maakt, in laatste instantie teruggaat op de interactie tussen atomen.

Een atoom kan worden opgevat als een in de tijd snel variërend dipool. Het opgewekte veld polariseert een ander atoom waarin ook een dipool wordt opgewekt. Wordt de afstand tussen atomen echter groot dan werkt de onderlinge afstemming van de dipolen niet meer goed. Het elektrische veld heeft namelijk een bepaalde tijd nodig om zich voort te planten. Men spreekt dan van 'geretardeerde' London-van der Waals krachten [2].

Experimenteel wordt de c.c.c. bepaald door de reciproke van de coagulatesnelheid logaritmisch uit te zetten tegen de elektrolytconcentratie (fig.1.3).

De coagulatesnelheid kan worden gemeten bijvoorbeeld door het meten van de lichtextinctie als functie van de tijd bij diverse elektrolytconcentraties. In de praktijk komt het er op neer dat de c.c.c. omgekeerd evenredig is met de zesde macht van de lading van het tegenion.



figuur 1.3 Experimentele bepaling van de c.c.c.

1.4 De coagulatiekinetiek

1.4.1 Theorie snelle coagulatiekinetiek

Coagulatie kan alleen plaats vinden indien er snelheidsverschillen (grootte, richting) tussen de deeltjes heersen.

Deze kunnen op twee manieren tot stand komen:

1. Onder invloed van de Brownse beweging.

Deze vorm van coagulatie wordt perikinetische coagulatie genoemd.

2. Onder invloed van een stroming.

Deze vorm wordt orthokinetische coagulatie genoemd.

In dit verslag wordt met coagulatie de orthokinetische vorm bedoeld, tenzij anders vermeld.

In het geval van relatief grote deeltjes en niet te hoge temperaturen is het effect van perikinetische coagulatie tijdens orthokinetische coagulatie verwaarloosbaar klein. Dit kan worden geïllustreerd aan de hand van de volgende getallen voor brownse beweging:

d [μm]	tijd waarin het deeltje zijn eigen diameter aflegt [s]
10	1000
1	1
0.1	0.001

Smoluchowski leidde in het geval van een binaire botsing tussen deeltjes van grootte i en j voor de botsingsfrequentie bij orthokinetische coagulatie af [3]:

$$J_{ij}^0 = (4/3) \dot{\gamma} R_{ij}^3 n_i n_j \quad (1.4)$$

Het model van de coagulatiekinetiek heeft een vergelijkbare vorm als het model van de reaktiekinetiek.

Uit vgl. (1.4) volgt voor de populatiebalans van deeltjes van grootte k :

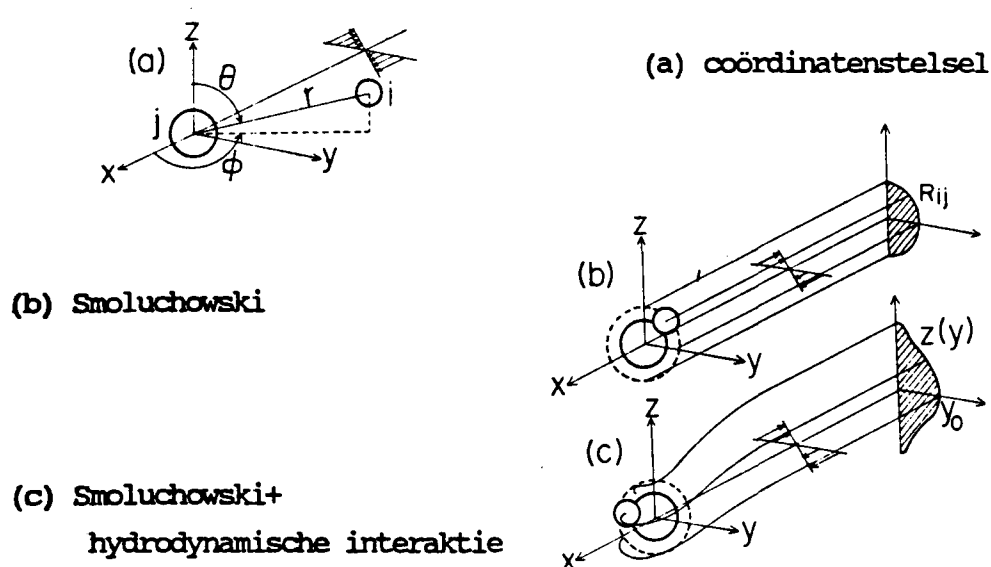
$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{2}{3} \sum_{\substack{l=1 \\ l+j=k}}^{l=k-1} \dot{\gamma} R_{lj}^3 n_l n_j - \frac{4}{3} \sum_{l=1}^{\infty} \dot{\gamma} R_{lk}^3 n_l n_k \quad (1.5)$$

($k=1, 2, \dots, \infty$)

De eerste term aan de rechterzijde van vergelijking (1.5) beschrijft de opbouw van deeltjes met grootte i en j tot deeltjes van grootte k . De tweede term beschrijft de aggregatie van deeltjes met grootte k met alle andere deeltjes tot grotere aggregaten.

In het model van Smoluchowski zijn echter diverse aannamen gemaakt:

1. Er heersen geen colloïdale krachten tussen de deeltjes onderling.
2. Tijdens de botsing ondervindt het ene aggregaat geen invloed van de stroming rond het andere aggregaat. Aggregaten zullen via rechte banen met elkaar botsen (fig.1.4b).
3. Er wordt geen rekening gehouden met stroming door poreuze aggregaten.
4. De primaire deeltjes zijn monodispers.
5. Door het geringe dichtheidsverschil tussen de continue en de disperse fase zal de invloed van sedimentatie gering zijn.
6. Het effect van brownse coagulatie is verwaarloosbaar klein. Deze aanname is alleen gerechtvaardigd indien de primaire deeltjes voldoende groot zijn.



figuur 1.4 Botsingsbanen volgens de twee theoriën

Door het kiezen van het juiste modelsysteem zijn de aannamen 4 tot en met 6 gerechtvaardigd, het effect van aanname 3 is moeilijk af te schatten. Aannamen 1 en 2 leiden echter tot grote fouten vooral wanneer het de botsing van kleine deeltjes in een visceus fluïdum betreft.

Ter correctie van de aannamen 1 en 2 is het volgende af te leiden [4].

De relatieve snelheid van twee deeltjes wordt beschouwd als superpositie van drie effecten:

$$V = V_F + V_B + V_S \quad (1.6)$$

waarin V : relatieve snelheid

index F : beweging ten gevolge van Hamaker attractiekrachten

B : Brownse beweging

S : beweging ten gevolge van shear-flow

Brownse coagaltie wordt verwaarloosd, omdat de deeltjes voldoende groot zijn: $V_B = 0$.

V_F is gerelateerd aan de Hamaker attractie krachten F_{Aij} (geen repulsie; snelle coagulatie), die beschreven zijn in § 1.3:

$$V_F = C F_{Aij} / 6\pi\mu a_{ij} \quad (1.7)$$

waarin C : correctie voor de wet van Stokes

(meesleepkracht op een bol; appendix 1)

F_{Aij} = London-v.d. Waals kracht

Voor de relatieve beweging van twee bolvormige lichamen in een shear-veld gebruikt Higashitani [4] een vergelijking zoals die is afgeleid door Batchelor en Green [5].

Substitutie van de vergelijkingen voor V_S en V_F in vergelijking (1.6) resulteert in de volgende dimensieloze differentiaalvergelijking voor V.

Vektor V is geschreven in bolcoördinaten:

$$\frac{ds}{dt^*} = s(1-A) \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi + \frac{Cf}{N_S} \quad (1.8a)$$

$$\frac{d\theta}{dt^*} = (1-B) \sin\theta \cos\theta \sin\phi \cos\phi \quad (1.8b)$$

$$\frac{d\phi}{dt^*} = -\sin^2\phi - \frac{1}{2} B (\cos^2\phi - \sin^2\phi) \quad (1.8c)$$

waarin $N_S = 6\pi\mu a_{ij}^3 \dot{\gamma} / A_{1(2)}$

$t^* = \dot{\gamma} t$

$$f_A = -(dV_{Aij}/ds)/A_{1(2)}$$

s, θ , ϕ beschrijven het bolcoördinatenstelsel (fig.1.4a)

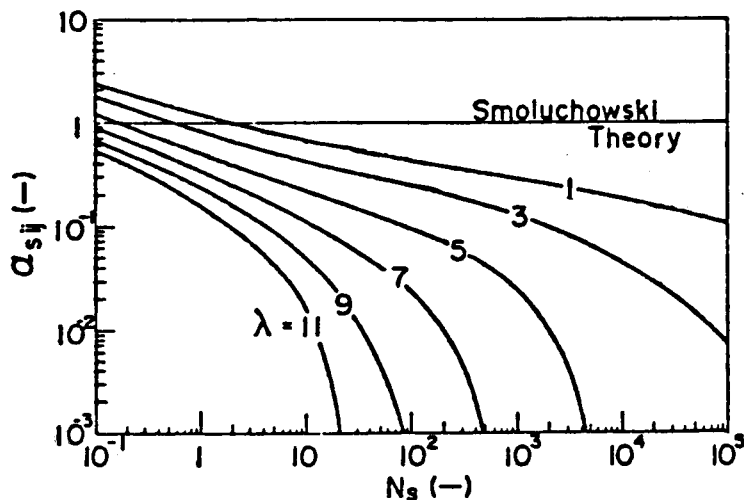
A, B en C zijn dimensieloze scalaire functies die alleen afhankelijk zijn van de dimensiloze afstand s (= r/a_{ij}) en λ (=a_i/a_j). Voor een gedetailleerde uitwerking wordt verwezen naar bijlage 1. Voor de aanpassing van de coagulatie snelheid aan de interactie effecten, wordt de uiterste deeltjesbaan berekend waarbij alle deeltjes nog zullen verkleven. Deze uiterste deeltjesbaan is gedefinieerd als die baan die eindigt op $\phi = 0$ (fig.1.4a). De interceptie gebieden geven aan waarbinnen andere deeltjes met het centrale deeltje zullen coaguleren. Interceptiegebieden zijn de gearceerde oppervlakten in fig.1.4b en 1.4c.

$$J_{ij} = 4 n_i n_j \int_0^{y_0} y z(y) dy \quad (1.9)$$

waarin y, z(y) het interceptiegebied beschrijven

Vanuit de interceptiegebieden worden voor deeltjes i en j de effectieve botsingsfrequentie J_{ij} berekend met behulp van vergelijking (1.9). Voor de coagulatiecoëfficiënt α_{sij} geldt:

$$\alpha_{sij} = \frac{J_{ij}}{J_{ij}^0} \quad (1.10)$$



figuur 1.5 Invloed van γ en λ op α_{sij} .

Deze coëfficiënt is sterk afhankelijk van $\dot{\gamma}$ en λ . Dit is geïllustreerd aan de hand van fig.1.5 waar α_{sij} voor diverse waarden van λ als functie van N_S ($=6\pi\mu\dot{\gamma}/A$) is uitgezet.

Het model wordt nauwkeuriger indien geretardeerde attractie krachten worden meegenomen.

Na substitutie van α_{sij} en transformatie naar een dimensieloze vorm ziet de differentiaalvergelijking er als volgt uit:

$$\frac{dn_k^*}{dt^*} = \frac{16}{3} \sum_{\substack{i=1 \\ i+j=k}}^{i=k-1} \alpha_{sij} \left(\frac{R_{ij}}{2a_1}\right)^3 n_i^* n_j^* - \frac{32}{3} \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_{sik} \left(\frac{R_{ik}}{2a_1}\right)^3 n_i^* n_k^* \quad (1.11)$$

waarin $n_i^* = n_i / N_0$

N_0 : aantalconcentratie op $t=0$

t^* : dimensiloze tijd = $\dot{\gamma} a_1^3 N_0 t$

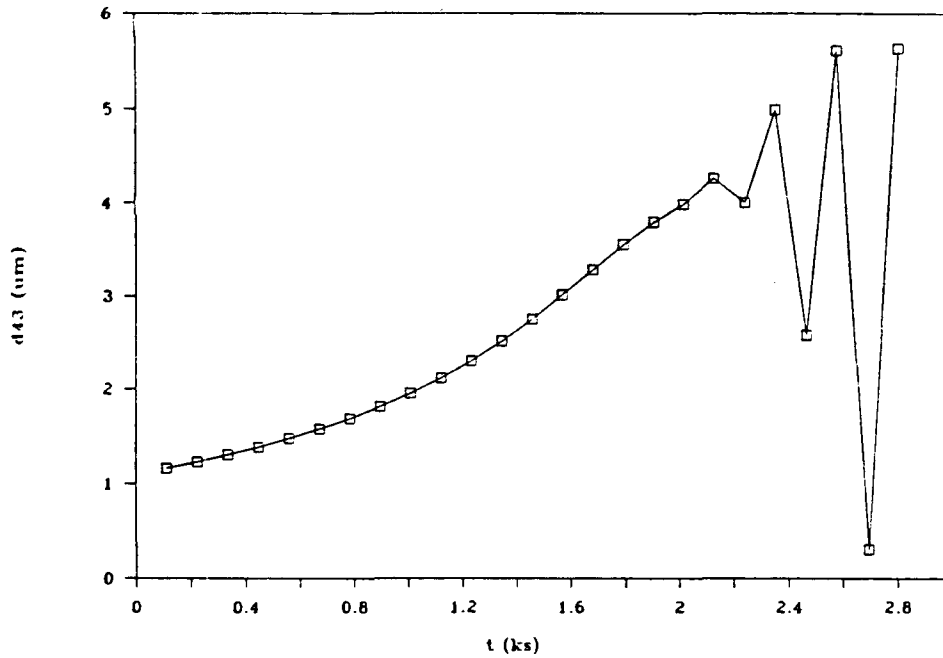
Het stelsel (1.11) bestaat uit stijve differentiaalvergelijkingen. Stijve differentiaalvergelijkingen vormen een categorie van differentiaalvergelijkingen waarbij de oplossing nagenoeg onafhankelijk is van de beginvoorwaarden met uitzondering van een zeer klein interval aan het begin (inschakelverschijnsel). Twee tijdschalen spelen bij deze vergelijkingen een rol. De ene tijdschaal wordt bepaald door de eigenlijke functie, de andere door het inschakelverschijnsel. Voor het oplossen van dergelijke differentiaalvergelijkingen zijn in de aanlooffase zeer kleine stappen nodig. Het stelsel bij een relatief grote stapgrootte instabiel zoals figuur 1.6 is illustreerd. Dit is op te lossen door het transformatie naar de logaritmische vorm:

$$\frac{dz_k}{ds^*} = \frac{16}{3} \exp(s^*/z_k) \left(\frac{1}{2a_1}\right)^3 \left[\sum_{\substack{i=1 \\ i+j=k}}^{i=k-1} \alpha_{sij} R_{ij}^3 \exp(z_i + z_j) - 2 \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_{sik} R_{ik}^3 \exp(z_i + z_k) \right] \quad (1.12)$$

waarin $z_k = \ln(n_k^*)$

$s^* = \ln(t^*)$

In deze vorm is het stelsel stabiel en snel oplosbaar met behulp van een Runge-Kutta methode. Nadeel is echter dat de startwaarden $n_1^* = 1, n_k^* = 0$ ($k=2..∞$) voor $t=0$ niet meer gebruikt mogen worden. Dit is op te lossen door voor de startwaarden van n_k^* niet 0 maar een waarde net iets groter dan 0 te nemen, bijvoorbeeld 10^{-10} .



figuur 1.6 Voorbeeld van de instabiliteit van vergelijking (1.11)

1.4.2 Coagulatie in een turbulent stromingsveld

Naast de orthokinetische coagulatie in een shear-stromingsveld is coagulatie in een turbulente stroming ook mogelijk. Vooral in een geroerd vat zal op de meeste plaatsen turbulente stroming heersen.

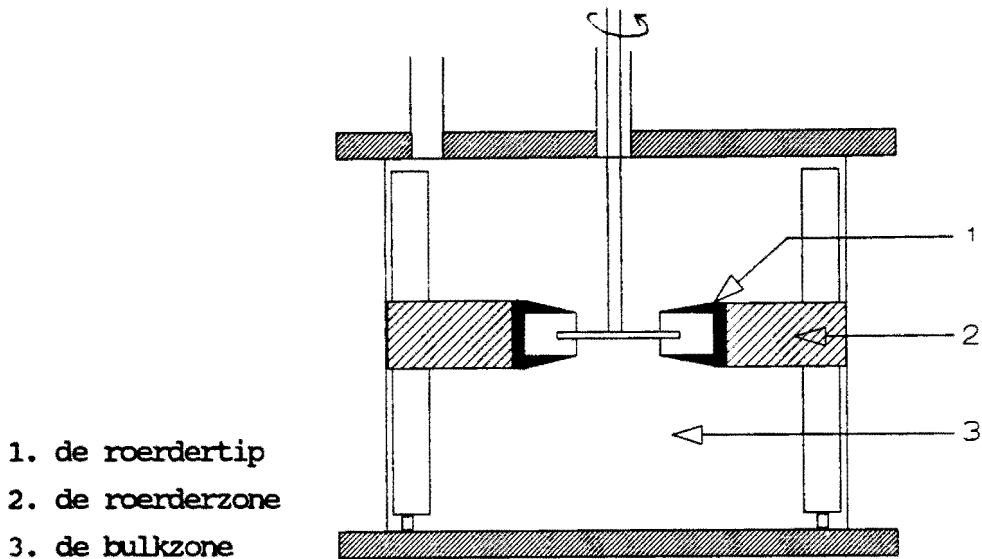
De in § 1.4.1 gegeven beschouwing geldt in principe alleen voor coagulatie in een shear-stromingsveld maar is uit te breiden voor coagulatie in een turbulent-stromingsveld. Camp en Stein [6] modificeerden hiertoe de coagulatiecoëfficiënt voor shear-coagultie, α_{sij} , tot een coagulatiecoëfficiënt voor turbulente-coagulatie, α_{tij} .

