

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Fakultät Life Sciences

**Untersuchungen zum temperaturabhängigen Schaumverhalten und zur
Schaumstruktur von ausgewählten Tensidsystemen aus dem Bereich der
tertiären Erdölförderung**

Bachelorarbeit

im Studiengang Biotechnologie

vorgelegt von

Shahrzad Mohammadi



Hamburg

28. Februar 2018

Gutachter: Prof. Dr. Birger Anspach (HAW Hamburg)

Gutachter: Dr. Thomas Willers (KRÜSS GmbH)

Diese Abschlussarbeit wurde betreut und erstellt in der Firma KRÜSS GmbH in Hamburg.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung der Bachelorarbeit motiviert und unterstützt haben.

Zuerst geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. Anspach und Frau Prof. Dr. Cornelissen, die in der Zeit während der Anfertigung meiner Arbeit sehr geduldig und verständnisvoll waren. Ihr Verständnis und die motivierenden Worte haben unter anderem dazu geführt, dass ich diese Arbeit zum Abschluss bringen konnte.

Herzlichen Dank auch an die Kolleginnen und Kollegen der Firma KRÜSS für die sowohl seelische als auch fachliche Unterstützung im gesamten Zeitraum. Sowohl die vielen Nachfragen (in der Küche und auf dem Flur) nach dem Stand meiner Arbeit, als auch die zahlreichen interessanten Fachgespräche mit diversen Kollegen, insbesondere mit meinem Betreuer, Dr. Thomas Willers, haben mich immer weiter animiert, weiter zu machen.

Ein besonderer Dank geht an den Kollegen Herrn Dr. Kirchner, der mich nahezu jeden Tag nach seinem Feierabend in einem kurzen persönlichen Gespräch besonders motiviert hat. Auch der Kollegin Frau Dr. Bilke-Krause möchte ich mich für die aufbauenden Worte in den letzten späten Abendstunden danken.

Zum Schluss möchte ich mich bei meinen Eltern - deren Unterstützung mir ganz besonders viel bedeutet - bedanken. Nicht nur während der Anfertigung der Abschlussarbeit, sondern während der gesamten Studienzzeit, habt ihr mich mit allen Mitteln, sei es z.B. die späte Abholung aus der Bibliothek uvm., unterstützt. Dafür danke ich Euch sehr!

Inhalt

Abbildungsverzeichnis.....	4
Tabellenverzeichnis.....	8
Abkürzungen	9
1 Einleitung	10
1.1 Hintergrund	10
1.2 Motivation.....	10
1.3 Zielsetzung.....	11
2. Basiswissen zum Thema Tenside und Schaum	12
2.1 Aufbau, Klassifizierung und Wirkungsweise von Tensiden	12
2.2 Theorie der flüssigen Schäume	15
2.2.1 Schaumbildung.....	15
2.2.2 Schaumstruktur.....	17
2.2.3 Die Drainage der Flüssigkeit	20
2.2.4 Die Disproportionierung der Blasen (Ostwald-Reifung).....	21
2.2.5 Die Koaleszenz der Schaumblasen	22
2.2.6 Messmethoden zur Bestimmung der Schaumeigenschaften.....	23
3. Methoden der Erdölförderung.....	25
3.1 Tertiäre Erdölförderung (Enhanced Oil Recovery – EOR)	25
3.2 Bedeutung von Schaumbildnern in der EOR.....	27
3.3 Einfluss der Temperatur auf die Schaumbildung in der EOR.....	28
4. Material und Methoden	29
4.1 Tensidsysteme	29
4.1.1 Triton X-100.....	29
4.1.2 Bio-Terge® AS-40	29
4.1.3 Variation der Parameter Konzentration und Temperatur	30
4.2 Die Schaummessmethode mit dem Dynamic Foam Analyzer DFA100	31
4.2.1 Aufbau des Messgerätes.....	31
4.2.2 Untersuchung von Bildung und Zerfall des Schaumes mit dem DFA 100.....	32
4.2.3 Das Messprinzip der Schaumhöhenmessung	34
4.2.4 Messprinzip der Schaumstrukturmessung	38
4.2.5 Die Foam Analysis Software.....	39
5. Ergebnisse und Diskussion	40
5.1 Temperaturabhängigkeit der Schaumeigenschaften für Triton X-100.....	40

5.1.1 Schaumbildung	40
5.1.2 Schaumzerfall.....	43
5.1.3 Schaumstruktur.....	45
5.2 Temperaturabhängigkeit der Schaumeigenschaften für Bio-Terge AS-40	50
5.2.1 Schaumbildung	50
5.2.2 Schaumzerfall.....	51
5.2.3 Schaumstruktur.....	56
5.3 Vergleich von Triton X-100 und Bio-Terge AS-40 hinsichtlich der Schaumeigenschaften und deren Temperaturabhängigkeit.....	60
5.3.1 Schaumbildung	60
5.3.2 Schaumzerfall.....	61
5.3.3 Schaumstruktur.....	62
6. Schlussfolgerungen und Zusammenfassung	65
7. Literatur	68