α_{tij} Kan volgens Higashitani [7] bij goede benadering gelijk worden gesteld aan α_{sij} voor 1-1 botsingen: de α_{s11} . $\dot{\gamma}$ is voor turbulente stroming gerelateerd aan de gemiddelde energiedissipatie per massa-eenheid ϵ [8]:

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{2}{15} \frac{\epsilon}{\nu} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

1.4.3 Het zonemodel voor coagulatie

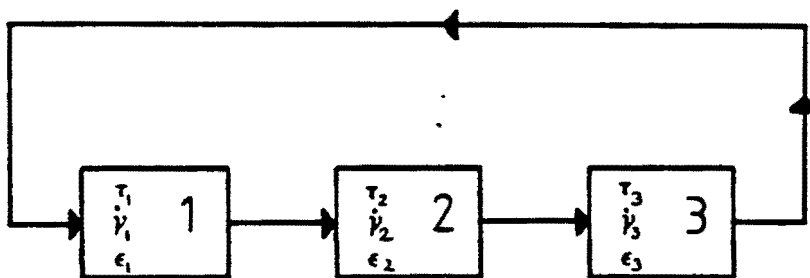
De theorie in § 1.4.1 mag alleen gebruikt worden in het geval van een konstante energiedissipatie per massa-eenheid (ϵ). In een geroerd vat is de stroming echter zeer anisotroop. Er heersen verschillen in de energiedissipatie per massa-eenheid van een faktor honderd. Grofweg zijn er in een geroerd vat drie gebieden te onderscheiden waartussen de waarde in energiedissipatie een faktor 10 verschillen (fig.1.7).



1. de roerdertip
2. de roerderzone
3. de bulkzone

figuur 1.7 Zonemodel voor coagulatie in een geroerd vat

Het verschil in energiedissipatie heeft echter niet alleen invloed op de coagulatiekinetiek, maar ook op de afbraak van aggregaten. Afbraak van vooral de grotere aggregaten vindt met name plaats aan de roerdertip en in mindere mate in de roerderzone omdat hier hogere afschuifspanningen heersen dan in de bulkzone. Aangroei tot grotere aggregaten zal met name plaatsvinden in de bulkzone.



figuur 1.8 Schematische voorstelling 3-compartmentmodel

Het zonemodel kan beschouwd worden als drie aparte coagulatiereaktoren die

in serie geschakeld zijn volgens fig.1.8. Elk compartiment (reaktor) heeft hier zijn eigen waarde voor $\dot{\gamma}_i$, ϵ_i en verblijftijd τ_i . Modellering vindt plaats door het stelsel (1.11) voor ieder compartiment i op tijdstip τ_i op te lossen met de bijbehorende waarden van $\dot{\gamma}_i$ en ϵ_i . Dit model kan naar believen worden uitgebreid tot een meer-compartimentmodel [9].

Het in serie schakelen van de compartimenten is een modelmatige beschrijving die niet volledig overeenkomt met de werkelijkheid. De compartimenten worden niet altijd in de zelfde volgorde doorstroomd of kan er gedurende één omloop een compartiment worden overgeslagen.

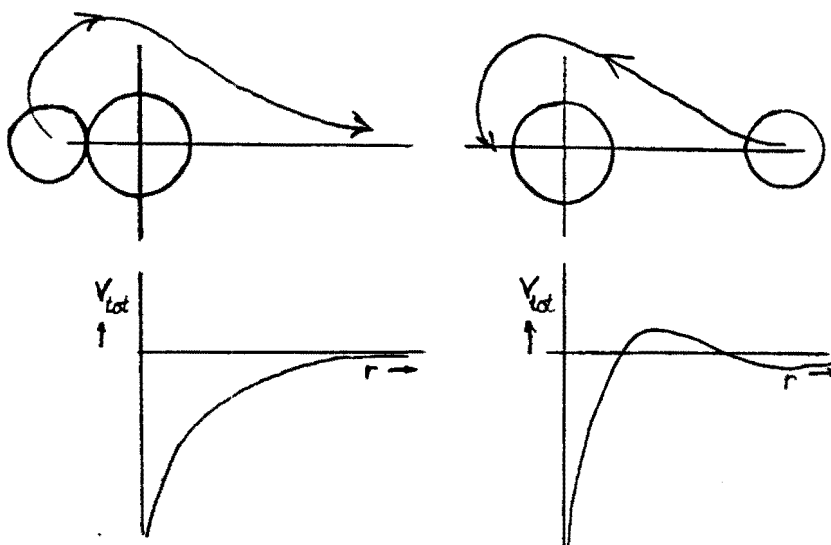
1.4.4 Theorie langzame coagultiekinetiek

Zoals reeds eerder is aangeduid vindt langzame coagulatie plaats bij elektrolytconcentraties kleiner dan de c.c.c.

De mathematische beschrijving van langzame coagulatie geschiedt door het verder uitwerken van de in § 1.4.1 beschreven coagulatiecoëfficiënt α_{sij} . De term f_a in vergelijking (1.8a) beschrijft de attractie tussen twee botsende deeltjes. f_a is de bindingskracht tussen twee deeltjes en is gedefinieerd als $-(dV_{attr}(s)/ds)/A$. Deze definitie is gerechtvaardigd in het geval van snelle coagulatie maar in het geval van langzame coagulatie moet f_a gedefinieerd worden als $-dV_{tot}(s)/ds$. Nu treedt er echter een probleem op bij het berekenen van de bijbehorende deeltjesbanen. In het geval van snelle coagulatie worden deze deeltjesbanen berekend door het terugrekenen vanaf de verkleefde toestand (fig.1.9a). Dit is mogelijk doordat de f_a eenduidig bepaald is (geen maxima of minima: zie fig.1.9b). Bij lage elektrolytconcentraties is door het ontstaan van maxima en minima, de f_a niet eenduidig bepaald (fig.1.9d). De terugrekenmethode kan hierdoor niet gebruikt worden [10].

Wel kunnen de deeltjesbanen bij langzame coagulatie worden berekend via de voorwaartse rekenmethode (fig.1.9c). Deze houdt in dat vanuit een bepaald startpunt de deeltjesbaan berekend wordt waarna bekeken wordt of er verkleving optreedt. Het zal duidelijk zijn dat deze iteratieve methode meer rekentijd zal vergen [10].

Na de berekening van deeltjesbanen kan via de methode beschreven in § 1.4.1 de coagulatiecoëfficiënt berekend worden.



figuur 1.9 Iteratierichting voor de berekening van de deeltjesbanen

1.5 De aggregaatstructuur

Omtrent de invloed van de diverse procesparameters van coagulatie op de aggregaatstructuur is nog weinig bekend. Vooral wanneer het de langzame coagulatie betreft.

Het is zeer waarschijnlijk dat niet alleen de kinetiek door de elektrolytconcentratie wordt beïnvloed maar ook de aggregaatstructuur. De aggregaatstructuur beïnvloed op zijn beurt weer de botsingsefficiency en dus de coagulatiesnelheid.

Een groot deel van de huidige theorieën omtrent het ontstaan van bepaalde aggregaatstructuren is gebaseerd op de 'fractal' theorie (fraktale theorie).

Een fraktal is een figuur dat zichzelf steeds op een andere schaal herhaald, in principe tot in het oneindige. Een van de bekendste voorbeelden is de structuur van een sneeuwkrystal, maar ook in het geval van colloïdale aggregaten spreken we van fraktals. Met deze theorie is het mogelijk een mathematische beschrijving te geven van structuren die op het eerste gezicht zeer chaotisch lijken.

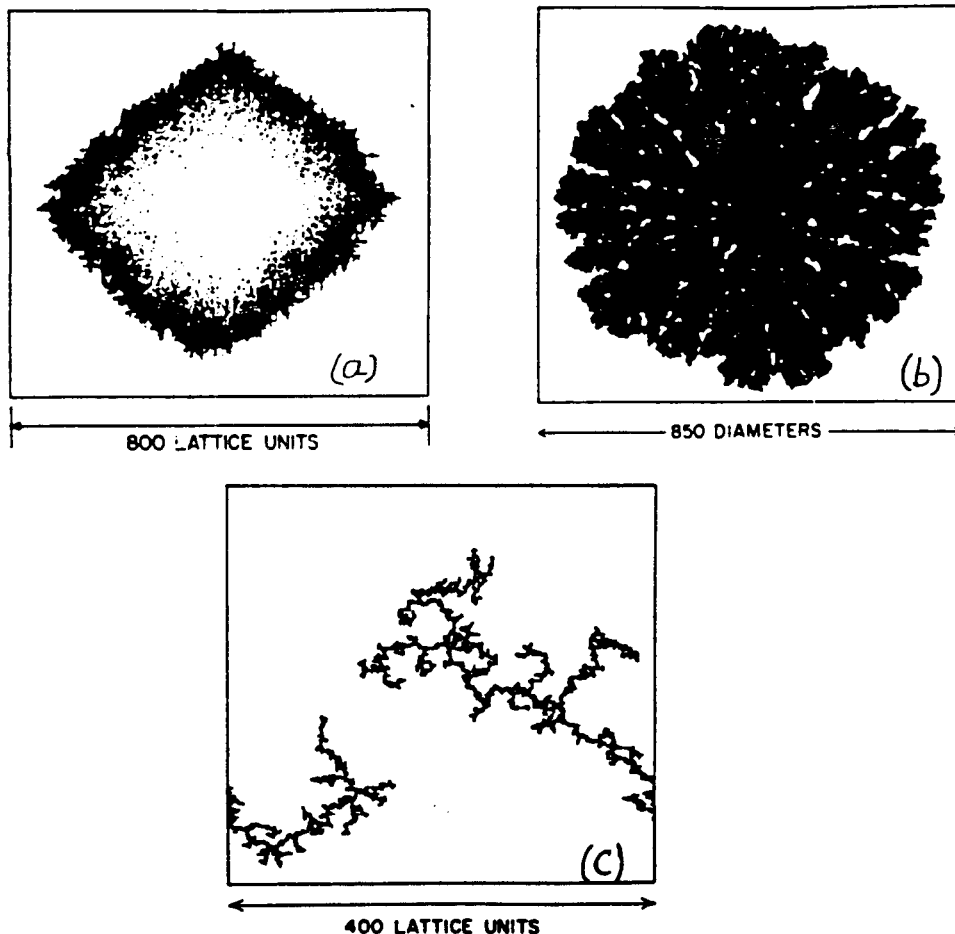
Een belangrijk begrip uit de fraktale theorie is de fraktale of gebroken dimensie. Een bolvormig lichaam is te beschrijven met drie dimensies (bijvoorbeeld bolcoördinaten). Een figuur zoals de cirkel is te beschrijven met twee dimensies. Een grillig gevormd lichaam zoals een sneeuwkrystal of een aggregaat heeft in fysische zin ook drie dimensies maar de mate van grilligheid is niet over het gehele aggregaat constant. Het grilligheidsverloop van een dergelijk lichaam wordt beschreven door een correctie op de drie dimensies. De dimensies die hierdoor ontstaan zullen gebroken (fraktale) getallen zijn kleiner dan drie (veel voorkomende waarden liggen in de buurt van 2.3 - 2.4). Ook een structuurparameter als de porositeit van aggregaten is te beschrijven met de fraktale theorie. Hoe sneller de porositeit van de aggregaten toeneemt als functie van de straal hoe meer de fraktale dimensie van 3 afwijkt. De porositeit is aan de fraktale dimensie D gerelateerd met de volgende vergelijking:

$$(1-\varepsilon) = \left(\frac{d_1}{2a_1} \right)^{D-3} \quad (1.14)$$

Voor de modellering van aggregaatstructuren zijn diverse groeimodellen opgesteld waarvan er al uit de vijftiger jaren stammen [11]. Hieronder

worden enkele van deze groeimodellen kort behandeld:

1. Eden-groei-model: Dit relatief eenvoudige model houdt de random bezetting van vrije plaatsen van een groeiend deeltje in met een gelijke kans (fig.11a).
2. Ballistisch aggregatiemodel: Start vanuit een enkel statisch deeltje waarmee botsing met andere deeltjes plaatsvindt via rechtlijnige random deeltjesbanen (fig.11b).
3. Colloïdale aggregatie als gevolg van diffusie (Brownse beweging): Dit is een vorm van kluster-kluster aggregatie met het meenemen van translatie en rotatiediffusie (fig.11c).



figuur 1.11 Aggregaatstructuur volgens 3 verschillende modellen.

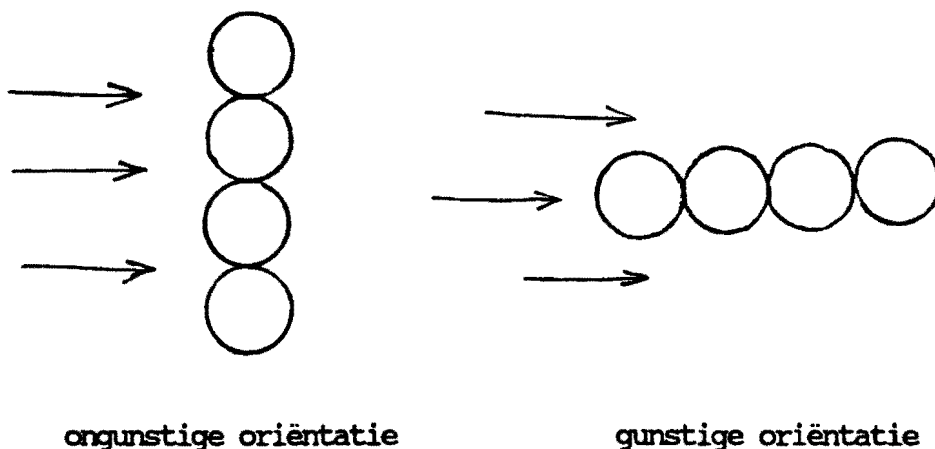
Het grote nadeel van deze modellen is de aangroei zonder een bepaalde voorkeursorientatie. Dat de aanwezigheid van een niet volledige random-oriëntatie zeer waarschijnlijk is blijkt uit de volgende effecten:

1. Stroming om en door een poreus aggregaat.
2. Rangschikking van aggregaten in een aanwezig stromingsveld (fig.1.12).

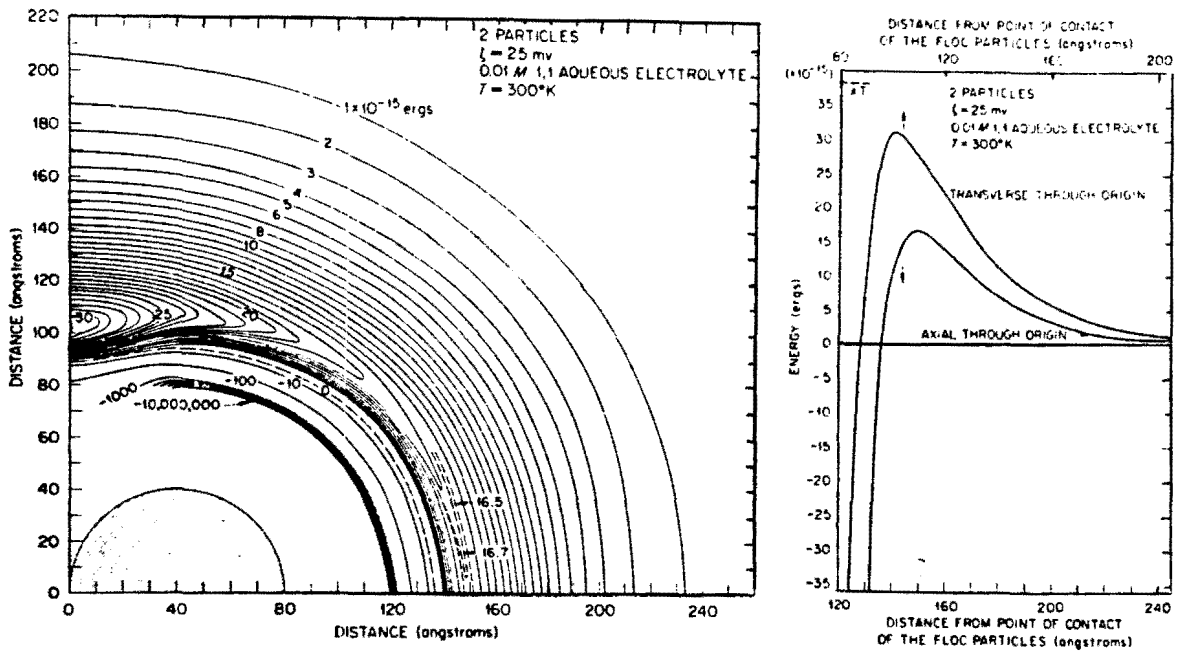
3. Niet-symmetrische interactie tussen deeltjes bij lage elektrolytconcentraties. Volgens H. Sonntag et al. en I. Thomas et al. [12,13] wordt bij lage elektrolytconcentraties ketenvorming bevoordeeld. Dit is gebaseerd op de veronderstelling dat botsing in de asrichting van een doublet kinetisch gunstiger is dan botsing in de dwarsrichting. Het potentiaalveld rond een doublet is namelijk niet symmetrisch van opbouw (fig.1.13a). In de asrichting is de potentiaalberg ± 2 maal hoger dan de potentiaalberg in de dwarsrichting van het doublet. Dit effect wordt zelfs enigzins versterkt bij ketens met meer primaire deeltjes dan het doublet (fig.1.13b).