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Aufbau eines Tensidmoleküls [1]	12
Abb. 2: Übersicht über die wichtigsten Tensidklassen [4].....	12
Abb. 3: Das dynamische Gleichgewicht zwischen adsorbierten und gelösten Tensidmolekülen [4]	13
Abb. 4: Schematische Darstellung der Adsorption von Tensidmolekülen an der Grenzfläche flüssig/Luft sowie der Mizellbildung in der Volumenphase. [5].....	13
Abb. 5: Oberflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration [5]	14
Abb. 6 (links): Kugelmizelle im Gleichgewicht mit Monomeren	14
Abb. 7 (rechts): Grundprinzip der Solubilisierung [4].....	14
Abb. 8: Einfluss des Gasanteils auf die Makrostruktur von Schäumen. links: Zunehmender Gasanteil: Gasdispersion < Kugel- < Polyederschäum rechts: Plateau-Border ($P_1 =$ Innendruck der Lamelle, $P_2 =$ Innendruck im Zwickelraum, $P_3 =$ Druck der Luftblase) [7].....	15
Abb. 9: Beispiele für Dispersionsverfahren zur Schaumerzeugung [1].....	16
Abb. 10: Schematische Darstellung von adsorbierten Polymeren an einer Grenzfläche [19]. ..	16
Abb. 11: Schaum ist eine Dispersion aus Gasblasen in einer Flüssigkeit. Die Stabilisierung der Gasblasen erfolgt durch Tensidmoleküle [1].....	17
Abb. 12: Im Gegensatz zum polydispersen Schaum (a) enthält monodisperser Schaum ausschließlich Blasen gleichen Volumens, die häufig geordnete Strukturen bilden (b). Ein typisches Beispiel für die höhenabhängige Flüssigkeitsverteilung in einem Schaum veranschaulicht das Diagramm (c), in dem sich Kapillar- und Schwerkraft im Gleichgewicht befinden. Im trockenen Bereich formen die Blasen komplexe Polyeder mit gekrümmten Flächen, während sie im nassen Bereich kugelförmig sind [20].	18
Abb. 13: Schematischer Aufbau der idealen Schaumstruktur: Die Filmlamellen treffen in einem Winkel von 120° aufeinander und bilden den sogenannten „Plateaukanal“ – benannt nach dem Physiker Joseph Plateau, der sich mit der Struktur von Seifenblasen beschäftigte und die nach ihm benannten Regeln aufstellte [1].	19
Abb. 14: Schematische Darstellung der Plateau-Regeln: Diese Regeln besagen: In einer Kante des Schaumes treffen immer drei Flächen der Seifenblasen in einem Winkel von 120° aufeinander und bilden so eine Plateau-Kante. An einem Knoten treffen jeweils vier Plateau-Kanten unter einem Winkel von etwa $109,4712^\circ$ aufeinander [21].....	19
Abb. 15: Übergang eines Kugelschaumes in einen Polyederschäum durch Entwässerung [1].	20
Abb. 16: Bild A zeigt den nassen Schaum, Bild B den trockenen Schaum nach Beendigung der Drainage. Punkt C weist auf die Plateau-Kante und Punkt D zu einer Lamelle, dem dünnen Film zwischen den Blasen, der die polyedrische Struktur formt [26].....	20
Abb. 17: Darstellung der Ostwald-Reifung [71]: Die Ostwald-Reifung ist ein physikalisches Phänomen, das die Diffusion eines Gases von einer kleineren Blase mit höherem Innendruck in eine größere Blase mit geringerem Innendruck beschreibt. Ein Resultat daraus ist, dass ein	

Schaum mit kleineren Blasen stabiler ist im Vergleich zu einem Schaum mit größeren Blasen [29].	21
Abb. 18: Drücke bei der Kolasenz zweier Blasen [31]	22
Abb. 19: Schematische Darstellung der Koaleszens von Schaumblasen im Volumenschaum [29]	22
Abb. 20: doppelwandige, temperierbare Messsäule mit Prisma (A) mit Verbindungsanschluss (B) zum Thermostaten.	31
Abb. 21: Aufsicht (links) und Vorderansicht (rechts) des Messgerätes DFA100 [70]. Die wichtigsten Bestandteile des DFA 100 sind benannt wie folgt: A = Zeilensensor, B = LED-Leiste, C = Messsäule (Standard), D = Säulenhalter und E = hochauflösende Kamera für das Strukturmodul, das die strukturellen Veränderungen der Blasen während der Messung detektiert (s. Kapitel 4.2.4).	32
Abb. 22: Schematische Darstellung von Schaumerzeugung und Schaumzerfall [70]	33
Abb. 23: Messprinzip der Phasendetektion [1].	35
Abb. 24: Grauwerte-Bild als Resultat der Summierung aller Frames, gemessen und aufgenommen mit dem DFA 100, wobei die x-Achse der Messzeit und die y-Achse der Höhe der Phasen entspricht [36].	36
Abb. 25: Detektion der Blasenfläche	36
Abb. 26: Beispiel für Grauwertbild einer Triton X-100-Lösung aus Messungen mit dem DFA100	37
Abb. 27: Beispiel für Grauwertbild einer Bio-Terge AS-40-Lösung aus Messungen mit dem DFA100	37
Abb. 28: Die aus dem mit dem DFA 100 aufgenommenen Rohdatenbild abgeleiteten Höhenmesskurven für die kondensierten Phasen und ihre Gesamthöhe [36].	38
Abb. 29: Schäumbarkeit von Triton X-100 bei verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur, anhand von Messungen der Gesamthöhe zum Zeitpunkt $t_{\max} = 22$ s. Fehlerbalken basieren auf den Mittelwert von jeweils zwei Messungen.	40
Abb. 30: Darstellung der Schäumbarkeit von Triton X-100 bei verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur, anhand von Messungen der Gesamthöhe, aufgeteilt in Flüssigkeitshöhe und der absoluten Schaumhöhe zum Zeitpunkt $t_{\max(\text{ref})} = 32$ s.	41
Abb. 31: Vergleich der Schaumdichte von Triton X-100 bei 30°C in der 20-fachen CMC (oben) und 10-fachen CMC (unten) anhand ihrer Graustufenbilder.	42
Abb. 32: absolute Schaumhöhe von Triton X-100 bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Konzentration zum Zeitpunkt $t_{\max(\text{ref})} = 32$ s.	43
Abb. 33: relative Abnahme der Schaumhöhe von Triton X-100 in Abhängigkeit der Konzentration (5x bis 20x-CMC) und Temperatur (10°C bis 70°C).	44
Abb. 34: Viskosität von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur bei Normaldruck (1bar) [74]	44

Abb. 35: Übersicht des Gesamthöhenzerfalls von Triton X-100 bei Temperaturen zwischen 10°C-70°C bei Konzentrationen 5x-, 10x- und 20x-CMC.....	45
Abb. 36: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der 20x-CMC bei T = 10°C innerhalb 30 min.....	46
Abb. 37: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der 20x-cmc bei T = 30°C innerhalb 20 min.....	46
Abb. 38: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der 20x-cmc bei T = 50°C innerhalb 10 min.....	46
Abb. 39: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der 10x-cmc bei T = 30°C innerhalb 20 min.....	47
Abb. 40: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der 10x-cmc bei T = 50°C innerhalb 20 min.....	47
Abb. 41: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der 10x-cmc bei T = 70°C innerhalb 20 min.....	47
Abb. 42: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der 5x-cmc bei T = 10°C innerhalb 40 min.....	48
Abb. 43: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der 5x-cmc bei T = 30°C innerhalb 30 min.....	48
Abb. 44: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der 5x-cmc bei T = 50°C innerhalb 20 min.....	48
Abb. 45: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der 5x-cmc bei T = 70°C innerhalb 10 min.....	48
Abb. 46: Mittlere Blasenfläche von Triton-X100 bei Temperaturen zwischen 10°C-70°C.....	49
Abb. 47: Blasenanzahl von Triton-X100 bei Temperaturen zwischen 10°C-70°C.....	49
Abb. 48: Darstellung der Schäumbarkeit von Bio-Terge AS-40 bei verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur, anhand von Messungen der Schaum- und Flüssigkeitshöhen.....	50
Abb. 49: absolute Schaumhöhe von Bio-Terge AS-40 bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Konzentration zum Zeitpunkt $t_{\max(\text{ref})} = 32$ s.	51
Abb. 50: Darstellung des temperaturabhängigen Schaumverhaltens von Bio-Terge AS-40 in der Konzentration 10-fach CMC.	52
Abb. 51: Darstellung des temperaturabhängigen Zerfalls der absoluten Schaumhöhe von Bio-Terge AS-40 in der Konzentration 10x-CMC.....	53
Abb. 52: Darstellung des kritischen Zeitbereichs zur Detektion der Flüssigkeits- und Schaumgrenze im Prozess der Aufschäumphase und unmittelbar danach, beispielhaft anhand der 50°C Messung von Bio-Terge AS-40 (10x-CMC)	53
Abb. 53: Darstellung der Aufschäumphase zur Ermittlung des Punktes der tatsächlichen Schaumhöhe von Bio-Terge AS-40 bei 10x-CMC.	54

Abb. 54: relative Abnahme der absoluten Schaumhöhe von Bio-Terge AS-40 in Abhängigkeit von Konzentration (5x und 10x-CMC) und Temperatur (10°C bis 60°C).....	55
Abb. 55: Darstellung des temperaturabhängigen Schaumverhaltens von Bio-Terge AS-40 in der Konzentration 5x-CMC.....	56
Abb. 56: Mittlere Blasenflächenverteilung von Bio-Terge AS-40 bei Temperaturen zwischen 10°C-60°C.....	57
Abb. 57: Blasenanzahl von Bio-Terge AS-40 bei Temperaturen zwischen 10°C-60°C.....	57
Abb. 58: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der 10x-cmc bei T = 10°C innerhalb 50 min.....	58
Abb. 59: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der 10x-cmc bei T = 30°C innerhalb 50 min.....	58
Abb. 60: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der 10x-cmc bei T = 50°C innerhalb 30 min.....	58
Abb. 61: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der 10x-cmc bei T = 60°C innerhalb 10 min.....	58
Abb. 62: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der 5x-cmc bei T = 10°C innerhalb 50 min.....	59
Abb. 63: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der 5x-cmc bei T = 30°C innerhalb 50 min.....	59
Abb. 64: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der 5x-cmc bei T = 50°C innerhalb 30 min.....	59
Abb. 65: Vergleich der Gesamthöhe von Triton X-100 und Bio-Terge AS-40 direkt im Anschluss der Aufschäumphase ($t_{\max} \approx 22$ s) bei Temperaturen zwischen 10°C-60°C.....	60
Abb. 66: Vergleich des Gesamthöhenzerfalls von TritonX-100 und Bio-Terge AS-40 bei einer Konzentration von $c = 3,0$ mM.....	61
Abb. 67: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der 20x-cmc bei T = 30°C innerhalb 20 min.....	62
Abb. 68: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der 10x-cmc bei T = 10°C innerhalb 50 min.....	62
Abb. 69: Prozess der Ostwald-Reifung im Zeitverlauf der Messung von Bio-Terge AS-40.....	63
Abb. 70: Vergleich der mittleren Blasenfläche von TritonX-100 und Bio-Terge AS-40 bei einer Konzentration von $c = 3,0$ mM bei T = 30°C.....	63
Abb. 71: Vergleich der mittleren Blasenfläche von TritonX-100 und Bio-Terge AS-40 bei einer Konzentration von $c = 3,0$ mM bei T = 10°C.....	64
Abb. 72: Vergleich der mittleren Blasenfläche von TritonX-100 und Bio-Terge AS-40 bei einer Konzentration von $c = 3,0$ mM bei T = 60°C.....	64

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Konzentration und Messtemperatur für Bio-Terge AS-40-Lösungen.....	31
Tabelle 2: Konzentration und Messtemperatur für Triton X-100-Lösungen.....	31
Tabelle 3: Prozentualer Flüssigkeitsanteil (Liquid Content) im Schaum von Triton X-100	42
Tabelle 4: Prozentualer Flüssigkeitsanteil (Liquid Content) im Schaum von Bio-Terge AS-40 .	51

Abkürzungen

DFA100	Dynamic Foam Analyzer
FA	Foam Analysis
EOR	Enhanced Oil Recovery
FSM	Foam Structure Module
CMC	Critical Micelle Concentration
LC	Liquid Content / Flüssigkeitsgehalt
BC	Bubble Count / Blasenanzahl
MBA	Mean Bubble Area / mittlere Blasenfläche
h_f	absolute Schaumhöhe
h_l	Flüssigkeitshöhe
h_{fmax}	maximale Schaumhöhe
h_{lmax}	maximale Flüssigkeitshöhe

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Diese Bachelorarbeit befasst sich mit der Untersuchung und Charakterisierung der temperaturabhängigen Schaumeigenschaften von zwei Tensiden, die als Modellsysteme aus einer Reihe von Tensiden ausgewählt wurden, die in vielfältigen Anwendungsgebieten, u.a. auch in der tertiären Erdölförderung eingesetzt werden.