De potentiaalvelden zoals weergegeven in fig.1.13 zijn berekend door de sommatie van de potentiële energieën van de individuele deeltjes in een bepaald punt:

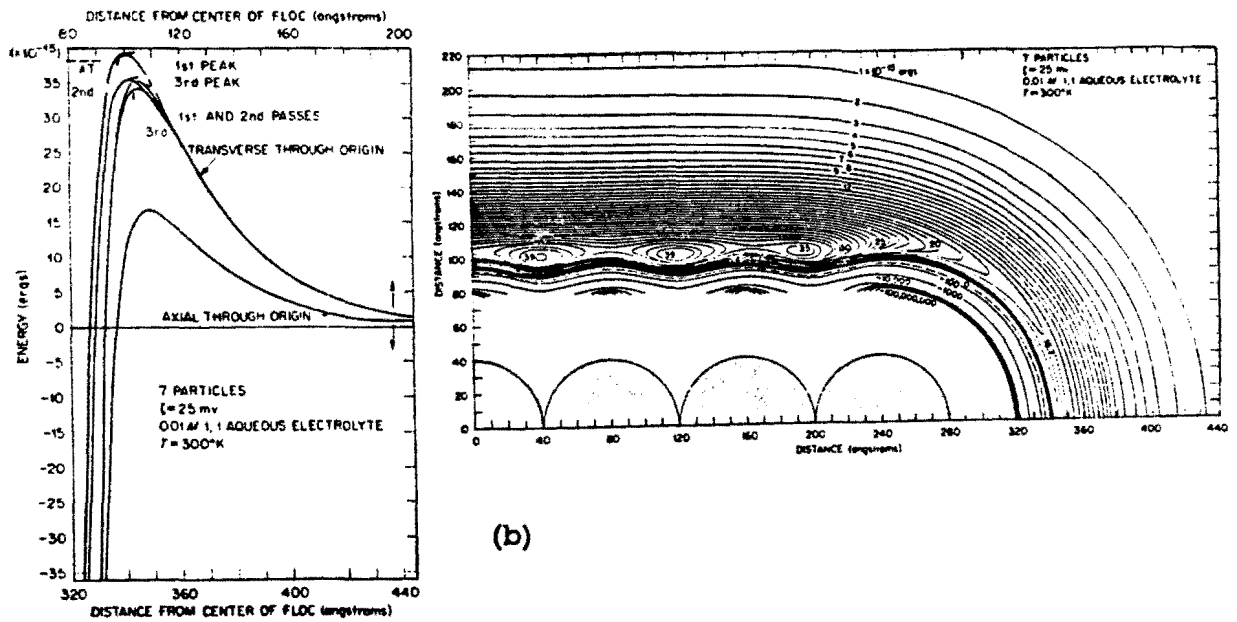
$$(V_{\text{tot keten}}) = \sum_{i=1}^N (V_{\text{Attri}} + V_{\text{Repi}}) \quad (1.15)$$



figuur 1.12 Voorkeursoriëntatie van een aggregaat in een stromingsveld.



(a)



(b)

figuur 1.13 Potentiaalveld rond ketenvormige deeltjes [13].

(a) Rond een doublet

(b) Rond een septet

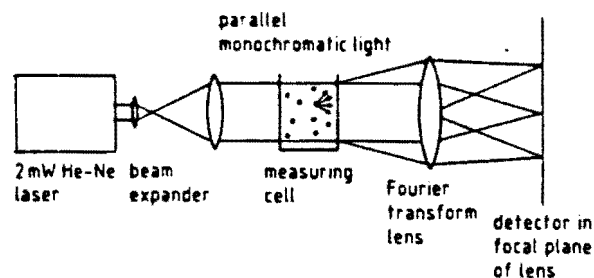
1.6 De meetmethode: lichtverstrooiing

Het coagulatieproces wordt gevolgd door het bepalen van de gemiddelde deeltjesdiameter als functie van de tijd. dit wordt gedaan met behulp van een 'Malvern Particlesizer type 2600' (fig.1.14).

Voordelen van deze methode zijn:

1. De grote meetsnelheid $\pm 1/2$ minuut.
2. Het grote aantal deeltjes die tegelijkertijd worden gemeten.
3. Voor het meten behoeft het monster nauwelijks preparatie (absorbtie moet ± 0.2 zijn).

Nadeel is echter het feit dat exacte meting alleen plaats vindt indien de deeltjes bolvormig zijn.



figuur 1.14 Schematische voorstelling van de gebruikte meetmethode.

Theoretische achtergronden lichtverstrooiing

Wanneer monochromatisch licht (LASER-licht, 632.8 nm) op een deeltje valt kunnen er vier optische verschijnselen optreden:

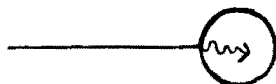
1. Diffractie



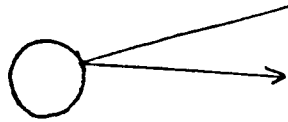
2. Refractie



3. Absorbtie



4. Reflectie



In het geval dat deze verschijnselen bij veel deeltjes tegelijkertijd optreden zal er interferentie plaatsvinden.

De manier waarop uit dit interferentiepatroon de deeltjesgrootteverdeling berekend kan worden, wordt met behulp van twee theoriën beschreven:

1. Fraunhofer diffractie.

Deze theorie is alleen geldig indien de deeltjes groot zijn in verhouding tot de golflengte van het gebruikte licht of als de verhouding van de brekingsindices van de disperse fase en de continue fase voldoende van 1 verschillen. De effecten van refractie en reflectie worden verwaarloosd.

2. Mie scattering.

Mie scattering houdt in tegenstelling tot de Fraunhofer diffractie wel rekening met de vier verschijnselen waardoor dit de meest nauwkeurige theorie is. Het is echter wel noodzakelijk dat de stoffeigenschappen zoals brekingsindex en reflectiecoëfficiënt bekend zijn.

De Boer et al.[14] beschrijft dat in het geval van deeltjes in een vloeibaar medium het beste de Mie-theorie gebruikt kan worden.

Naast de gehele deeltjesgrootteverdeling berekent de Malvern ook de volumegemiddelde diameter (d_{43}), de massagemiddelde diameter (d_{32}) en de lichtabsorbtie (obscuration OB). Deze worden gedefiniëerd als:

$$d_{43} = \frac{\sum_1 n_i d_i^4}{\sum_1 n_i d_i^3} \quad (1.16)$$

$$d_{32} = \frac{\sum_1 n_i d_i^3}{\sum_1 n_i d_i^2} \quad (1.17)$$

$$OB = \text{absorbtie} = \frac{I_0 - I}{I_0} \quad (1.18)$$

waarin I_0 = intensiteit intredend licht

I = intensiteit uitredend licht

Om het verloop van het coagulatieproces in de tijd te beschrijven is de d_{43} het meest geschikt. In deze middeling worden de grotere deeltjes zwaarder

meegerekend.

Uit de obscuration kunnen de volgende grootheden worden bepaald:

1. De deeltjesconcentratie:

$$OB = (1 - \exp(-\frac{3\varphi}{d_{32}} t)) \quad (1.19)$$

2. De botsingcoëfficiënt tussen primaire deeltjes [15]:

$$\alpha_{11} = \frac{2.43\pi \left(-\frac{d \ln E}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}}{4 \varphi \gamma} \quad (1.20)$$

waarin E = extinctie

φ = volumefractie vaste stof

3. De shapefaktor.

De Malvern berekend aan de hand van de obscuration de deeltjesconcentratie (vergelijking 1.17). Met behulp van de Malvern-diameter wordt een equivalent bolvolume berekend ($\pi/6 \cdot d^3$). In dit bolvolume zit echter een porositeit opgesloten. Door nu de aanvangs-volumeconcentratie vaste stof te delen door de gemeten concentratie van de Malvern kan de Shapefaktor worden berekend. Alleen bij bolvormige aggregaten is de shapefaktor gelijk aan 1 - porositeit omdat de Malvern alleen bolvormige aggregaten exact kan meten.

1.7 Het colloïdale modelsysteem

1.7.1 Keuze van het modelsysteem

Voor het experimentele gedeelte wordt uitgegaan van een monodisperse polystyreen latex, bereidt zonder een zeep.

Voor dit systeem is gekozen om de volgende redenen:

1. Het biedt de mogelijkheden tot een maken van een relatief monodispers systeem.
2. Er kan een deeltjesgrootte mee bereikt worden van 1 μm en zelfs groter waardoor het effect van brownse coagulatie verwaarloosbaar wordt.
3. Polystyreen heeft bij benadering de zelfde dichtheid als de gebruikte elektrolytoplossing waardoor ook het effect van sedimentatie te verwaarlozen valt.

Buiten deze grote voordelen heeft een polystyreen latex, bereid via deze methode, ook enkele nadelen die van zowel fundamentele als preperatieve aard zijn:

1. Moeilijk reproduceerbare deeltjesdiameter.
2. Moeilijk reproduceerbare fysisch/chemische eigenschappen zoals oppervlaktelading en oppervlaktegroepen. Deze eigenschappen zijn bovendien moeilijk te bepalen.
3. Omdat de latex wordt gebruikt als modelsysteem is een grondige reiniging na polymerisatie noodzakelijk.
4. Verandering van oppervlaktegroepen na verloop van tijd; de zogenaamde veroudering.

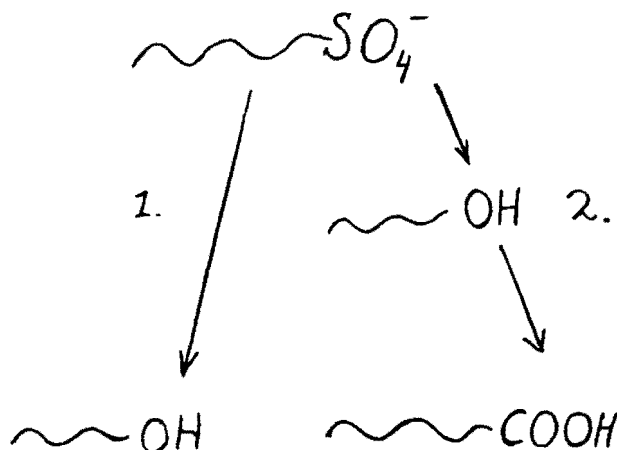
Een normale emulsiopolymerisatie komt niet in aanmerking omdat deze methode een te kleine deeltjesdiameter zou opleveren en er bovendien een nog grondigere reiniging van de latex zou moeten plaatsvinden om de zeepmolekulen van het polystyreenoppervlak af te halen. Na deze reiniging zou de latex bovendien niet meer stabiel zijn.

Ondanks de gebruikte polymerisatiemethode [15] is een grondige reiniging van de latex nodig om resten oligomeer en initiator te verwijderen.

Door de hierboven vermelde veroudering van de polystyreen latex zullen de coagulatie eigenschappen veranderen waardoor de reproduceerbaarheid van

metingen achteruit gaat.

De omzetting van de oppervlaktegroepen (veroudering) wordt in fig.1.15 weergegeven [16].



figuur 1.15 Omzetting van oppervlaktegroepen van een polystyreenlatex.

Bij een pas gemaakte latex wordt de oppervlaktelading voornamelijk gevormd door SO_4^- groepen. Deze kunnen reeds bij kamertemperatuur worden omgezet in OH groepen (fig.1.15), waardoor de eigenschappen van de latex zullen veranderen.

Deze veroudering kan ook op een kunstmatige manier versneld worden zoals beschreven door Jayasuriya et al. [16].

Stap 1. Verhit de polystyreen latex bij 90°C gedurende minimaal 48 uur in een erlemeyer met stop.

Stap 2. Verhit de latex gedurende 6 uur bij 90°C met 0.15 % $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (op vaste stof basis polystyreen) en $1 \cdot 10^{-3}$ M AgNO_3 (op volume basis latex). Het $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dient als oxidator en het AgNO_3 als katalysator.

Om de diverse problemen als polydispersiteit, slechte reproduceerbaarheid, oligameervorming en te kleine deeltjes op te lossen zijn diverse mogelijkheden uitgetest.

1. Het toevoegen van een zeep met een dubbele binding zodat deze in het polystyreen vast polymeriseert.

Uitgetest is het natriumzout van oliezuur $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$

Voordeel: Zeer monodispers.

Nadelen: Deeltjesdiameter te klein.

Geen volledige copolymerisatie van $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$.

2. Verlagen van de oorspronkelijke temperatuur van 70 °C naar bijvoorbeeld 60 °C of 50 °C.

Voordeel: Grotere deeltjes.

Nadeel: Lage omzettingssnelheid, veel nevenreacties.

3. Toevoegen van NaCl om door een hogere ionsterkte van de oplossing grotere deeltjes te verkrijgen.

Voordeel: Grotere deeltjes.

Nadeel: Coagulatie tijdens de polymerisatie.

4. Werken met een ent-latex die als kiemvormer dienst doet. Om de ent vindt dan een tweede polymerisatie plaats.

Voordeel: Deeltjesdiameter mogelijk over een zeer groot interval.

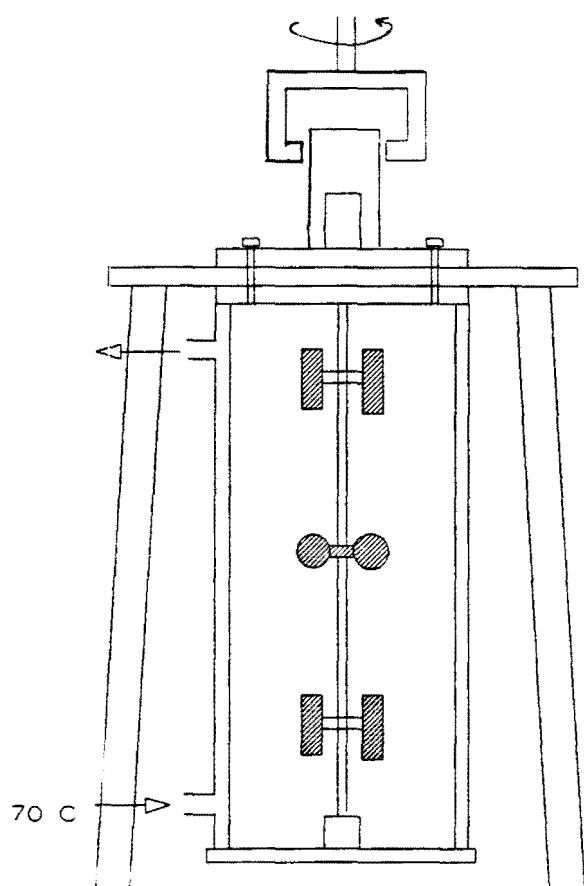
Nadeel: Bewerkelijker dan de bovenstaande methodes.

1.7.2 De bereiding van monodisperse polystyreenbolletjes met behulp van emulsiopolymerisatie zonder emulsiefier.

(voor 2 liter latex)

- Verwijder de inhibitor uit de styreen door vacuumdestillatie + Vigreux ($T = 42^{\circ}\text{C}$, $p = 18 \text{ mmHg}$).
- Maak de reactor (fig.1.16) goed schoon met achtereenvolgens toluen, verdunde salpeterzuur oplossing en dubbelgedestilleerd en gefiltreerd water.
- Ontlucht $\pm 2 \text{ l}$ dubbelgedest./gefiltr. water d.m.v. koken.
- Blaas gedurende enkele minuten stikstof door de lege reactor.
- Giet vervolgens $\pm 1600 \text{ ml}$ van dit hete water in de reactor.
- Stel de thermostaat in op een temperatuur van ongeveer 70°C en de roersnelheid op ongeveer 450 omwentelingen per minuut.
- Als het water in de reactor op temperatuur is gekomen voeg dan 200 ml styreen toe.
- Voeg vervolgens na ongeveer 10 minuten 100 ml gedest./gefiltr. water toe met daarin opgelost $0.75 \text{ g K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.
- Vul de reactor af met de rest van het water.
- Laat de reactor ongeveer 40 uur draaien.
- Damp de resterende styreen af m.b.v. de filmverdamer bij ongeveer 50°C onder vacuum. Voer tijdens dit proces dubbel gedestilleerd water toe zodat de latex niet droog kookt.
- Voeg ongeveer evenveel ethanol toe als er latex is (vanwege een te gering dichtheidsverschil tussen water en polystyreen) en centrifugeer de suspensie (4000 omw/min. , 30 min.) en decanteer de boven de bezonken vaste stof staande oplossing. Voeg ethanol toe en breng de latex weer in suspensie met roeren en ultrasoon trillen en centrifugeer deze suspensie. Herhaal dit tot dat de oplossing boven het centrifugaat helder is.
- Dialyseer de latex in een Visking-dialyse slang (de dialyseslang is eerst enkele uren uitgekookt om verontreinigingen te verwijderen) met behulp van gedestilleerd water gedurende een week. Ververs het water enkele malen.
(Verwijderen van ionen)

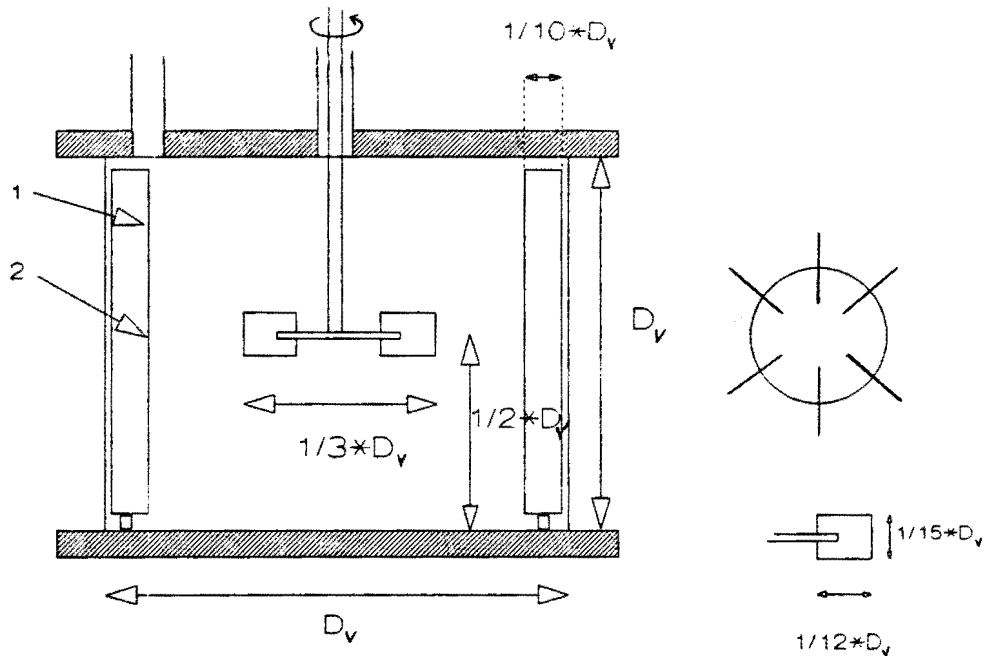
De dialyse is nodig om de laatste resten ethanol, oligomeren en zoutionen uit de latex te verwijderen. Met deze methode is het mogelijk in een polymerisatie stap polystyreen deeltjes met een gemiddelde diameter van ongeveer 1.0 micrometer te produceren.



figuur 1.16 De polymerisatiereaktor.