Schaum spielt in vielen lebensnahen und industriellen Prozessen eine wichtige Rolle, so auch in der Erdölproduktion und Ölraffination. Sowohl tief in den Erdöllagerstätten als auch bei Erdölbohrungen und in Fördersonden können Schäume natürlich auftreten oder bewusst erzeugt werden und können so dort erwünscht oder unerwünscht sein bzw. als ein charakteristisches Produktmerkmal gezielt angewendet werden.

In jedem Fall ist das Vorhandensein von Schaum sowohl in ökonomischer als auch technischer Hinsicht von entscheidender Bedeutung für den Erfolg der industriellen Prozesstechnik u.a. zur Ausbeutung von Öllagerstätten und zur Gewinnung von Erzen durch Flotationsprozesse.

Konventionelle Methoden der Erdölförderung erreichen durch Nutzung des natürlichen Lagerstättendrucks (Primärförderung) und der Injektion von Wasser oder Gas (Sekundärförderung) eine Erdölausbeute von 20 bis 40% aus dem Speichergestein. Methoden der tertiären Erdölförderung (im Englischen als Enhanced Oil Recovery bezeichnet und auch unter der Abkürzung EOR gebräuchlich) ermöglichen durch erweiterte Maßnahmen noch höhere Ausbeuten von 30 – 60 %. Zu diesen Maßnahmen gehört beispielsweise das Wärmeverfahren unter Verwendung von Heißwasser oder Heißluft oder die Minderung der Viskosität des Öls durch das Injizieren von Stickstoff (N_2), Kohlendioxid (CO_2) oder Flüssiggasen. Eine besondere Effizienz wird dabei dem Einsatz grenzflächenaktiver Substanzen (Tensiden) zugeschrieben, die einerseits der Reduzierung der Grenzflächenspannung und andererseits der Bildung stabiler Schäume dienen.

1.2 Motivation

Für die Zeit bis zur wirksamen Durchsetzung einer Energiewende wird es nötig sein, die vorhandenen primären Ressourcen zur Erzeugung von Energie effizienter zu fördern und zu nutzen. Hierbei spielt momentan die Erdölförderung noch eine große Rolle. Um dabei entstehende Umweltschäden zu minimieren, ist es besonders notwendig, die bisher angewandten Fördermethoden zu optimieren und die vorhandenen Lagerstätten optimal zu nutzen. An dieser Stelle könnte die Erzeugung einer Dispersion von Gas in einer Flüssigkeit (Schaumerzeugung) helfen, die Ölförderung effizienter und dadurch möglicherweise auch umweltschonender zu gestalten.

1.3 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit werden zwei kommerzielle Tenside, die auch in der tertiären Erdölförderung Anwendung finden, hinsichtlich ihrer Schaumbildung und Schaumstabilität in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Diese Tenside unterscheiden sich in ihrer chemischen Struktur und es ist zu erwarten, dass sich dies in den Schaumeigenschaften widerspiegelt. Parallel mit der Messung der Schäumbarkeit und der Schaumstabilität anhand von Höhenmessungen werden optische Untersuchungen zur Schaumstruktur und der Ermittlung der Blasenanzahl und der Blasengröße bzw. Blasenfläche durchgeführt. Es wird erwartet, dass eine Korrelation zwischen Schaumbildung, Schaumstabilität und Schaumstruktur besteht und sich diese mit der „Foam Analysis“ Methode unter Verwendung des Messgerätes Dynamic Foam Analyzer DFA100 und des optischen Zusatzmoduls nachweisen lässt. Diese Messungen konnten zum gegenwärtigen Stand der Technik nur unter Normaldruckbedingungen durchgeführt werden, da zum Zeitpunkt der Durchführung der Messungen noch kein Messgerät zu Verfügung stand, dass die Messung von Schaumeigenschaften unter Druckbedingungen ermöglicht, wie sie in Lagerstätten bzw. Fördersonden vorherrschen. Hinsichtlich des Messparameters Temperatur konnten hingegen Messbedingungen realisiert werden, die den Temperaturbedingungen in Lagerstätten nahe kommen. Als Ergebnis der mit dem Labormessgerät durchgeführten Messungen wird die Frage nach einer möglichen Korrelation zwischen den Schaumeigenschaften der Tenside in Abhängigkeit der Temperatur und Konzentration beantwortet und die Schlussfolgerung gezogen, welches der beiden Tenside das grenzflächenchemisch wirksamere Tensid und daher das für eine tertiäre Erdölförderung geeignetere wäre. Hierbei werden besonders die Schäumbarkeit und die Stabilität der beiden schaumbildenden Tenside unter Normaldruckbedingungen betrachtet. Basierend auf den hierzu ermittelten Ergebnissen wird eine Aussage getroffen, ob sich die hier unter Normaldruckbedingungen (atmosphärischer Druck) angewendete Foam Analysis Methode zur Bewertung von Tensiden hinsichtlich ihrer Anwendung unter realen Förderbedingungen eignen könnte.

2. Basiswissen zum Thema Tenside und Schaum

2.1 Aufbau, Klassifizierung und Wirkungsweise von Tensiden

Tenside sind Substanzen, deren Moleküle aus einer hydrophilen (d.h. polaren und daher wasserliebenden) Kopfgruppe (meistens eine ionische oder eine Polyglykoethergruppe) und einem hydrophoben (d.h. unpolaren und daher wasserabweisenden) Molekülrest (z.B. eine Kohlenwasserstoffkette) bestehen. Es gibt auch andere wasserabweisende Gruppen, wie z.B. synthetische Polymere, fluorierte Ketten oder Polysiloxan-Verbindungen. Eine schematische Darstellung des Aufbaus eines Tensidmoleküls ist in der Abb. 1 wiedergegeben.