Hoofdstuk 2. Uitvoering van de coagulatie experimenten

De coagulatie experimenten beschreven in dit verslag zijn allen uitgevoerd in geroerd vat met de standaard tank configuratie die is weergegeven in fig.2.1.



figuur 2.1 Standaard tank configuratie ($D_v=0.2$ m).

Aan het vat gevuld met water wordt eerst met behulp van een injectiespuit een bepaalde hoeveelheid van een geconcentreerde latex toegevoegd. Deze latex is van te voren gehomogeniseerd en ultrasoon getrild. Dit om kleine aggregaten op te breken die ontstaan zijn door coagulatie in het primaire minimum van de potentiaalfunctie (fig.1.2).

De coagulatie wordt hierna gestart door het injecteren van een gewenste hoeveelheid geconcentreerd zwavelzuur in de roerderzone nabij de roerder. Het verloop van het coagulatieproces wordt gevolgd door op gewenste tijdstippen monsters te nemen op de plaats weergegeven met een 2 in fig.2.1. Dit is de roerderzone (fig.1.8) waar de dispersie het best gemengd is en waar een gemiddelde energiedissipatie heerst.

Deze monsters worden een aantal malen verdund waarna de deeltjesgrootteverdeling wordt bepaald met behulp van een 'Malvern particle sizer type 2600' (fig.1.14).

Het verdunnen van het monster heeft twee redenen nl. ten eerste vertraagt dit verdere coagulatie van het monster en ten tweede moet de verdunning zodanig groot zijn dat de extinctie van het monster rond de 0.2 ligt. De

verduunningen bedragen in de beginfase een faktor 4 en in de eindfase, afhankelijk van de d_{43} , een faktor 1 à 2.

De pipet, waarmee de monsters worden genomen, heeft een brede instroomopening (2.0 mm) zodat de afbraak van aggregaten zo gering mogelijk is.

Om ongewenste oppervlaktecoagulatie te voorkomen wordt voor het wegnemen van het monster gecorrigeerd doordat een even groot volume elektrolytoplossing gelijktijdig in het vat wordt teruggeheveld uit een voorraadvat. De concentratie van deze elektrolyt oplossing is even groot dan de elektrolytconcentratie in het geroerde vat.

De monsters voor de elektronenmikroscoop (SEM) worden op de zelfde manier genomen. Een paar druppels van dit monster worden op een messingplaatje gedaan. Na indrogen van de druppel wordt goud op gedampt om de geleidbaarheid van het monster te verhogen.

Het meten van de energiedissipatie

De energiedissipatie wordt bepaald door het meten van het koppel van de roerder tijdens het roeren. Het koppel van de roerder wekt in een piëzo-element een bepaalde spanning op dat met een recorder wordt geregistreerd. Deze spanning kan via callibratie worden omgerekend tot het koppel. Het opgenomen vermogen kan uit het koppel worden berekend met behulp van vergelijking 2.1.

$$P = 2\pi K N \quad (2.1)$$

De energidissipatie per massaeneheid ϵ is weer aan het opgenomen vermogen gerelateerd volgens vergelijking 2.2.

$\dot{\gamma}$ wordt uit ϵ bepaald met behulp van vergelijking 1.13.

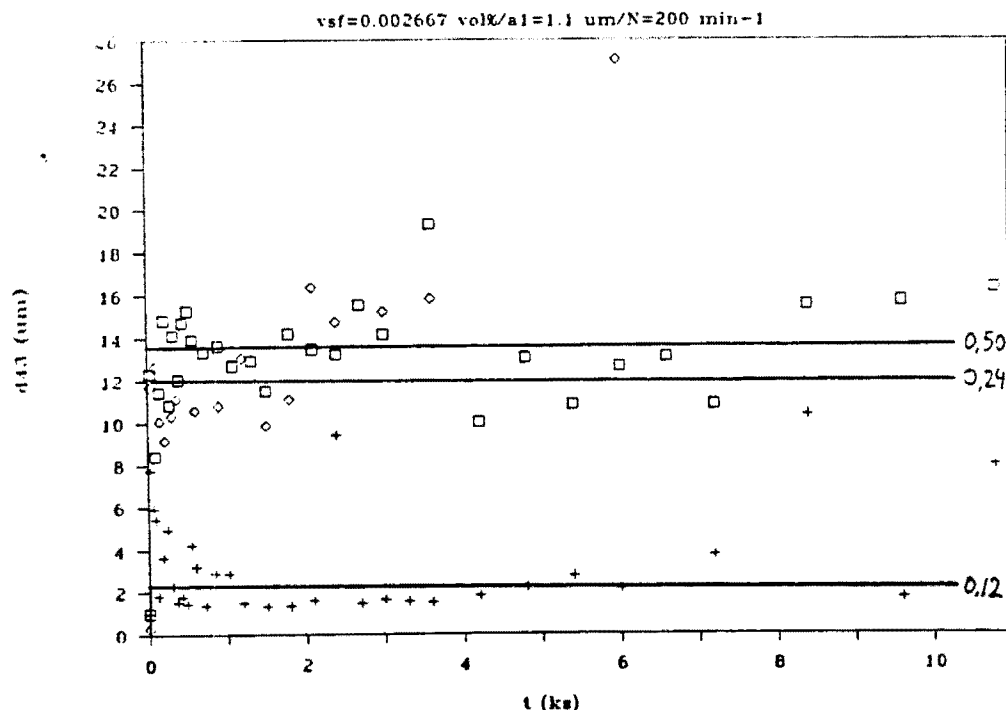
$$\epsilon = \frac{P}{V_v \rho} \quad (2.2)$$

Hoofdstuk 3. Resultaten

3.1 De polystyreenlatex

De uitgangslatex is bereid door een emulsiopolymerisatie zonder zeep (§ 1.7.2). Na een polymerisatie van 48 uur bedroeg de opbrengst in vaste stof polystyreen ca. 80%. De resterende 20% is verloren gegaan als oligomere resten en brokjes gecoaguleerde latex. De gemiddelde deeltjesgrootte werd gehaald uit elektronenmikroskoopfoto's. Deze gemiddelde diameter bedroeg $1.1 \mu\text{m} \pm 0.1 \mu\text{m}$.

Na zuivering zou deze latex geschikt moeten zijn voor het uitvoeren van coagulatie-experimenten. Uit de eerste coagulatie experimenten met NaCl als elektrolyt bleek dat de coagulatie dusdanig snel verliep dat de stationaire eindgrootte vrijwel meteen was bereikt (fig.3.1). Het volgen van de coagulatiekinetiek met zout als elektrolyt was dus niet mogelijk. Coagulatie met zwavelzuur als elektrolyt resulteerde wel in een volgbare coagulatie-kinetiek. Dit is de reden waarom alle experimenten met zwavelzuur zijn uitgevoerd (behalve de experimenten van fig.3.1).



figuur 3.1 Coagulatie met NaCl als elektrolyt

- C = 0.50 M N=200 min⁻¹
- ◇ C = 0.24 M
- + C = 0.12 M

3.2 Resultaten coagulatie-experimenten

Het verloop van het coagulatieproces is voor vijf verschillende elektrolytconcentraties weergegeven in figuur 3.2 door het uitzetten van de d_{43} als functie van de tijd. Deze experimenten zijn uitgevoerd bij twee verschillende roerdertoerentallen: $N=200 \text{ min}^{-1}$ fig.3.2a
en $N=300 \text{ min}^{-1}$ fig.3.2b.

De data staan vermeld in bijlagen 2 t/m 11. De volumeconcentratie polystyreenlatex is bij ieder experiment gelijk aan 0.00267 vol.%.

Uit deze metingen zijn de volgende relevante grootheden te halen:

1. Coagulatiesnelheid als functie van de elektrolytconcentratie.

In de literatuur [17] wordt meestal als maat voor de coagulatiesnelheid genomen:

$$v = \left(\frac{dE}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (3.1)$$

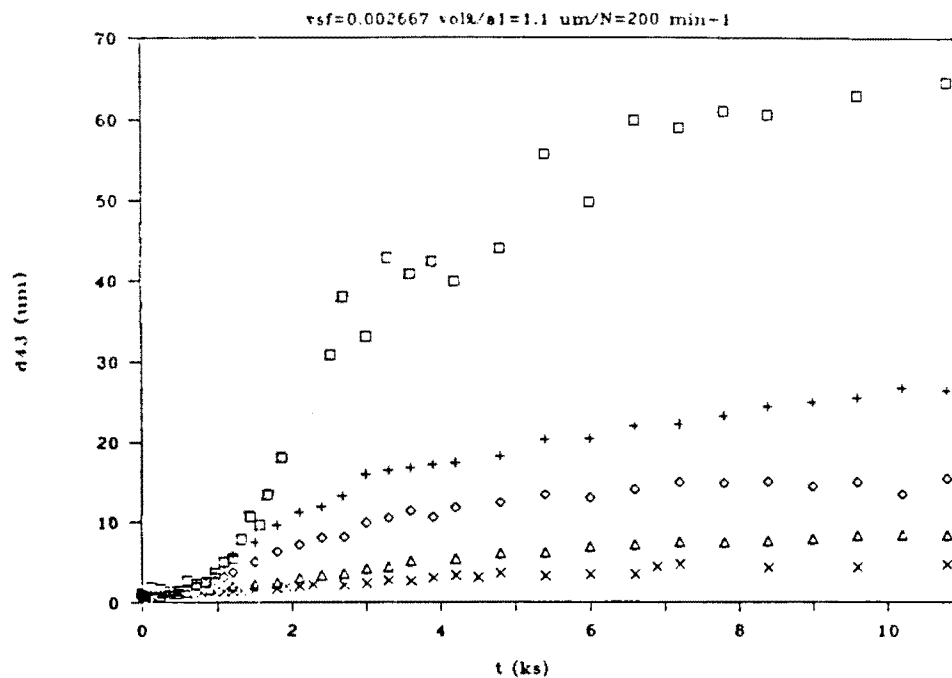
Hieruit wordt de c.c.c. bepaald door de reciproke waarde van v logaritmisches tegen de elektrolytconcentratie uit te zetten. Omdat bij de bovenstaande metingen de monsters met een bekende hoeveelheid verdund moesten worden, vanwege de bepaling van de shapefaktor, werd deze methode niet gebruikt. De waarden voor de extinctie E zouden weer eerst voor deze verdunningen gecorrigeerd moeten worden. De c.c.c. is hier bepaald door het fitten van een exponent aan de exponentiële beginfase: $\ln(d_{43}) = C_1 \cdot t$. De waarde van de exponentiële factor C_1 is dan een maat voor de coagulatiesnelheid. Uit de grafiek van $\log(1/C_1)$ versus de elektrolytconcentratie C is dan de c.c.c. te bepalen (fig.3.3).

2. Eindgrootte bij diverse elektrolytconcentraties. Dit is de waarde voor de d_{43} na het bereiken van de stationaire eindgrootte (na ± 10 ks): zie figuur 3.4.

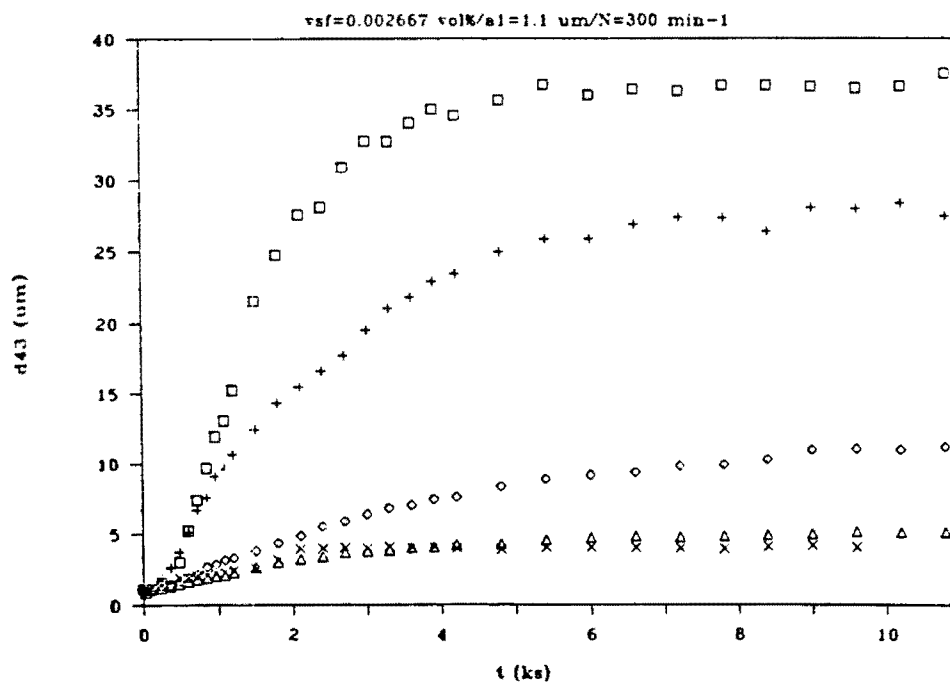
3. Invloed van toerental op de eindgrootte: zie figuur 3.4.

4. De shapefaktor, die uit de Malverngegevens gehaald kan worden (§ 1.6), wordt als volgt berekend:

$$\text{shapefaktor} = \frac{\varphi_{t=0}}{\text{verdunning} \cdot \varphi_{\text{cuvet. } t}} \quad (3.2)$$



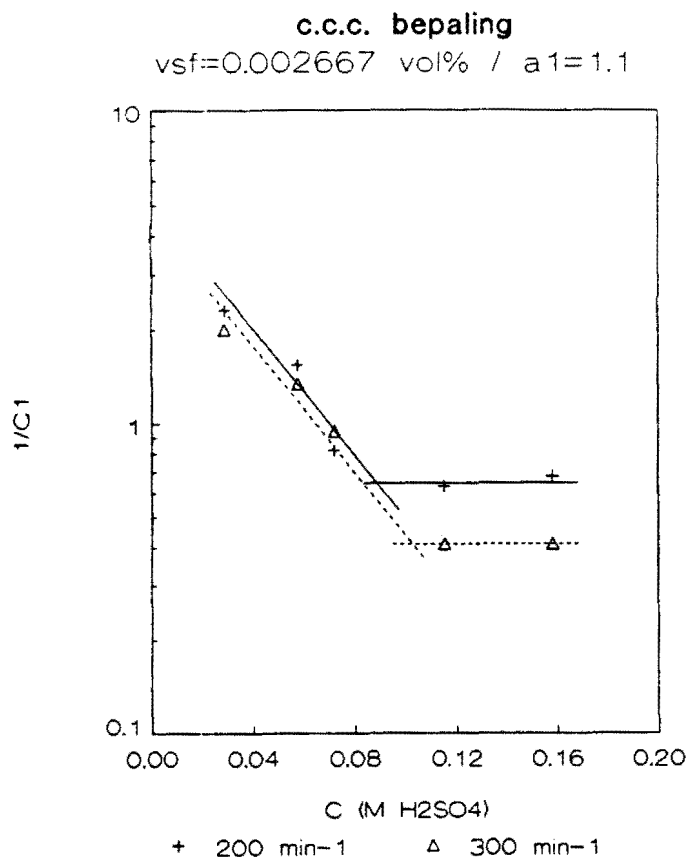
(a) $N = 200 \text{ min}^{-1}$



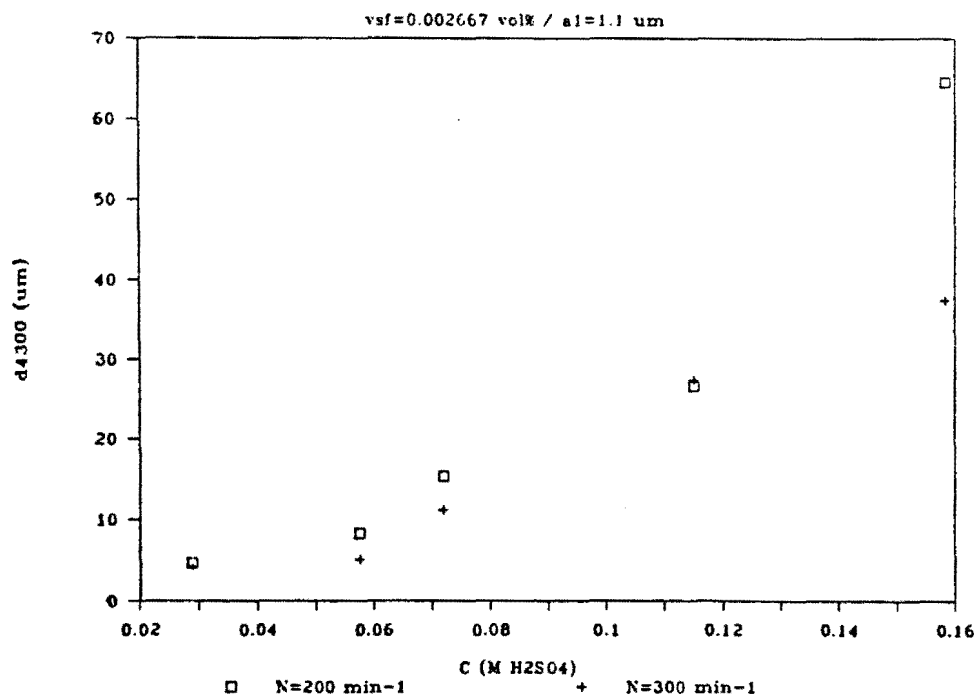
(b) $N = 300 \text{ min}^{-1}$

figuur 3.2 Deeltjesgroei (d_{43}) als functie van de tijd bij de volgende elektrolytconcentraties:

- $C = 0.1584 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
- + $C = 0.1152 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
- ◇ $C = 0.0720 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
- × $C = 0.0576 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
- △ $C = 0.0288 \text{ M H}_2\text{SO}_4$



figuur 3.3 Ligging van de c.c.c. bij twee toerentallen



figuur 3.4 Eindgrootte d_{43}^{00} bij diverse elektrolytconcentraties en toerentallen.