Abb. 1: Aufbau eines Tensidmoleküls [1]

Tenside lassen sich nach der Art ihrer polaren Kopfgruppe klassifizieren. Je nach chemischer Struktur und Art der Oberflächenladung unterscheidet man anionische, kationische, amphotere oder nichtionische Tenside [2],[3]. Eine kurze Übersicht über die Klassifizierung der Tenside ist in der Abb. 2 dargestellt.

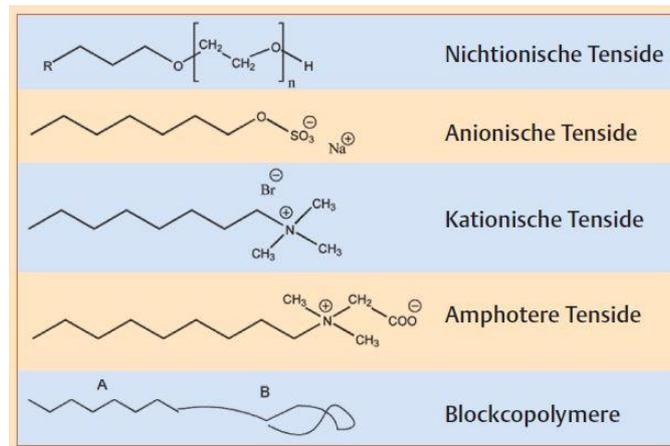


Abb. 2: Übersicht über die wichtigsten Tensidklassen [4]

Die besonderen Eigenschaften der Tenside erklären sich durch ihren strukturellen Aufbau: da sie gleichzeitig hydrophile und hydrophobe Molekülgruppen enthalten, besitzen sie amphiphile Eigenschaften und eine starke Oberflächen- bzw. Grenzflächenaffinität. Tenside besitzen durch ihren strukturellen Aufbau die Eigenschaft, die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit (Phasengrenze flüssig/gasförmig) oder die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen (flüssig/flüssig oder flüssig/fest) herabzusetzen und können so die Bildung von Dispersionen ermöglichen oder unterstützen bzw. als Lösungsvermittler wirken. In wässrigen Lösungen werden Tenside schon bei sehr kleinen Konzentrationen als monomolekulare Filme an der Oberfläche angereichert. So wird der energetisch ungünstige Kontakt zwischen den Kohlenwasserstoffketten und dem Wasser verringert, was zu einem Zustand niedriger Energie führt. Die Abb. 3 zeigt die Wirkung dieses Grundprinzips.

2. Basiswissen zum Thema Tenside und Schaum

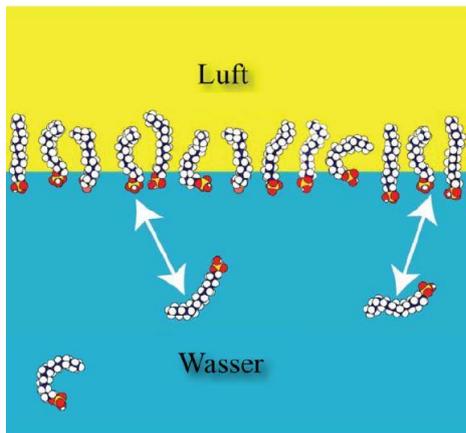


Abb. 3: Das dynamische Gleichgewicht zwischen adsorbierten und gelösten Tensidmolekülen [4]

Die Anreicherung von Tensidmolekülen führt zu einer deutlichen Verringerung der Oberflächenspannung (Grenzfläche flüssig/Luft) bzw. der Grenzflächenspannung (Grenzfläche flüssig/flüssig). Es bilden sich (mono)molekulare Filme an der Oberfläche der flüssigen Phase. Dabei sind die an der Phasengrenze adsorbierten Moleküle nicht immer homogen verteilt, sondern können komplexe Strukturen bilden. Die starke Adsorptionsfähigkeit grenzflächenaktiver Moleküle bewirkt schon bei relativ kleinen Konzentrationen Sättigungsprozesse, bei denen die flüssige Phase mit einem dicht gepackten Tensidfilm bedeckt ist. Unter diesen Bedingungen können keine weiteren Moleküle mehr an der Phasengrenze angereichert werden.

In der Lösung sind die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten dem energetisch ungünstigen Kontakt mit dem Lösungsmittel Wasser ausgesetzt und dieser Zustand kann nur verbessert werden, wenn sich die unpolaren Molekülteile zusammenlagern. Es entstehen Aggregate, die als Mizellen bezeichnet werden. Diese mizellaren Strukturen stehen in einem dynamischen Gleichgewicht mit den Monomeren (s. Abb. 4).

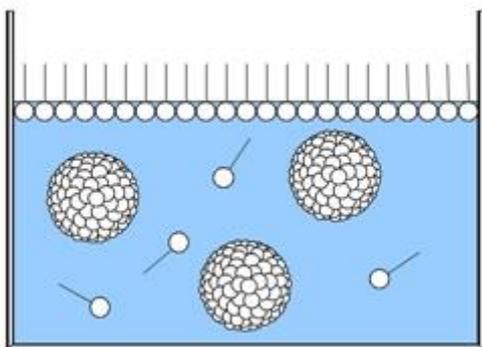


Abb. 4: Schematische Darstellung der Adsorption von Tensidmolekülen an der Grenzfläche flüssig/Luft sowie der Mizellbildung in der Volumenphase. [5]

Die Adsorption der Tenside an der Oberfläche der Lösung bewirkt in Abhängigkeit der Konzentration des Tensids eine Reduzierung der Oberflächenspannung. Die Oberflächenspannung kann nur soweit reduziert werden, bis die Oberfläche der Lösung mit Tensidmolekülen gesättigt ist. Bei weiterer Konzentrationserhöhung erfolgt daher keine weitere Reduzierung der Oberflächenspannung mehr. An diesem Punkt kann - im Verlauf einer konzentrationsabhängigen Oberflächenspannungsmessung - die für jedes Tensid charakteristische Konzentration der Mizellbildung bestimmt werden.