In fig. 3.5 zijn de waarden van de shapefaktor als functie van de d_{43} uitgezet voor 2 roerdertoerentallen: $N=200 \text{ min}^{-1}$ fig.3.5a

$N=300 \text{ min}^{-1}$ fig.3.5b

Uit de metingen van de shapefaktor als functie van de d_{43} kan met behulp van vergelijking 1.14 de fraktale dimensie D worden berekend (fig.3.6). Hierin zit wel de aanname dat de gemeten deeltjes bolvormig zijn waardoor de shapefaktor gelijk kan worden gesteld aan $1 - \text{porositeit}$.

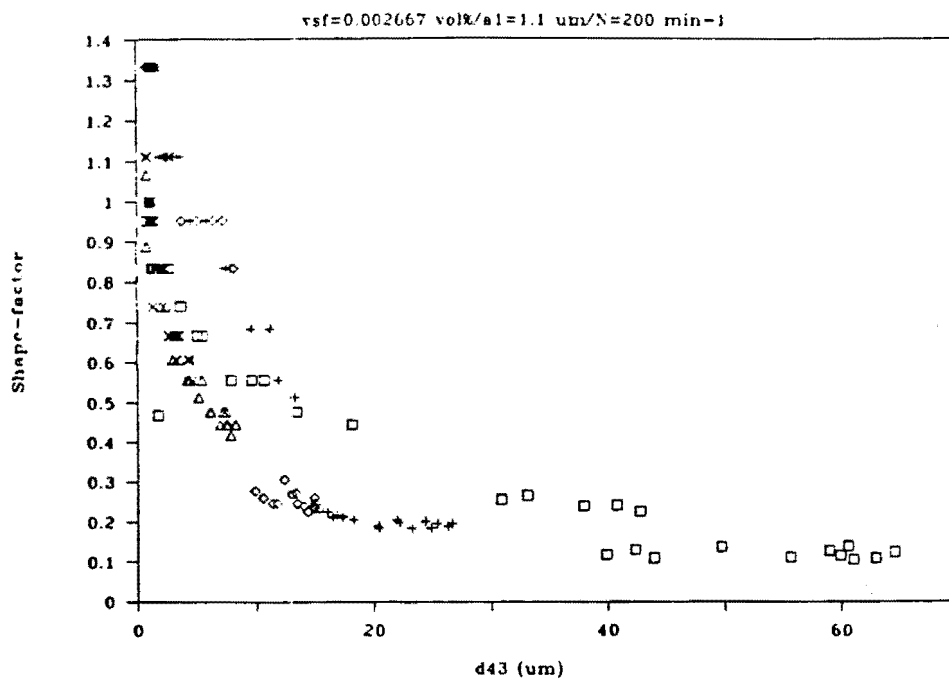
De energiedissipatie ϵ en de $\dot{\gamma}$ worden bepaald door het meten van het opgenomen roervermogen zoals is beschreven in hoofdstuk 2.

<u>tabel 3.1</u>				
N	K	P	ϵ	$\dot{\gamma}$
[min^{-1}]	[Nmm]	[W]	[W.kg^{-1}]	[s^{-1}]
200	10.0	0.209	0.033	66.6
300	23.7	0.745	0.119	125.7

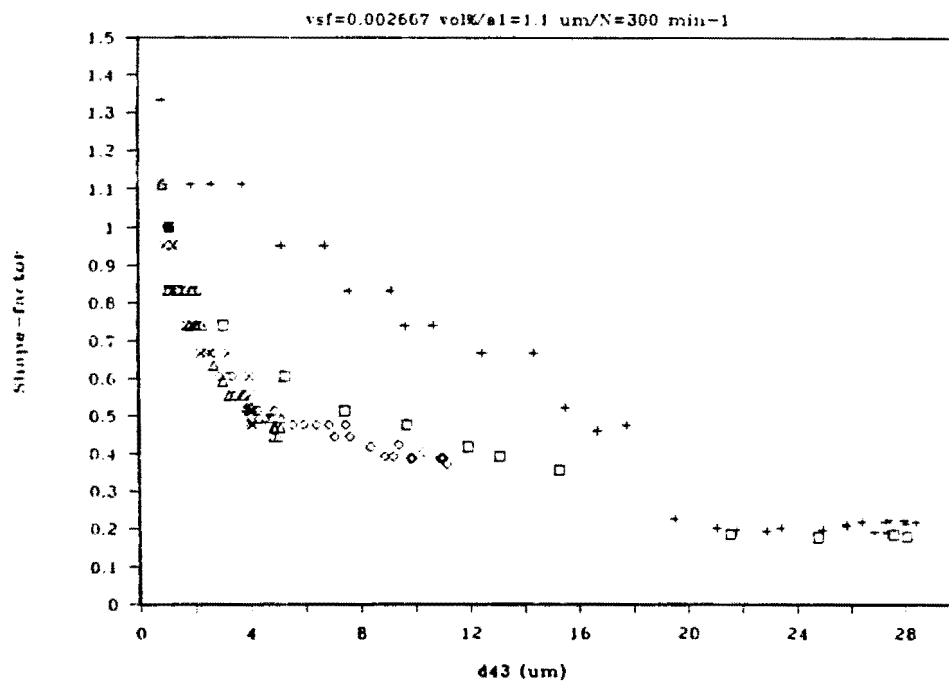
In tabel 3.2 staan de bovengenoemde belangrijkste grootheden vermeld.

<u>tabel 3.2</u>					
$\dot{\gamma}$	c.c.c.	C H_2SO_4	C_1	$d_{43\infty}$	D
[s^{-1}]	[mol/l]	[mol/l]	[s^{-1}]	[μm]	[-]
66.6	0.09	0.1584	1.47	64.60	2.46
		0.1152	1.58	26.60	2.32
		0.0720	1.21	15.32	2.28
		0.0576	0.64	8.30	2.62
		0.0288	0.43	4.66	2.65

125.7	0.10	0.1584	2.44	37.55	2.40
		0.1152	2.31	28.91	2.30
		0.0720	1.05	11.51	2.58
		0.0576	0.75	5.10	2.55
		0.0288	0.50	4.20	2.55



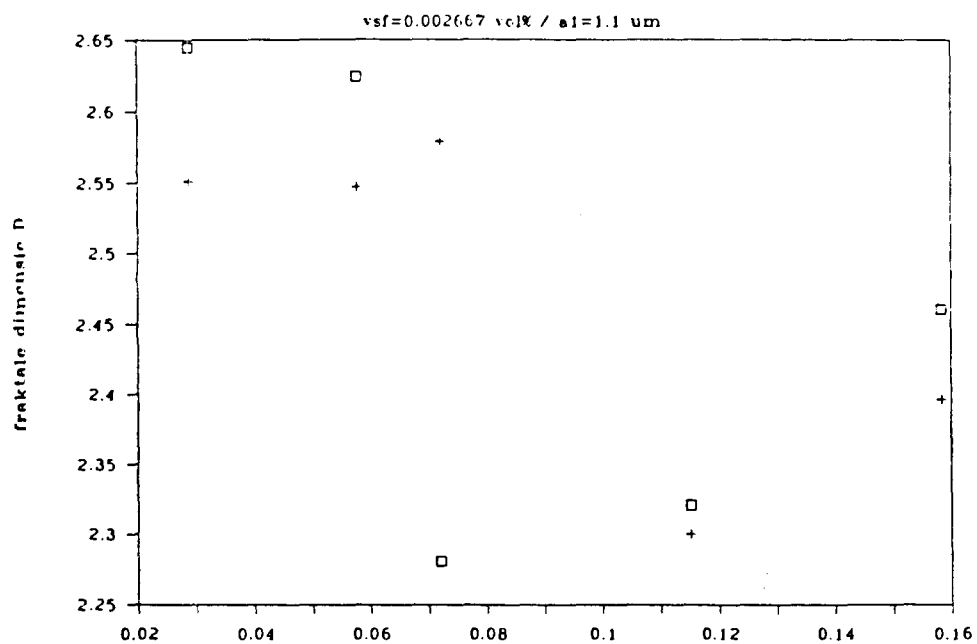
(a) $N = 200 \text{ min}^{-1}$



(b) $N = 300 \text{ min}^{-1}$

figuur 3.5 Verloop van de shapefactor als functie van de d_{43} bij de volgende elektrolytconcentraties:

- $C = 0.1584 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
- † $C = 0.1152 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
- ◇ $C = 0.0720 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
- × $C = 0.0576 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
- △ $C = 0.0288 \text{ M H}_2\text{SO}_4$



figuur 3.6 Fraktale dimensie bij variatie van elektrolytconcentratie en toerental

□ $N = 200 \text{ min}^{-1}$

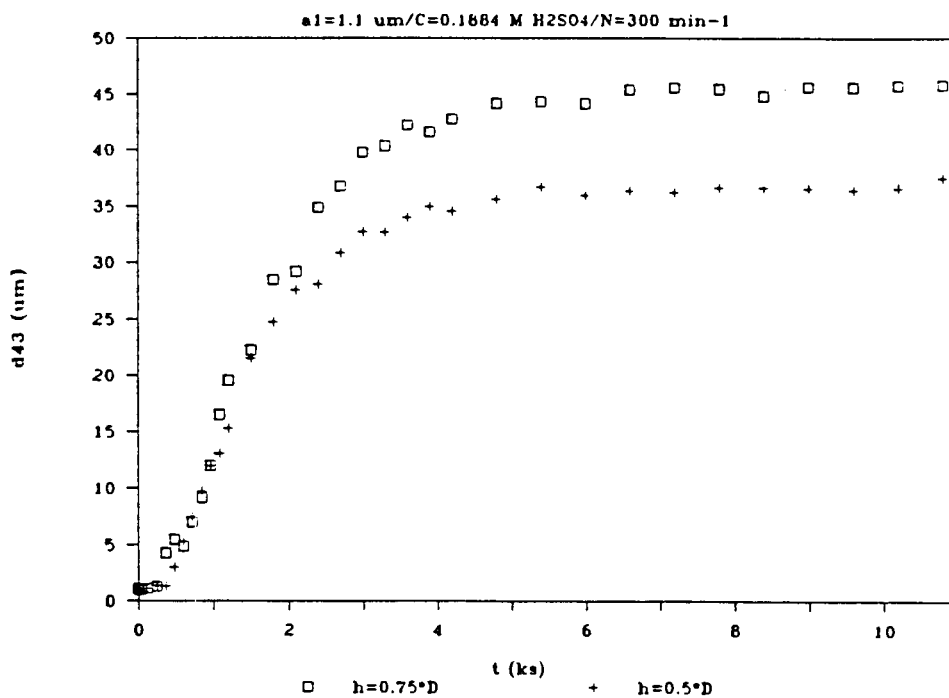
+ $N = 300 \text{ min}^{-1}$

Het feit dat een geroerd vat in zones met elk een verschillende energiedissipatie verdeeld moet worden, kan worden geïllustreerd aan de hand van figuur 3.7. In figuur 3.7 staan de resultaten van twee experimenten, uitgevoerd onder de zelfde condities, met dit verschil dat de monsters op twee verschillende plaatsen uit het vat genomen zijn. Deze plaatsen zijn aangegeven met cijfer 1 en cijfer 2 in figuur 2.1.

plaats 1: $h=0.75 \cdot D_v$

plaats 2: $h=0.5 \cdot D_v$

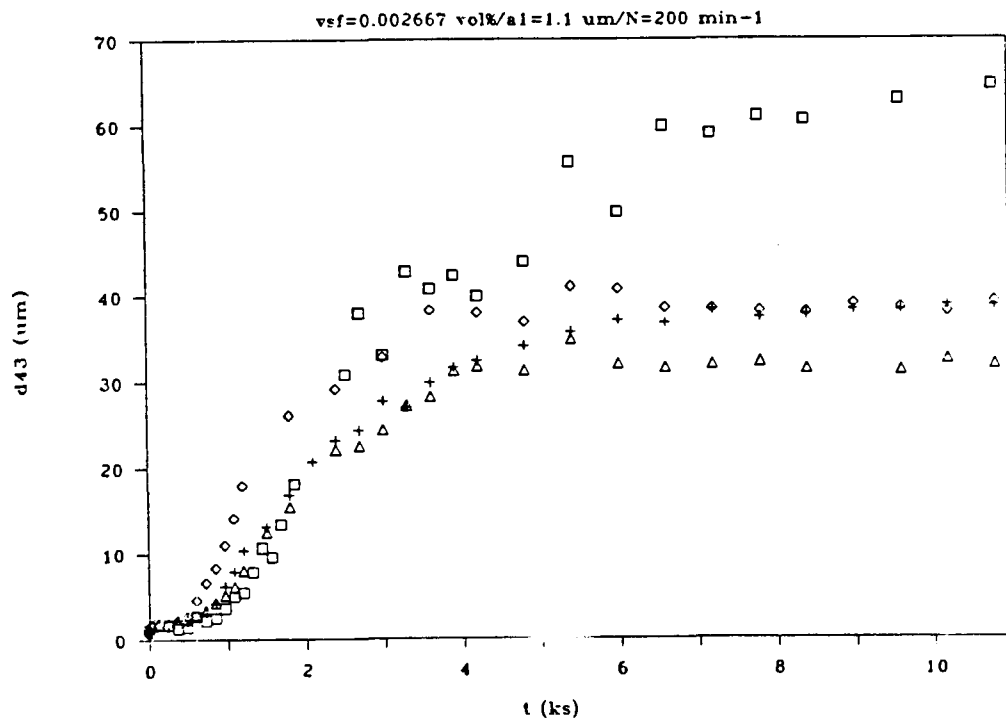
In figuur 3.7 blijkt dat er op plaats 1 een lagere afschuifsnelheid heerst dan op plaats 2. Hierdoor heeft d_{4300} in 1 een hogere waarde (bijlage 15).



figuur 3.7 Invloed van de monsterplaats in het vat

Ter illustratie van de veroudering van een polystyreen latex (§ 7.2) zijn enkele experimenten gedaan die zijn weergegeven in figuur 3.8. Drie verouderingsmethoden zijn hier uitgevoerd:

- + = Bewaren van de latex bij kamertemperatuur gedurende drie maanden.
- ◇ = Kunstmatige veroudering van de latex stap 1 (§ 7.1).
- △ = Kunstmatige veroudering van de latex stap 2 (§ 7.1).
- = Coagulatie met verse latex.



figuur 3.8 Coagulatiekintiek na diverse methoden van veroudering.
(bijlagen 16, 17, 18)

Invloed van meging op coagulatesnelheid

Allereerst een opmerking bij het experimenteren op het gebied van coagulatatie. In principe is het gewenst om bij coagulatatie-experimenten uit te gaan van een systeem dat op tijdstip $t=0$ volledig homogeen gemengd is, zowel voor het elektrolyt als de dispersie. Dit is echter niet te realiseren omdat op het moment van het bij elkaar brengen van dispersie en elektrolyt zowel menging als coagulatatie optreedt. Bij de hier vermelde experimenten is daarom gekozen voor het toevoegen van een hoeveelheid elektrolyt aan een homogene dispersie. De reden voor deze volgorde is dat bij het toevoegen van elektrolyt plaatselijk hoge concentraties ontstaan waardoor hier tijdelijk snelle coagulatatie zal optreden. Dit heeft geen invloed voor de experimenten met een elektrolytconcentratie boven de c.c.c. Dit heeft echter wel enige invloed bij experimenten met een elektrolytconcentratie onder de c.c.c. Hier is langzame coagulatatie gewenst die echter in de beginfase plaatselijk snelle coagulatatie zal zijn. Wordt aan een homogene elektrolytoplossing de dispersie toegevoegd, dan zullen er in de beginfase plaatselijk in het vat hogere vastestoffrakties ontstaan die de coagulatesnelheid altijd zullen beïnvloeden. Dit verschijnsel treedt nu echter op bij zowel langzame als snelle coagulatatie.

Figuur 3.3 laat zien dat de coagulatatie bij $N=300 \text{ min}^{-1}$ en elektrolytconcentraties boven de c.c.c., aanzienlijk sneller verloopt dan bij $N=200 \text{ min}^{-1}$. Boven de c.c.c. liggen de waarden van $1/C_1$ voor $N=300 \text{ min}^{-1}$ lager dan voor $N=200 \text{ min}^{-1}$. Indien de roersnelheid de coagulatesnelheid zou beïnvloeden, dan zou dit vooral het geval moeten zijn bij elektrolytconcentraties kleiner dan de c.c.c. Onder de c.c.c. moeten de botsende deeltjes een hogere kinetische energie hebben om te verkleven. Deze hogere kinetische energie kan worden verkregen door het verhogen van het toerental.