2. Basiswissen zum Thema Tenside und Schaum

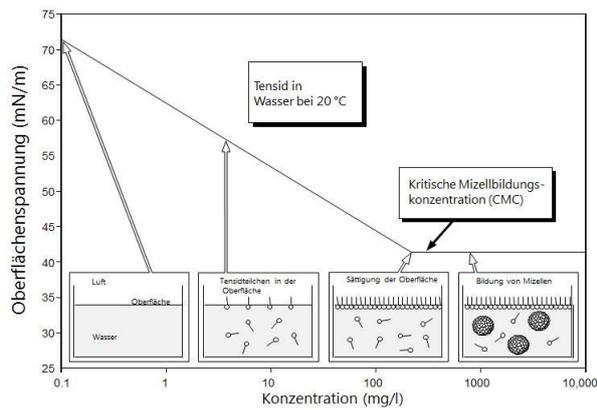


Abb. 5: Oberflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration [5]

Neben kugelförmigen Mizellen können bei höheren Konzentrationen auch anisometrische Aggregate gebildet werden. Hierzu gehören stäbchenförmige oder scheinbar scheibchenförmige Mizellen. Diese entstehen, wenn die polaren Kopfgruppen der Tenside nur eine relativ geringe Fläche beanspruchen. Dies geschieht bei ionischen Tensiden durch den Zusatz von Salzen oder anderen Additiven. Bei sehr geringem Platzbedarf für die Kopfgruppe lässt sich der Übergang zu scheibchenförmigen Mizellen beobachten [4]. Werden die Flächen der Kopfgruppen noch weiter verringert, können sich inverse Mizellen bilden. Diese Aggregate entstehen in unpolaren Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen oder Silikonölen [6]. Dabei lagern sich die polaren Kopfgruppen der Tenside im Zentrum der Mizelle zusammen, und die Kohlenwasserstoffketten ragen nach außen. In der Nähe der Kopfgruppen inverser Mizellen sind meist Spuren von Wasser vorhanden. Die Stabilität dieser Mizellen wird dann durch Wasserstoffbrückenbindungen weiter erhöht. Lösungen inverser Mizellen wirken daher häufig hygroskopisch.

Bedingt durch den Monomeraustausch und die relativ offene Struktur können Mizellen in ihrer inneren Schicht hydrophobe Stoffe einlagern. Auf diese Weise ist es möglich, unpolare Substanzen in polaren Lösungsmitteln zu speichern [3], [4]. Die Mizellen quellen dabei auf (ein Prozess, der als Solubilisierung bezeichnet wird) und werden schließlich zu kleinen Tröpfchen, die durch adsorbierte Tensidschichten stabilisiert werden. Solubilisierungsphänomene sind in der Praxis von großer Bedeutung, da man so hydrophobe Substanzen in hydrophilen Flüssigkeiten lösen kann. Dies ist z.B. für die Herstellung von ölhaltigen Emulsionen interessant, die als Lösungsmittel Wasser enthalten.

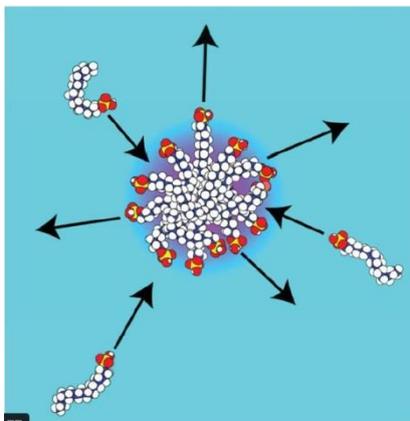


Abb. 6 (links): Kugelmizelle im Gleichgewicht mit Monomeren

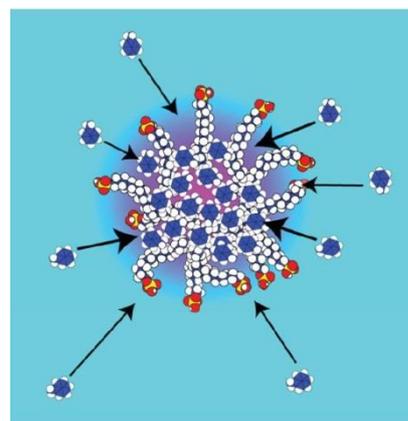


Abb. 7 (rechts): Grundprinzip der Solubilisierung [4]

2.2 Theorie der flüssigen Schäume

Schäume gehören zur Gruppe der Mehrphasensysteme. In Schäumen sind Gasblasen (disperse Phase) in einer sie umgebenden Flüssigkeit (kontinuierliche Phase) verteilt. Der Volumenanteil des Gases liegt dabei im Bereich zwischen 0,5 bis 0,97 [7]. Die geometrische Struktur der Schaumblasen ist abhängig vom Gas- und Flüssigkeitsanteil im Schaum, sowie von der Verteilung und der Zusammenlagerung der Blasen [8], [9], [10], [11], [12].

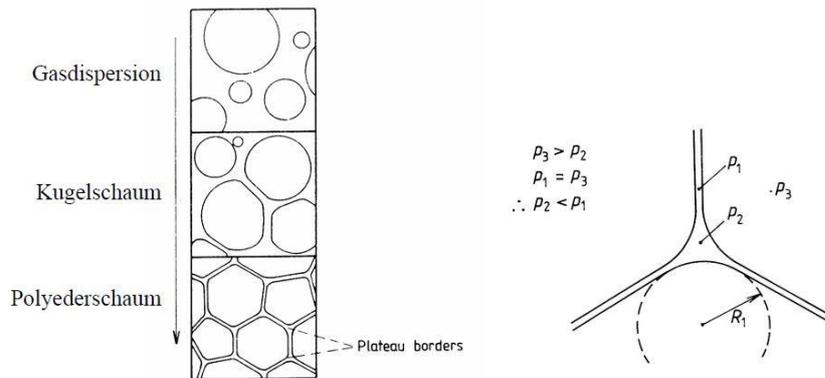


Abb. 8: Einfluss des Gasanteils auf die Makrostruktur von Schäumen. links: Zunehmender Gasanteil: Gasdispersion < Kugel- < Polyederschaum rechts: Plateau-Border (P_1 = Innendruck der Lamelle, P_2 = Innendruck im Zwickelraum, P_3 = Druck der Luftblase) [7]

Bei einem geringen Gasanteil entstehen Schäume, in denen kugelförmige Blasen zwischen dicken Lamellen einzeln vorliegen (Gasdispersion, Kugelschaum, Abb. 8). Oberhalb eines Gasanteils von 75 % werden Polyederschäume gebildet, deren dünne Lamellen sich in einem Winkel von 120° treffen und einen Zwickelraum bilden, der als „Plateau-Border“ bezeichnet wird. Während in einem Kugelschaum die Gasblasen ihre Form beibehalten, liegen die Luftblasen in Polyederschäumen so dicht gepackt, dass sie sich gegenseitig verformen und eine hexagonale Struktur bilden [13]. Kugel- und Polyederschäume stellen zwei extreme Systeme dar, zwischen denen Abstufungen und Mischformen möglich sind [14]. Kugelschäume gelten als instabil, während Polyederschäume stabiler sind [15].

2.2.1 Schaumbildung

Es gibt eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Schäumen [16], [17]. Das angewandte Schaumbildungsverfahren hat erheblichen Einfluss auf die Schaumkapazität, sowie auf die Schaumstruktur. Grundsätzlich wird zwischen Kondensations- und Dispersionsverfahren unterschieden. Kondensationsverfahren (Aerosolverfahren) benutzen Druckveränderungen zum Aufschäumen. Dabei werden Flüssigkeiten unter Druck mit komprimiertem Gas gesättigt [14]. Bei Druckabfall wird das gelöste Gas in Form von Blasen freigesetzt. Die Dispergierung von Gasblasen in einer Flüssigkeit erfolgt durch mechanischen Energieeintrag (Rührer, Schüttler, Eingießen) oder durch Injektion von Luft oder anderen Gasen über eine Düse oder Membran. Aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit wird im Labormaßstab häufig das Einpressen von Luft mit definiertem Volumen bzw. einer konstant gehaltenen Durchflussrate durch eine poröse Platte oder Membran (Sintermetall, Glaskeramik) angewandt [18]. In der Abb. 9 sind einige Beispiele der dispersiven Schaumerzeugung schematisch dargestellt.

2. Basiswissen zum Thema Tenside und Schaum

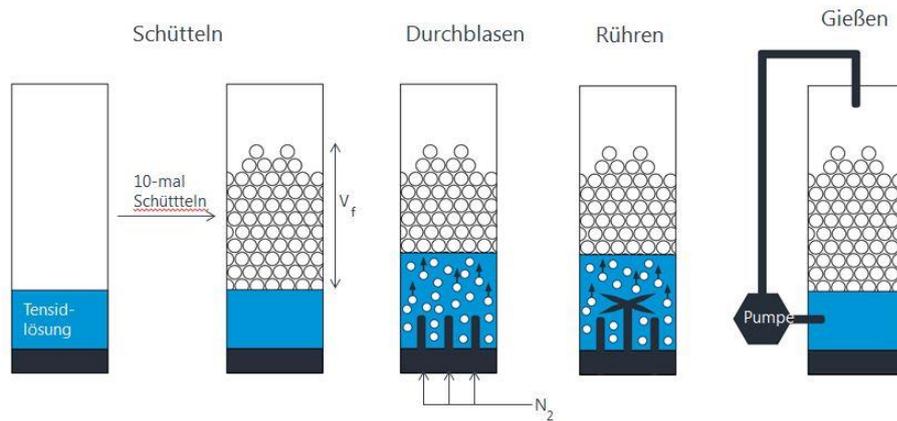


Abb. 9: Beispiele für Dispersionsverfahren zur Schaumerzeugung [1]

Das Einbringen von Gas bewirkt aufgrund der ungleichmäßigen Energieverteilung die Diffusion von grenzflächenaktiven Substanzen aus der kontinuierlichen Phase an die neu gebildete Grenzfläche; es entsteht eine Mikrostruktur des Schaumes. Die grenzflächenaktiven Substanzen bestehen (wie in Kapitel 2.1 beschrieben) aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil und können sich dadurch an der Grenzfläche Flüssigkeit/Luft ausrichten.

Zu den grenzflächenaktiven Substanzen, die in der tertiären Erdölförderung eingesetzt werden, zählen sowohl niedermolekulare als auch makromolekulare Verbindungen (Polymere) [54]. Diese adsorbieren an der Grenzfläche, richten sich aus und bewirken eine Verringerung der Grenzflächen- bzw. Oberflächenspannung und damit eine Reduzierung der freien Energie des Systems. Der Betrag der Energieverringern entspricht dem Energieverlust des Moleküls [14]. Art und Menge sowie Interaktionen zwischen grenzflächenaktiven Substanzen bestimmen sowohl die Schaumbildungskapazität als auch die Schaumstabilität [10]. Eine geringe Grenzflächenspannung an der Phasengrenze Flüssigkeit/Luft erleichtert die Verteilung des Gases in der Flüssigkeit. Dies hat Einfluss auf die Blasengröße der Schäume. Zusätzliche Einflussfaktoren auf die Blasengröße sind Oberflächenspannung sowie Dichte und Viskosität der Ausgangslösung. Je nach molekularem Aufbau der grenzflächenaktiven Substanz (niedermolekular, makromolekular) resultieren ein oder mehrere Berührungspunkte an der Grenzfläche.