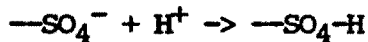
Daarom moet de verklaring gedeeltelijk worden gezocht in het feit dat bij het mengen van een relatief grote hoeveelheid van het viskeuze zwavelzuur de mengtijd bij $N=200 \text{ min}^{-1}$ veel groter is dan bij $N=300 \text{ min}^{-1}$. De tijd waarin twee stoffen volledig gemengd zijn op mikroschaal is af te schatten met behulp van vergelijking 4.1 [18]:

$$\tau_m = 100 \frac{D_v^2}{N D_{roerder}^2} \quad (4.1)$$

Voor $N=200 \text{ min}^{-1}$: $\tau_m = 270 \text{ s}$; Voor $N=300 \text{ min}^{-1}$: $\tau_m = 180 \text{ s}$

Coagulatie-kinetiek

Voor het verschil tussen coagulatie met zuur of zout is het moeilijk een afdoende verklaring te geven. Het fundamentele verschil tussen coagulatie met zout of met zuur als elektrolyt zit in de manier van destabilisering van de dispersie. Bij de coagulatie met zout als elektrolyt vindt destabilisatie plaats door het indrukken van de elektrische dubbellaag. Bij de coagulatie met zuur als elektrolyt vindt destabilisatie plaats door het neutraliseren van de oppervlakteladingen:



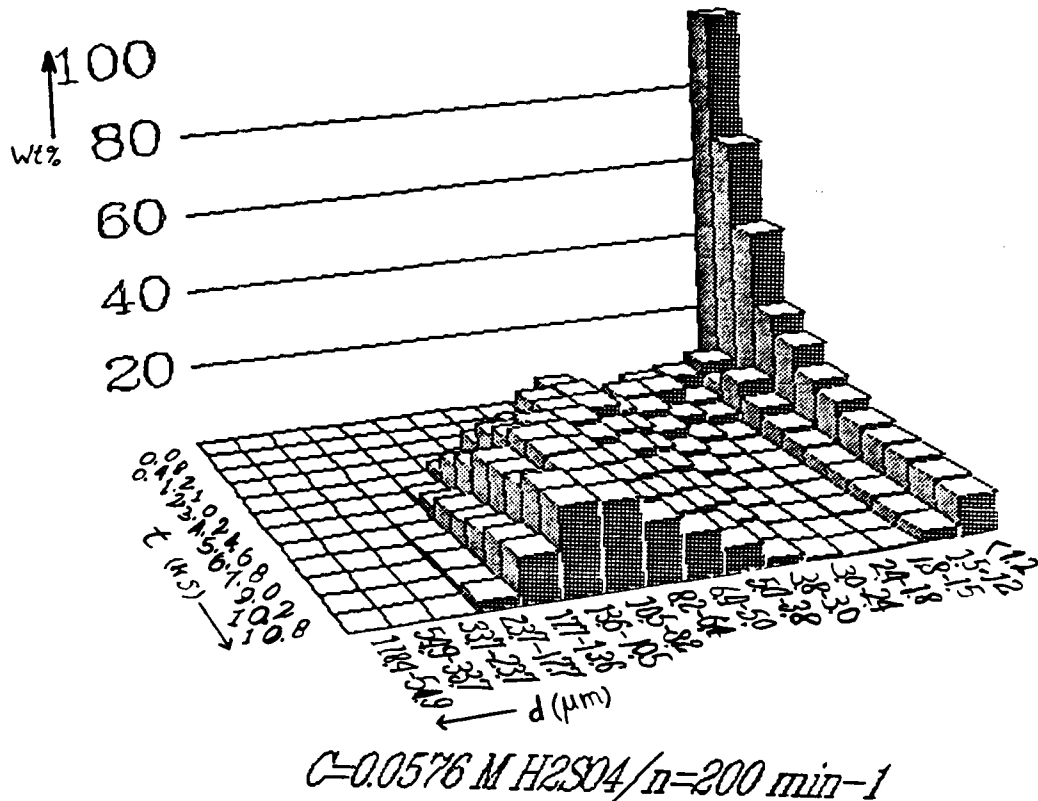
Uit de figuren 3.1 en 3.2 blijkt dat de coagulatie met NaCl aanzienlijk sneller verloopt dan de coagulatie met zwavelzuur. Een ander verschil tussen deze twee elektrolyten is dat de eindgrootte ($d_{4,300}$) bij de coagulatie met zwavelzuur veel hoger is dan bij coagulatie met NaCl. Dit heeft als reden dat de lading bij destabilisatie met zuur (bijna) volledig is verdwenen waardoor de bindingskracht F_{Aij} tussen de primaire deeltjes bij zuur veel groter is dan bij zout.

Verdere conclusies omtrent de coagulatiekinetiek zijn niet te halen uit figuur 3.2. Voor gedetailleerdere informatie is het nuttig niet alleen de gemiddelde deeltjesgrootte als functie van de tijd te beschouwen. Het verloop van de totale deeltjesgrootteverdeling als functie van de tijd levert extra informatie op.

In figuur 4.1 staan de deeltjesgrootteklassen (d_j) en de tijd (t) uit tegen het gewichtpercentage (wt%) in die deeltjesgrootteklasse (exp. bijlage 5). In deze figuur is te zien dat reeds na korte tijd een relatief groot aantal deeltjes tot de eindgrootte gegroeid zijn. Tegelijkertijd zijn nog relatief veel deeltjes aanwezig die niet of nauwelijks zijn gegroeid.

Deeltjes tussen de begin en eindgrootte (voortaan intermediaire grootte genoemd) zijn slechts in zeer lage concentraties aanwezig. Dit is te verklaren met een model dat afkomstig is uit de reaktiekinetiek: het 'steady state model'. Dit model houdt in dat reactie van stof A tot stof C verloopt via een zeer reactief intermediar B (bijvoorbeeld een radikaal). Het intermediar is vanwege zijn hoge reactiviteit in zeer lage concentraties aanwezig. Dit principe is ook bruikbaar voor de deeltjes van intermediaire grootte die tijdens het coagulatie proces ontstaan. Deze deeltjes kunnen op grond van hun coagulatiecoëfficiënt ook als zeer reactief beschouwd worden. De oorzaak van de hoge coagulatiecoëfficiënt moet onder andere gezocht worden in de structuur van dit soort deeltjes. Deeltjes met een zeer poreuze structuur, waar het aggregaat in figuur 4.2c

een voorbeeld van is, zullen grotere coagatiecoëfficiënten bezitten vanwege hun relatief grote waarde voor het interceptiegebied (hogere botsingskans) en vanwege de mogelijkheid van stroming door het aggregaat. Dit is te vergelijken met een vliegermepper: Doordat de mepper 'poreus' is merkt de vlieg niet dat de mepper nadert omdat de verplaatste lucht gelijkmatig door de gaatjes wegvloeit. In het geval van poreuze deeltjes zal vanwege het 'vliegermepper-effekt' de hydrodynamische interactie veel geringer zijn.



figuur 4.1 Verloop van de deeltjesgrootteverdeling als functie van de tijd.

De eindgrootte bij lage elektrolytconcentraties ligt aanzienlijk lager dan bij hoge elektrolytconcentraties en is bij lage elektrolytconcentraties nagenoeg onafhankelijk van het roerdertoerental. Boven een bepaalde elektrolytconcentratie treedt er wel een verschil op in eindgrootte bij de verschillende toerentalen. Voor afbraak door aggregaatbreuk moet de diameter van het aggregaat groter zijn dan een bepaalde maximaal stabiele waarde [19]. Deze waarde is af te schatten uit de Kolmogorov-mikroschaal:

$$\eta = \left(\frac{v^3}{\epsilon} \right)^{1/4} \quad (4.2)$$

Dit is de afmeting van de kleinste wervel. Er wordt aangenomen dat afbraak voornamelijk optreedt bij aggregaten waarvan de diameter groter is dan $\pm 1/4 * \text{Kolmogorov-mikroschaal}$. Voor een kinematische viscositeit van $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ is de waarde van η :

$$N=200 \text{ min}^{-1} : \eta = 74 \mu\text{m}$$

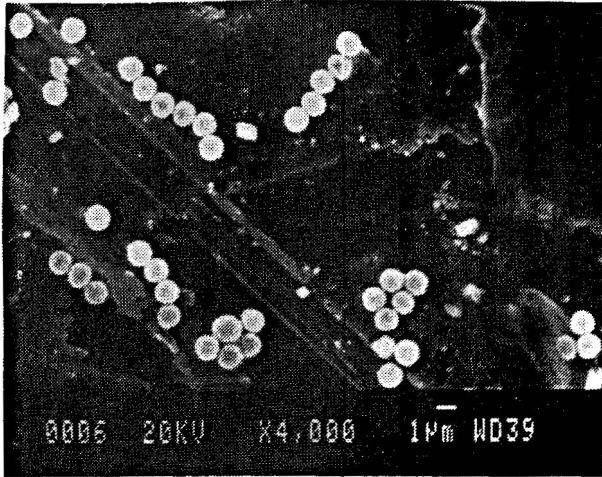
$$N=300 \text{ min}^{-1} : \eta = 54 \mu\text{m}$$

Bij lage elektrolytconcentraties worden de aggregaten zo klein dat ze kleiner zijn dan $\pm 1/4 * \eta$ zodat deze nauwelijks via het breukmodel worden afgebroken. Bij hogere elektrolytconcentraties kunnen de aggregaten wel een grootte bereiken groter dan $1/4 * \eta$. Hierdoor zal de eindgrootte bij hoge elektrolytconcentraties veel sterker worden bepaald door afbraak. Afbraak door erosie van kleine aggregaten vindt plaats bij kleinere diameters dan afbraak door breuk.

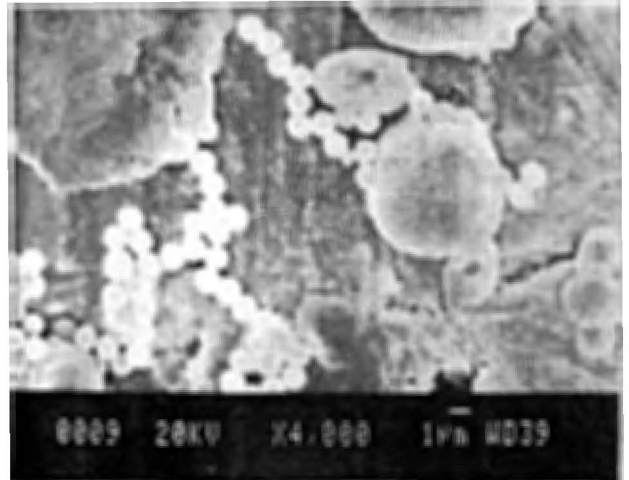
Aggregaat structuur

Uit figuur 3.6 kan geconcludeerd worden dat de fraktale dimensie bij elektrolytconcentraties boven de c.c.c. lager ligt. Hierdoor is het porositeitverloop in de aggregaten bij hoge elektrolytconcentraties minder sterk dan bij lage elektrolytconcentraties. Een mogelijke verklaring kan de structuur zijn van de aggregaten, die onder deze condities gevormd worden. De aggregaten bij lage elektrolytconcentraties zijn uit kleinere ketens zijn opgebouwd (bij lage elektrolytconcentraties treedt immers ketenvorming op). Het verschil in fraktale dimensie kan echter ook worden veroorzaakt doordat de diameter van de ketens, die bij lage elektrolytconcentraties ontstaan, door de malvern niet exact wordt gemeten. Indien een deeltje van de bolvorm afwijkt dan zal de diameter die de malvern berekend een overschatting zijn van zijn werkelijke waarde. De fraktale dimensies bij lage elektrolytconcentraties zullen hierdoor worden overschat en wijken in in werkelijkheid meer van drie af dan uit figuur 3.6 blijkt.

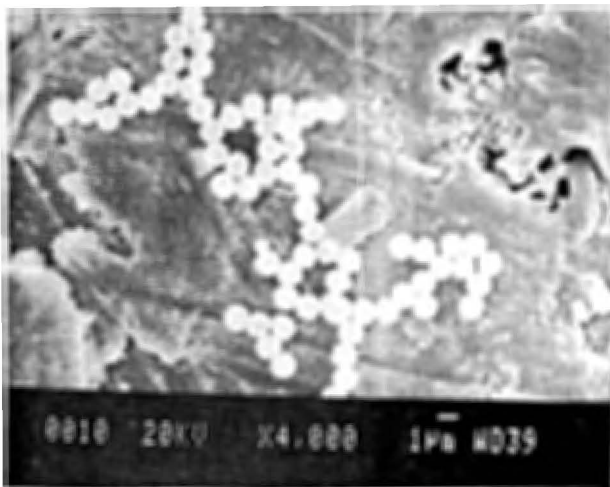
Het verschijnsel ketenvorming (§ 1.5) kan worden aangetoond met behulp van elektronenmikroscoopfoto's van diverse monsters tijdens een coagulatie-experiment met lage elektrolytconcentraties (figuur 4.2). Ook aan de grotere aggregaten is te zien dat ze opgebouwd zijn uit diverse kleinere keten-vormige aggregaten. Naast poreuze aggregaten kunnen ook zeer compacte aggregaten ontstaan (figuur 4.2d). Wel moet worden opgemerkt dat dit soort aggregaten nauwelijks in de monsters zijn aan te treffen.



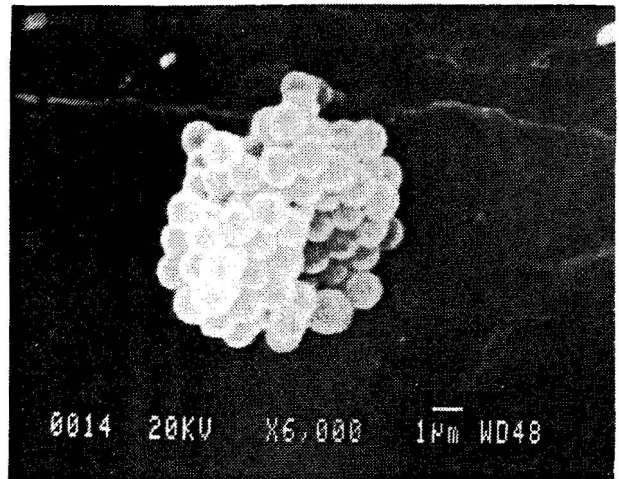
(a) $t=0.24$ ks



(b) $t=0.6$ ks



(c) $t=1.2$ ks



(d) $t=2.4$ ks

figuur 4.3 Aggregaatstructuur bij langzame coagulatie:
 $C=0.0288$ M H_2SO_4 / $N=200$ min^{-1}

Veroudering

De veroudering heeft geen significante invloed heeft op de coagulatesnelheid (fig.3.8). Kleine verschillen kunnen zijn ontstaan doordat de vastestoffracties niet exact dezelfde waren bij deze experimenten. Oorzaak zijn de diverse handelingen die met de latex zijn gedaan voor de kunstmatige veroudering.

Veroudering heeft echter wel invloed op eindgrootte bij coagulatie.

Hoofdstuk 5 Aanbevelingen voor verder onderzoek

-Karakteriseren polystyreen-latex:

- * Chemische aard oppervlaktegroepen
- * Oppervlaktelading/ potentiaal

Doel: 1. Theoretische onderbouwing van veroudering.

2. Hierdoor is het waarschijnlijk mogelijk het verschil te verklaren tussen coagulatie met zuur of met zout als elektrolyt.
3. Betere simulatie mogelijk (fysisch/chemische gegevens zijn met name nodig voor simulatie bij lage elektrolytconcentraties)

-Verder uitwerken coagulatiecoëfficiënt α_{sij} :

- * Afhankelijkheid van λ .
- * Elektrolytconcentratie afhankelijkheid.

Dit in verband met de verbetering van het model.

-Structuur (ketengroei) kwantificeren:

Meer gegevens omtrent de aggregaatstructuur, met name bij lage elektrolytconcentraties (sturen van de gewenste structuur). Om de aggregaatstructuur te kwantificeren kan naast de shapefaktor gedacht worden aan de volgende structuurparameters:

- * Specifiek oppervlak
- * Lengte-breedte verhouding van aggregaten
- * Afwijking van de bolvorm.
- * Insnoering.

Door kwantificering van ketengroei is ook eventuele correctie mogelijk van malvernparameters (d_{43} , shapefaktor) op niet bolvormige deeltjes.

Literatuur

1. J. Lyklema,
Principles of the stability of lyophobic colloidal dispersions in
non-aqueous media,
Adv. Colloid Interface Sci., 2, 65 (1968)
2. H.N. Stein,
Diktaat Colloidchemie,
Technische Universiteit Eindhoven, 1986
3. M. von Smoluchowski,
Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider
Lösungen,
Z. Physik. Chemie, 92, 129 (1917)
4. Higashitani, R. Ogawa, G. Hosokawa, Y. Matsuno,
Kinetic theory of shear coagulation for particles in a viscous flow,
J. Chem. Eng. of Japan, 15, 299 (1982)
5. G.K. Batchelor, J.T. Green,
The hydrodynamic interaction of two small freely-moving spheres in a
linear flow field,
J. Fluid Mech., 56, 375 (1972)
6. T.R. Camp, P.C. Stein,
Velocity gradients and internal work in fluid motion,
J. Boston Soc. Civ. Engrs, 30, 219 (1943)
7. K. Higashitani, K. Yamauchi, Y. Matsuno, G. Hosokawa,
Turbulent coagulation of particles dispersed in a viscous fluid,
J. Chem. Eng. of Japan, 16, 299 (1983)
8. G.I. Taylor,
Statistical theory of turbulence, Parts I-IV,
Proc. Roy. Soc. 151, 1935, pag.421-478

9. P.T.L. Koh, J.R.G. Andrews, P.T.H. Uhllehr,
Flocculation in stirred tanks,
Chem. Eng. Sci., 39, 975 (1984)
10. P.M. Adler,
Heterocoagulation in shear flow,
J. Colloid Interface Sci., 83,106 (1981)
11. H.E. Stanley, N. Ostrowsky,
On growth and form,
Martinus Nijhof Publishers, 1986, pag.111-133
12. H. Sonntag, Th. Florek, V. Schilov,
Linear coagulation and branching under condition of slow coagulation,
Adv. Colloid Interface Sci., 16,337 (1982)
13. I.L. Thomas, K.H. McCorkle,
Theory of oriented flocculation,
J. Colloid Interface Sci., 36, 110 (1971)
14. G.B.J. de Boer, C. de Weerd, D. Thoenes, H.W.J. Goosens,
Laser diffraction spectrometry: Fraunhofer diffraction versus Mie-
scattering,
Particle Characterization, 4, 14 (1987)
15. J.W. Goodwin, J. Hearn, C.C. Ho, R.H. Ottewill,
The preparation and characterisation of polymer latices formed in the
absence of surface active agents,
Br. Polym. J., 5, 347 (1973)
16. R.M. Jayasuriya, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff,
Characterisation of surface Endgroups in polystyrene latexes,
J. Polymer Sci., 23, 2819 (1985)
17. H. van Olphen, K.J. Mysels,
Physical chemistry: Enriching topics from colloid and surface science
Theorex La Jolla, California, 1975, pag.225-228

18. K.R. Westerterp, W.P.M. van Swaij, A.A.C.M. Beenackers,
Chemical reactor design and operation,
John Wiley & Sons, 1984, pag.50

19. L.A. Spielman,
Hydrodynamic aspects of flocculation,
NATO adv. Study Inst. ser., Ser. E27, 207 (1977)

Inhoudsopgave bijlagen

bijlage 1: Betekenis van A, B, C

bijlage 2: Coagulatie exp.21-11-1988;

$$N=200 \text{ min}^{-1} / C=0.1584 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$$

bijlage 3: Coagulatie exp.25-11-1988;

$$N=200 \text{ min}^{-1} / C=0.1152 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$$

bijlage 4: Coagulatie exp.24-11-1988;

$$N=200 \text{ min}^{-1} / C=0.0720 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$$

bijlage 5: Coagulatie exp.22-11-1988;

$$N=200 \text{ min}^{-1} / C=0.0576 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$$

bijlage 6: Coagulatie exp.17-11-1988;

$$N=200 \text{ min}^{-1} / C=0.0288 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$$

bijlage 7: Coagulatie exp.28-11-1988;

$$N=300 \text{ min}^{-1} / C=0.1584 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$$

bijlage 8: Coagulatie exp.15-12-1988;

$$N=300 \text{ min}^{-1} / C=0.1152 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$$

bijlage 9: Coagulatie exp.06-12-1988;

$$N=300 \text{ min}^{-1} / C=0.0720 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$$

bijlage 10: Coagulatie exp.08-12-1988_A;

$$N=300 \text{ min}^{-1} / C=0.0576 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%:$$

bijlage 11: Coagulatie exp.08-12-1988_B;

$$N=300 \text{ min}^{-1} / C=0.0288 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$$

bijlage 12: Coagulatie exp.14-10-1988;

$$N=200 \text{ min}^{-1} / C=0.50 \text{ M NaCl} / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$$

bijlage 13: Coagulatie exp.26-10-1988;

$$N=200 \text{ min}^{-1} / C=0.24 \text{ M NaCl} / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$$

bijlage 14: Coagulatie exp.19-10-11-1988;

$$N=200 \text{ min}^{-1} / C=0.12 \text{ M NaCl} / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$$

bijlage 15: Coagulatie exp.22-12-1988; monsterhoogte $h=0.75 \cdot D$ in plaats van $h=0.5 \cdot d$ bij de overige experimenten

$$N=300 \text{ min}^{-1} / C=0.1584 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$$

bijlage 16: Coagulatie exp.06-01-1989;

bewaart bij kamertemp. gedurende 3 maanden.

$N=200 \text{ min}^{-1} / C=0.1584 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$

bijlage 17: Coagulatie exp.16-01-1989;

verhitten 90 °C gedurende 3 dagen.

$N=200 \text{ min}^{-1} / C=0.1584 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$

bijlage 18: Coagulatie exp.19-01-1989;

Verhitten bij 90 °C gedurende 3 dagen met $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8+\text{AgNO}_3$

$N=200 \text{ min}^{-1} / C=0.1584 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / \text{vsf} = 0.002667 \text{ vol.}\%$

Bijlage 1

Voor identieke bollen geldt voor A, B, C als functie van q en λ :

$$q = 4\lambda/(1+\lambda)^2$$

Indien $s \gg 2$:

$$A = \frac{20-15q}{s^3} - \frac{48-60q+20q^2}{s^5} - \frac{25q^3}{s^6}$$

$$B = \frac{32-40q+40q^2/3}{s^5}$$

$$C = 2 - \frac{3}{s} - \frac{2(2-q)}{s^3} - \frac{15q(2-q)/2}{s^4}$$

Indien $s \approx 2$ (asymptotische vorm):

$$A = 1 - 2h(\lambda)(s-2)/\lambda q$$

$$C = 4(s-2)/q^2$$

B is niet bekend voor $s \approx 2$

Bijlage 2

coagulatie exp. 21-11-1988

N=200 min⁻¹

C=0.1584 M H₂SO₄

vaste stof fractie = 0.002667 vol%

t ks	d32 um	d43 um	sample- vol.con. %	verdun- ning	Shape- factor
0.00	1.10	1.10	0.0027	1	1.000
0.03	0.72	0.86	0.0007	4	0.953
0.12	0.85	1.84	0.0008	4	0.833
0.24	1.70	1.71	0.0019	3	0.468
0.36	0.87	1.35	0.0008	4	0.833
0.48	0.88	1.42	0.0008	4	0.833
0.60	0.98	2.70	0.0008	4	0.833
0.72	1.03	2.26	0.0008	4	0.833
0.84	1.09	2.52	0.0008	4	0.833
0.96	1.23	3.65	0.0009	4	0.741
1.08	1.38	5.03	0.0010	4	0.667
1.20	1.44	5.52	0.0010	4	0.667
1.32	1.79	7.91	0.0012	4	0.556
1.44	2.05	10.70	0.0012	4	0.556
1.56	2.07	9.63	0.0012	4	0.556
1.68	2.45	13.46	0.0014	4	0.476
1.86	2.95	18.16	0.0015	4	0.445
2.52	7.18	30.88	0.0026	4	0.256
2.70	8.47	37.99	0.0037	3	0.240
3.00	7.84	33.13	0.0050	2	0.267
3.30	10.07	42.83	0.0059	2	0.226
3.60	9.92	40.82	0.0055	2	0.242
3.90	19.93	42.36	0.0102	2	0.131
4.20	19.35	39.90	0.0113	2	0.118
4.80	21.30	43.97	0.0122	2	0.109
5.40	31.19	55.67	0.0119	2	0.112
6.00	26.72	49.76	0.0195	1	0.137
6.60	34.89	59.94	0.0232	1	0.115
7.20	35.25	58.98	0.0210	1	0.127
7.80	34.80	61.07	0.0255	1	0.105
8.40	37.61	60.60	0.0193	1	0.138
9.60	40.65	62.95	0.0245	1	0.109
10.80	40.59	64.60	0.0216	1	0.123
12.00	40.84	62.59	0.0280	1	0.095
13.20	43.15	63.29	0.0218	1	0.122
14.40	44.84	65.50	0.0255	1	0.105

C1 = 1.47 1/s

D = 2.46

Bijlage 3

coagulatie exp. 25-11-1988

N=200 min⁻¹

C=0.1152 M H₂SO₄

vaste stof fractie = 0.002667 vol%

t ks	d32 um	d43 um	Sample- vol.con. %	verdun- ning	Shape- factor
0.00	1.10	1.10	0.0027	1	1.000
0.03	0.70	0.82	0.0005	4	1.334
0.12	0.79	0.97	0.0005	4	1.334
0.24	0.84	1.16	0.0005	4	1.334
0.36	0.86	1.32	0.0005	4	1.334
0.48	0.95	1.62	0.0005	4	1.334
0.60	1.03	1.95	0.0006	4	1.111
0.72	1.13	2.43	0.0006	4	1.111
0.84	1.22	3.08	0.0006	4	1.111
0.96	1.33	3.67	0.0006	4	1.111
1.08	1.65	4.49	0.0007	4	0.953
1.20	1.94	5.83	0.0007	4	0.953
1.50	2.39	7.51	0.0008	4	0.833
1.80	2.85	9.58	0.0013	3	0.684
2.10	3.45	11.25	0.0013	3	0.684
2.40	3.64	11.92	0.0024	2	0.556
2.70	4.14	13.29	0.0026	2	0.513
3.00	7.35	16.04	0.0059	2	0.226
3.30	8.03	16.51	0.0042	3	0.212
3.60	8.46	16.86	0.0041	3	0.217
3.90	8.77	17.28	0.0042	3	0.212
4.20	8.94	17.46	0.0062	2	0.215
4.80	9.50	18.26	0.0065	2	0.205
5.40	11.01	20.37	0.0070	2	0.191
6.00	10.78	20.45	0.0072	2	0.185
6.60	11.82	21.93	0.0065	2	0.205
7.20	11.92	22.18	0.0067	2	0.199
7.80	12.42	23.25	0.0072	2	0.185
8.40	13.27	24.39	0.0066	2	0.202
9.00	13.73	24.89	0.0072	2	0.185
9.60	14.10	25.43	0.0068	2	0.196
10.20	13.98	26.66	0.0068	2	0.196
10.80	14.79	26.34	0.0070	2	0.191

C1 = 1.58 1/s

D = 2.32

Bijlage 4

coagulatie exp. 24-11-1988

N=200 min⁻¹

C= 0.072 M H₂SO₄

vaste stof fractie = 0.002667 vol%

t ks	d32 um	d43 um	sample vol.con. %	verdun- ning	Shape- factor
0.00	1.10	1.10	0.0027	1	1.000
0.03	0.68	0.77	0.0003	5	1.778
0.12	0.76	0.94	0.0005	4	1.334
0.24	0.80	1.07	0.0005	4	1.334
0.36	0.84	1.26	0.0005	4	1.334
0.48	0.91	1.46	0.0005	4	1.334
0.60	0.98	1.72	0.0005	4	1.334
0.72	1.06	2.04	0.0005	4	1.334
0.84	1.16	2.45	0.0006	4	1.111
0.96	1.18	2.71	0.0006	4	1.111
1.08	1.27	3.15	0.0006	4	1.111
1.20	1.54	3.72	0.0007	4	0.953
1.50	1.88	5.06	0.0007	4	0.953
1.80	2.25	6.37	0.0007	4	0.953
2.10	2.55	7.24	0.0007	4	0.953
2.40	2.83	8.10	0.0008	4	0.833
2.70	2.89	8.16	0.0008	4	0.833
3.00	5.08	9.90	0.0024	4	0.278
3.30	5.36	10.54	0.0034	3	0.261
3.60	5.74	11.36	0.0036	3	0.247
3.90	5.46	10.56	0.0034	3	0.261
4.20	6.19	11.77	0.0036	3	0.247
4.80	6.58	12.38	0.0029	3	0.307
5.40	7.39	13.45	0.0036	3	0.247
6.00	7.23	13.00	0.0033	3	0.269
6.60	7.74	14.05	0.0037	3	0.240
7.20	8.41	14.96	0.0036	3	0.247
7.80	8.37	14.88	0.0056	2	0.238
8.40	8.44	14.98	0.0057	2	0.234
9.00	8.17	14.39	0.0059	2	0.226
9.60	8.69	14.94	0.0051	2	0.261
10.20	7.73	13.37	0.0049	2	0.272
10.80	8.64	15.32	0.0057	2	0.234

C1 = 1.21 1/s

D = 2.28

Bijlage 5

coagulatie exp. 22-11-1988

N=200 min⁻¹

C=0.0576 M H₂SO₄

vaste stof fractie = 0.002667 vol%

t ks	d32 um	d43 um	sample vol.con. %	verdun- ning	Shape- factor
0.00	1.10	1.10	0.0027	1	1.000
0.03	0.68	0.77	0.0005	5	1.067
0.12	0.68	0.77	0.0005	5	1.067
0.24	0.70	0.84	0.0005	6	0.889
0.36	0.82	1.05	0.0007	4	0.953
0.48	0.85	1.15	0.0007	4	0.953
0.60	0.86	1.22	0.0007	4	0.953
0.90	0.97	1.60	0.0008	4	0.833
1.20	1.11	2.00	0.0009	4	0.741
1.50	1.13	2.22	0.0008	4	0.833
1.80	1.19	2.43	0.0009	4	0.741
2.10	1.51	3.03	0.0011	4	0.606
2.40	1.58	3.38	0.0010	4	0.667
2.70	1.65	3.58	0.0011	4	0.606
3.00	1.83	4.23	0.0012	4	0.556
3.30	1.88	4.42	0.0012	4	0.556
3.60	2.15	5.14	0.0013	4	0.513
4.20	2.28	5.43	0.0012	4	0.556
4.80	2.53	6.14	0.0014	4	0.476
5.40	2.58	6.22	0.0014	4	0.476
6.00	2.86	6.98	0.0015	4	0.445
6.60	3.01	7.19	0.0014	4	0.476
7.20	3.14	7.51	0.0015	4	0.445
7.80	3.15	7.47	0.0014	4	0.476
8.40	3.23	7.62	0.0015	4	0.445
9.00	3.29	7.85	0.0016	4	0.417
9.60	3.50	8.24	0.0015	4	0.445
10.20	3.55	8.33	0.0015	4	0.445
10.80	3.67	8.30	0.0015	4	0.445

C1 = 0.64 1/s

D = 2.62

Bijlage 6

coagulatie exp. 17-11-1988

N=200 min⁻¹

C=0.0288 M H₂SO₄

vaste stof fractie = 0.002667 vol%

t ks	d32 um	d43 um	sample vol.con. %	verdun- ning	Shape- factor
0.00	1.10	1.10	0.0027	1	1.000
0.03	0.68	0.77	0.0006	4	1.111
0.12	0.70	0.82	0.0006	4	1.111
0.24	0.74	0.90	0.0006	4	1.111
0.36	0.84	1.07	0.0007	4	0.953
0.48	0.85	1.10	0.0007	4	0.953
0.60	0.83	1.12	0.0007	4	0.953
0.78	0.86	1.21	0.0007	4	0.953
0.96	0.94	1.33	0.0009	4	0.741
1.08	0.88	1.37	0.0007	4	0.953
1.20	0.89	1.38	0.0007	4	0.953
1.32	0.92	1.47	0.0007	4	0.953
1.50	0.97	1.61	0.0008	4	0.833
1.80	1.02	1.72	0.0008	4	0.833
1.92	1.09	1.94	0.0008	4	0.833
2.10	1.13	2.02	0.0008	4	0.833
2.28	1.11	2.22	0.0008	4	0.833
2.70	1.12	2.15	0.0008	4	0.833
3.00	1.19	2.34	0.0008	4	0.833
3.30	1.42	2.70	0.0010	4	0.667
3.60	1.40	2.63	0.0010	4	0.667
3.90	1.56	3.08	0.0010	4	0.667
4.20	1.59	3.35	0.0010	4	0.667
4.50	1.59	3.11	0.0010	4	0.667
4.80	1.65	3.62	0.0010	4	0.667
5.40	1.66	3.30	0.0011	4	0.606
6.00	1.66	3.45	0.0010	4	0.667
6.60	1.65	3.45	0.0010	4	0.667
6.90	2.02	4.42	0.0011	4	0.606
7.20	2.09	4.70	0.0011	4	0.606
8.40	1.97	4.27	0.0011	4	0.606
9.60	2.02	4.36	0.0011	4	0.606
10.80	2.13	4.66	0.0012	4	0.556

C1 = 0.43 1/s

D = 2.65

Bijlage 7

coagulatie exp. 28-11-1988

N=300 min⁻¹

C=0.1584 M H₂SO₄

vaste stof fractie = 0.002667 vol%

t ks	d32 um	d43 um	sample- vol.con. %	verdun- ning	Shape- factor
0.00	1.10	1.10	0.0027	1	1.000
0.03	0.73	0.88	0.0006	4	1.111
0.12	0.86	1.10	0.0008	4	0.833
0.24	0.90	1.41	0.0008	4	0.833
0.36	1.03	1.36	0.0008	4	0.833
0.48	1.25	3.02	0.0009	4	0.741
0.60	1.77	5.25	0.0011	4	0.606
0.72	2.17	7.42	0.0013	4	0.513
0.84	2.53	9.68	0.0014	4	0.476
0.96	3.06	11.93	0.0016	4	0.417
1.08	3.46	13.07	0.0017	4	0.392
1.20	3.97	15.26	0.0025	3	0.356
1.50	8.91	21.54	0.0048	3	0.185
1.80	10.68	24.77	0.0050	3	0.178
2.10	11.72	27.56	0.0048	3	0.185
2.40	12.67	28.06	0.0074	2	0.180
2.70	14.29	30.88	0.0077	2	0.173
3.00	22.31	32.74	0.0105	2	0.127
3.30	23.67	32.70	0.0112	2	0.119
3.60	23.89	34.03	0.0192	1	0.139
3.90	25.64	34.99	0.0115	2	0.116
4.20	24.24	34.57	0.0106	2	0.126
4.80	25.29	35.63	0.0115	2	0.116
5.40	27.87	36.75	0.0123	2	0.108
6.00	27.07	36.00	0.0113	2	0.118
6.60	27.92	36.43	0.0115	2	0.116
7.20	26.56	36.30	0.0219	1	0.122
7.80	27.00	36.69	0.0201	1	0.133
8.40	27.88	36.69	0.0203	1	0.131
9.00	26.78	36.60	0.0206	1	0.129
9.60	26.83	36.49	0.0200	1	0.133
10.20	26.97	36.62	0.0188	1	0.142
10.80	29.23	37.55	0.0204	1	0.131

C1 = 2.44 1/s

D = 2.40

Bijlage 8

coagulatie exp. 15-12-1988

N=300 min⁻¹

C=0.1152 M H₂SO₄

vaste stof fractie = 0.002667 vol%

t ks	d32 um	d43 um	sample vol.con. %	verdun- ning	Shape- factor
0.00	1.10	1.10	0.0027	1	1.000
0.03	0.71	0.83	0.0005	4	1.334
0.12	0.89	0.99	0.0006	4	1.111
0.24	0.92	1.89	0.0006	4	1.111
0.36	0.95	2.63	0.0006	4	1.111
0.48	1.03	3.74	0.0006	4	1.111
0.60	1.22	5.14	0.0007	4	0.953
0.72	1.29	6.73	0.0007	4	0.953
0.84	1.64	7.60	0.0008	4	0.833
0.96	1.93	9.13	0.0008	4	0.833
1.08	2.20	9.63	0.0009	4	0.741
1.20	2.48	10.67	0.0009	4	0.741
1.50	3.21	12.45	0.0010	4	0.667
1.80	3.89	14.35	0.0010	4	0.667
2.10	4.46	15.48	0.0017	3	0.523
2.40	4.93	16.65	0.0029	2	0.460
2.70	5.10	17.75	0.0028	2	0.476
3.00	8.86	19.51	0.0059	2	0.226
3.30	9.68	21.03	0.0044	3	0.202
3.60	10.50	21.78	0.0045	3	0.198
3.90	11.08	22.89	0.0046	3	0.193
4.20	11.55	23.42	0.0044	3	0.202
4.80	12.36	24.95	0.0045	3	0.198
5.40	13.08	25.82	0.0063	2	0.212
6.00	13.39	25.84	0.0064	2	0.208
6.60	14.09	26.85	0.0069	2	0.193
7.20	14.34	27.34	0.0070	2	0.191
7.80	14.30	27.28	0.0061	2	0.219
8.40	13.07	26.39	0.0061	2	0.219
9.00	14.10	28.05	0.0062	2	0.215
9.60	14.63	27.98	0.0060	2	0.222
10.20	14.42	28.38	0.0122	1	0.219
10.80	14.58	27.44	0.0119	1	0.224

C1 = 2.31 1/s

D = 2.30

Bijlage 9

coagulatie exp. 06-12-1988

N=300 min⁻¹

C=0.072 M H₂SO₄

vaste stof fractie = 0.002667 vol%

t ks	d32 um	d43 um	sample vol.con. %	verdun- ning	Shape- factor
0.00	1.10	1.10	0.0027	1	1.000
0.03	0.72	0.87	0.0006	4	1.111
0.12	0.84	1.07	0.0007	4	0.953
0.24	0.87	1.19	0.0007	4	0.953
0.36	0.93	1.40	0.0007	4	0.953
0.48	1.03	1.68	0.0008	4	0.833
0.60	1.13	1.93	0.0008	4	0.833
0.72	1.15	2.16	0.0008	4	0.833
0.84	1.48	2.69	0.0010	4	0.667
0.96	1.54	2.87	0.0011	4	0.606
1.08	1.65	3.19	0.0011	4	0.606
1.20	1.72	3.33	0.0011	4	0.606
1.50	1.88	3.83	0.0012	4	0.556
1.80	2.08	4.38	0.0013	4	0.513
2.10	2.24	4.88	0.0013	4	0.513
2.40	2.50	5.52	0.0014	4	0.476
2.70	2.71	5.92	0.0014	4	0.476
3.00	2.86	6.40	0.0014	4	0.476
3.30	3.06	6.83	0.0014	4	0.476
3.60	3.15	7.05	0.0015	4	0.445
3.90	3.31	7.45	0.0014	4	0.476
4.20	3.40	7.59	0.0015	4	0.445
4.80	3.71	8.35	0.0016	4	0.417
5.40	3.92	8.89	0.0017	4	0.392
6.00	4.09	9.17	0.0017	4	0.392
6.60	4.16	9.38	0.0021	3	0.423
7.20	4.30	9.83	0.0023	3	0.387
7.80	4.54	9.89	0.0023	3	0.387
8.40	4.62	10.28	0.0022	3	0.404
9.00	4.86	10.97	0.0023	3	0.387
9.60	4.91	11.01	0.0023	3	0.387
10.20	4.95	10.93	0.0023	3	0.387
10.80	5.01	11.15	0.0024	3	0.370

C1 = 1.05 1/s

D = 2.58

Bijlage 10

coagulatie exp. 08-12-1988_A

N=300 min-1

C=0.0576 M H2SO4

vaste stof fraktie = 0.002667 vol%

t ks	d32 um	d43 um	sample vol.con. %	verdun- ning	Shape- factor
0.00	1.10	1.10	0.0027	1	1.000
0.03	0.71	0.85	0.0006	4	1.111
0.12	0.83	1.05	0.0008	4	0.833
0.24	0.87	1.14	0.0008	4	0.833
0.36	0.89	1.25	0.0008	4	0.833
0.48	0.96	1.44	0.0008	4	0.833
0.60	1.04	1.64	0.0008	4	0.833
0.72	1.11	1.80	0.0009	4	0.741
0.84	1.15	1.90	0.0008	4	0.833
0.96	1.15	2.05	0.0008	4	0.833
1.08	1.16	2.08	0.0012	3	0.741
1.20	1.22	2.27	0.0012	3	0.741
1.50	1.52	2.68	0.0014	3	0.635
1.80	1.68	3.00	0.0015	3	0.593
2.10	1.79	3.24	0.0016	3	0.556
2.40	1.86	3.41	0.0016	3	0.556
2.70	1.97	3.69	0.0016	3	0.556
3.00	2.02	3.77	0.0016	3	0.556
3.30	2.07	3.86	0.0017	3	0.523
3.60	2.13	4.03	0.0017	3	0.523
3.90	2.17	4.07	0.0017	3	0.523
4.20	2.23	4.25	0.0017	3	0.523
4.80	2.26	4.30	0.0018	3	0.494
5.40	2.40	4.58	0.0018	3	0.494
6.00	2.44	4.71	0.0018	3	0.494
6.60	2.50	4.83	0.0020	3	0.445
7.20	2.51	4.78	0.0018	3	0.494
7.80	2.53	4.86	0.0019	3	0.468
8.40	2.57	4.92	0.0019	3	0.468
9.00	2.60	5.00	0.0020	3	0.445
9.60	2.66	5.12	0.0018	3	0.494
10.20	2.64	5.09	0.0019	3	0.468
10.80	2.64	5.10	0.0019	3	0.468

C1 = 0.75 1/s

D = 2.55

Bijlage 11

coagulatie exp. 08-12-1988_B

N=300 min⁻¹

C=0.0288 M H₂SO₄

vaste stof fractie = 0.002667 vol%

t ks	d32 um	d43 um	sample vol.con. %	verdun- ning	Shape- factor
0.00	1.10	1.10	0.0027	1	1.000
0.03	0.73	0.89	0.0007	4	0.953
0.12	0.83	1.26	0.0008	4	0.833
0.24	0.88	1.38	0.0008	4	0.833
0.36	0.94	1.71	0.0009	4	0.741
0.48	0.98	1.89	0.0009	4	0.741
0.60	1.00	1.93	0.0009	4	0.741
0.72	0.98	2.03	0.0009	4	0.741
0.84	1.00	2.11	0.0009	4	0.741
0.96	1.06	2.22	0.0010	4	0.667
1.08	1.08	2.30	0.0009	4	0.741
1.20	1.11	2.42	0.0010	4	0.667
1.50	1.19	2.56	0.0010	4	0.667
1.80	1.18	3.20	0.0010	4	0.667
2.10	1.37	3.96	0.0011	4	0.606
2.40	1.57	4.01	0.0013	4	0.513
2.70	1.67	4.07	0.0014	4	0.476
3.00	1.69	3.98	0.0012	4	0.556
3.30	1.75	4.11	0.0013	4	0.513
3.60	1.74	4.00	0.0013	4	0.513
3.90	1.82	4.06	0.0013	4	0.513
4.20	1.93	4.01	0.0011	5	0.485
4.80	1.85	3.92	0.0013	4	0.513
5.40	1.92	4.06	0.0013	4	0.513
6.00	1.95	4.07	0.0013	4	0.513
6.60	2.00	4.04	0.0014	4	0.476
7.20	2.01	4.01	0.0013	4	0.513
7.80	2.01	3.96	0.0013	4	0.513
8.40	2.03	4.09	0.0013	4	0.513
9.00	2.06	4.18	0.0013	4	0.513
9.60	2.12	4.05	0.0014	4	0.476

C1 = 0.50 1/s

D = 2.55

Bijlage 12

coagulatie met NaCl

N=200 min⁻¹

vaste stof fraktie = 0.000889 vol%

C=0.50 M NaCl

t ks	d43 um
0.00	1.10
0.03	12.32
0.09	8.42
0.15	11.43
0.21	14.84
0.27	10.84
0.33	14.12
0.39	12.05
0.45	14.72
0.51	15.27
0.57	13.92
0.72	13.32
0.90	13.62
1.08	12.69
1.32	12.94
1.50	11.52
1.80	14.19
2.10	13.47
2.40	13.22
2.70	15.54
3.00	14.16
3.60	19.31
4.20	10.02
4.80	13.05
5.40	10.84
6.00	12.64
6.60	13.08
7.20	10.85
8.40	15.54
9.60	15.71
10.80	16.31

Bijlage 13

coagulatie met NaCl

N=200 min⁻¹

vaste stof fraktie = 0.000889 vol%

C=0.24 M NaCl

t	d43
ks	um
0.00	1.10
0.03	11.69
0.09	12.64
0.15	10.08
0.21	9.17
0.30	10.32
0.36	11.12
0.60	10.59
0.90	10.81
1.20	13.05
1.50	9.87
1.80	11.10
2.10	16.38
2.40	14.75
3.00	15.25
3.60	15.83
6.00	27.07

Bijlage 14

coagulatie met NaCl

N=200 min⁻¹

vaste stof fraktie = 0.000889 vol%

C=0.12 M NaCl

t	d ₄₃
ks	um
0.00	1.10
0.03	7.74
0.06	5.94
0.09	5.45
0.12	1.83
0.18	3.65
0.24	4.97
0.30	2.32
0.36	1.52
0.42	1.80
0.48	1.44
0.54	4.24
0.60	3.19
0.72	1.37
0.84	2.90
1.02	2.86
1.20	1.50
1.50	1.35
1.80	1.34
2.10	1.60
2.40	9.40
2.70	1.44
3.00	1.63
3.30	1.54
3.60	1.49
4.20	1.81
4.80	2.18
5.40	2.76
6.00	2.16
7.20	3.71
8.40	10.36
9.60	1.71
10.80	7.97

Bijlage 15

Monsterhoogte $h=0.75 \cdot D$
 coagulatie exp. 22-12-1988
 $N=300 \text{ min}^{-1}$

$C=0.1584 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

vaste stof fraktie = 0.002667 vol%

t ks	d32 um	d43 um	sample vol.con. %	verdun- ning	Shape- factor
0.00	1.10	1.10	0.0027	1	1.000
0.03	0.87	0.97	0.0007	4	0.953
0.12	0.87	1.11	0.0007	4	0.953
0.24	0.87	1.28	0.0007	4	0.953
0.36	1.04	4.28	0.0008	4	0.833
0.48	1.20	5.45	0.0009	4	0.741
0.60	1.30	4.87	0.0009	4	0.741
0.72	1.43	6.96	0.0010	4	0.667
0.84	1.95	9.15	0.0012	4	0.556
0.96	2.32	11.97	0.0013	4	0.513
1.08	2.79	16.49	0.0014	4	0.476
1.20	3.35	19.58	0.0015	4	0.445
1.50	5.93	22.24	0.0027	4	0.247
1.80	7.70	28.49	0.0044	3	0.202
2.10	8.54	29.21	0.0046	3	0.193
2.40	10.15	34.91	0.0066	2	0.202
2.70	13.00	36.81	0.0083	2	0.161
3.00	22.66	39.80	0.0114	2	0.117
3.30	23.69	40.36	0.0124	2	0.108
3.60	25.30	42.21	0.0126	2	0.106
3.90	25.43	41.63	0.0132	2	0.101
4.20	26.61	42.77	0.0129	2	0.103
4.80	28.02	44.19	0.0123	2	0.108
5.40	29.40	44.34	0.0114	2	0.117
6.00	29.46	44.18	0.0137	2	0.097
6.60	30.87	45.41	0.0133	2	0.100
7.20	31.75	45.59	0.0127	2	0.105
7.80	31.59	45.49	0.0131	2	0.102
8.40	31.11	44.82	0.0130	2	0.103
9.00	31.79	45.65	0.0123	2	0.108
9.60	32.24	45.62	0.0137	2	0.097
10.20	32.61	45.78	0.0131	2	0.102
10.80	32.40	45.82	0.0125	2	0.107

Voor experiment onder de zelfde condities en $h=0.5 \cdot D$:
 zie bijlage 7

Bijlage 16

Invloed van de veroudering van latex
N=200 min⁻¹
C=0.1584 M H₂SO₄
vaste stof fraktie= 0.002667 vol%

bewaart bij kamertemp.
gedurende 3.5 maand
datum exp.: 06-01-89

t	d_{43}
ks	um

0.00	1.10
0.03	0.90
0.12	1.13
0.24	1.24
0.36	2.35
0.48	1.83
0.60	2.27
0.72	3.05
0.84	4.19
0.96	6.21
1.08	7.94
1.20	10.40
1.50	13.19
1.80	16.82
2.10	20.72
2.40	23.16
2.70	24.34
3.00	27.67
3.30	27.03
3.60	29.88
3.90	31.60
4.20	32.41
4.80	34.09
5.40	35.65
6.00	37.06
6.60	36.73
7.20	38.30
7.80	37.36
8.40	37.69
9.00	38.28
9.60	38.21
10.20	38.77
10.80	38.64

$C_1 = 1.78 \text{ l/s}$

Voor coagulatie exp. met verse latex
zie bijlage 2

Bijlage 17

Invloed van de veroudering van latex
N=200 min⁻¹
C=0.1584 M H₂SO₄
vaste stof fraktie= 0.002667 vol%

verwarmd bij 90 C
gedurende 3 dagen
datum exp.: 16-01-89

t	d43
ks	um
0.00	1.10
0.03	1.77
0.12	1.83
0.24	1.94
0.36	2.33
0.48	2.72
0.60	4.61
0.72	6.66
0.84	8.34
0.96	11.07
1.08	14.13
1.20	17.98
1.80	26.13
2.40	29.18
3.00	32.83
3.60	38.31
4.20	38.00
4.80	36.83
5.40	41.03
6.00	40.76
6.60	38.48
7.20	38.41
7.80	38.13
8.40	37.99
9.00	39.01
9.60	38.54
10.20	38.03
10.80	39.20

C1 = 2.18 1/s

Voor coagulatie exp. met verse latex
zie bijlage 2

Bijlage 18

Invloed van de veroudering van latex
N=200 min⁻¹
C=0.1584 M H₂SO₄
vaste stof fraktie= 0.002667 vol%

geoxideerd met AgNO₃+K₂S₂O₈
bij 90 C gedurende 3 dagen
datum exp.: 19-01-89

t	d43
ks	um

0.00	1.10
0.03	1.74
0.12	1.77
0.24	1.80
0.36	2.09
0.48	2.35
0.60	2.98
0.72	3.41
0.84	4.34
0.96	5.16
1.08	6.18
1.20	8.10
1.50	12.53
1.80	15.47
2.40	22.09
2.70	22.54
3.00	24.41
3.30	27.23
3.60	28.19
3.90	31.24
4.20	31.76
4.80	31.21
5.40	34.84
6.00	32.01
6.60	31.56
7.20	31.99
7.80	32.23
8.40	31.45
9.60	31.25
10.20	32.54
10.80	31.88

C1 = 1.38 1/s

Voor coagulatie exp. met verse latex
zie bijlage 2

Symbolenlijst:

a_1	= straal primair deeltje	[m]
$A_{1(2)} = A_{2(1)} = A$	= Hamakerconstante	[J]
C	= elektrolytconcentratie	[mol/m ³]
d_i	= diameter deeltje bestaande uit i primaire deeltjes	[m]
d_{43}	= volume gemiddelde diameter	[m]
d_{32}	= massa gemiddelde diameter	[m]
D	= fraktale dimensie	[-]
D_v	= vatdiameter	[m]
e	= elementaire lading	[C]
E	= extinctie	[-]
f_A	= $-(dV_{A1j}/ds)/A$	[-]
F_{A1j}	= London-van der Waals kracht	[N]
H	= afstand tussen de twee boloppervlakken	[m]
I	= intensiteit uittredend licht	[W/m ²]
I_0	= intensiteit binnentredend licht	[W/m ²]
J_{1j}	= botsingsfrequentie met interacties	[s ⁻¹ m ⁻³]
J_{1j}^0	= botsingsfrequenties volgens Smoluchowski	[s ⁻¹ m ⁻³]
k	= Boltzmanconstante	[J K ⁻¹]
K	= koppel van roerder	[Nm]
l	= lengte lichtstraal in het cuvet	[m]
n_i, n_j, n_k	= aantal deeltjesconcentratie	[m ⁻³]
n_i^*, n_j^*, n_k^*	= dimensiloze deeltjesconcentratie: n/N_0	[-]
N_0	= aantal deeltjesconcentratie op $t=0$	[m ⁻³]
N_s	= $6\pi\mu a_{1j} \dot{\gamma} / A$	[-]
OB	= 'obscuration': lichtabsorbtie	[-]
P	= gedissipeerd vermogen	[W]
r	= afstand tussen de deeltjesmiddelpunten	[m]
R_{1j}, R_{1k}	= botsingsstraal van twee primaire deeltjes	[m]
s	= r/a_1 = afstand tussen de deeltjesmiddelpunten	[-]
s^*	= $\ln(t^*)$	[-]

t^*	$= \dot{\gamma} a_1^3 N_0 t = \text{dimensieloze tijd}$	[-]
t^+	$= \dot{\gamma} t$	[-]
T	$= \text{temperatuur}$	[K]
V	$= \text{relatieve snelheid tussen deeltjes}$	[m.s ⁻¹]
V_{attr}	$= \text{attraktie-energie} = \text{London van de Waals attractie}$	[J]
V_{rep}	$= \text{repulsie energie}$	[J]
V_{tot}	$= \text{totale potentiele energie}$	[J]
V_v	$= \text{Volume van vat}$	[m ³]
x	$= \text{carthesische coördinaat}$	[m]
y	$= \text{carthesische coördinaat}$	[m]
$z(y)$	$= \text{functie carthesische coördinaat } z$	
	$\text{voor de rand van het interceptiegebied}$	[m]
z	$= \text{lading van het tegenion (aantal maal } e)$	[-]

Griekse symbolen:

α_{sij}	$= \text{coagulatie coefficient voor shear-coagulatie}$	[-]
α_{tij}	$= \text{coagulatie coefficient voor turbulente-coagulatie}$	[-]
$\dot{\gamma}$	$= \text{gemiddelde snelheidsgradient}$	[s ⁻¹]
ϵ	$= (\S 1.3) \text{ dielektrische constante}$	[C ² Nm ²]
ϵ	$= (\S 1.4.2) \text{ energie-dissipatie per massa-eenheid}$	[W kg ⁻¹]
ϵ	$= (\S 1.5) \text{ porositeit}$	[-]
η	$= \text{schaal van kleinste turbulentie}$	[m]
θ	$= \text{bolcoördinaat}$	[-]
λ	$= a_i/a_j$	[-]
μ	$= \text{dynamische viscositeit}$	[Nsm ⁻²]
ν	$= \text{kinematische viscositeit}$	[m ² s ⁻¹]
ρ	$= \text{soortelijke massa fluïdum}$	[kg m ³]
φ	$= \text{volumefractie vaste stof}$	[-]
ϕ	$= \text{bolcoördinaat}$	[-]
ψ_0	$= \text{oppervlakte-potentiaal}$	[V]
τ	$= \text{verblijftijd}$	[s]
τ_m	$= \text{micromengtijd}$	[s]

indexen: i, j, k = aantal primaire deeltjes in een aggregaat