Im Gegensatz zu den niedermolekularen grenzflächenaktiven Substanzen, die nur aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil bestehen, ist der Aufbau makromolekularer grenzflächenaktiver Substanzen komplexer. Hydrophobe und hydrophile Bereiche sind hier über das gesamte Molekül verteilt. Aus diesem Grund ist nur ein Teil der Segmente eines Polymermoleküls in Form von Ketten („trains“) direkt an der Grenzfläche adsorbiert, ein großer Teil des Moleküls verbleibt dagegen in „schleifenförmiger“ Anordnung („loops“, „tails“) in der kontinuierlichen Phase (s. Abb. 10) [14].

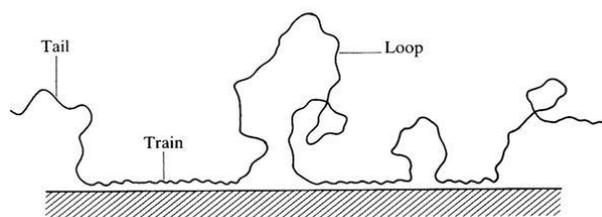


Abb. 10: Schematische Darstellung von adsorbierten Polymeren an einer Grenzfläche [19].

2. Basiswissen zum Thema Tenside und Schaum

Sowohl bei niedermolekularen Tensiden als auch bei makromolekularen Substanzen sind Platzbedarf und Komprimierbarkeit der Molekülteile in der Grenzfläche von großer Bedeutung für die Konzentration der Tensidmoleküle, die an dieser Grenzfläche adsorbiert werden und somit zur Schaumbildung beitragen können. Wie in Kapitel 2.1. beschrieben, gibt es für jedes Tensid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur einen charakteristischen Konzentrationswert (die kritische Mizellbildungskonzentration), bei dessen Erreichen eine Sättigung der Tensidmoleküle in der Phasengrenze erreicht ist. Oberhalb dieses Konzentrationswertes ist die Tensidkonzentration an der Oberfläche konstant und es liegen zahlreiche Tensidmoleküle in der Volumenphase in Form von Mizellen vor.

2.2.2 Schaumstruktur

Eine der besonderen Eigenschaften der Tenside ist – bei Anwesenheit einer entsprechenden Menge eines Gases – die Bildung von Schäumen. Schaum kann daher als eine Dispersion (Verteilung) von Gas in einer Flüssigkeit definiert werden, in der das Volumen des Gases gegenüber dem Volumen der Flüssigkeit überwiegt.

Schäume sind thermodynamisch betrachtet instabile Mehrphasensysteme, die keinen wirklichen Gleichgewichtszustand erreichen können, da sie einer ständigen Veränderung in Abhängigkeit der Zeit unterworfen sind. Die Zeitskala, in der dies geschieht, variiert sehr stark: kurzlebige, durch kleine grenzflächenaktive Moleküle stabilisierte Schäume können in wenigen Sekunden zerfallen [15]. Schäume, die durch Polymere oder Tenside stabilisiert werden, bestehen über Stunden oder sogar Tage. Bei der Mehrzahl der aus der Praxis bekannten Schäume handelt es sich um wässrige Systeme.

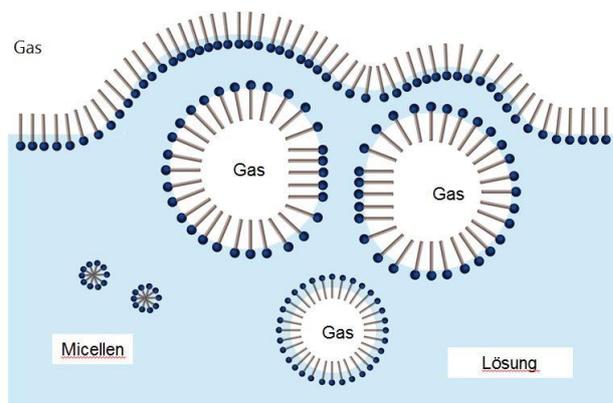


Abb. 11: Schaum ist eine Dispersion aus Gasblasen in einer Flüssigkeit. Die Stabilisierung der Gasblasen erfolgt durch Tensidmoleküle [1].

Nach der Art der Stabilisierung, der Struktur und ihren Eigenschaften lassen sich zwei typische Schaumstrukturen unterscheiden, die als Grenzfälle betrachtet werden können: der **Kugelschaum** und der **Polyederschaum**. Temporär können auch andere Strukturen dispergierter Gasblasen (z.B. Wabenschäume) auftreten, die jedoch nur Übergangszustände in der zeitlichen Veränderung des Schaumes zwischen diesen beiden Grenzfällen darstellen. Kugelschäume bestehen aus einzelnen selbständigen (nahezu kugelförmigen) Blasen, die untereinander keine zwischenpartikuläre Wechselwirkung aufweisen. Ihre Entstehung ist nicht an die Gegenwart grenzflächenaktiver Stoffe gebunden. Die Stabilität wird durch die Viskosität des Dispersionsmittels bedingt. In niederviskosen Lösungsmitteln zerfallen sie innerhalb von Sekunden (z.B. beim Entspannen von Gaslösungen beim Öffnen einer Sektflasche). Bei hoher Viskosität des Dispersionsmittels nimmt die Lebensdauer des Schaumes stark zu. Kugelschäume sind Schäume mit einem hohen Flüssigkeitsgehalt und liegen daher

2. Basiswissen zum Thema Tenside und Schaum

gewöhnlich unmittelbar nach der Schaumbildung vor. Infolge des hohen Flüssigkeitsgehaltes bezeichnet man diese Schäume auch als *nasse Schäume*. Ein Schlüsselparameter für die Charakterisierung eines Schaums ist seine relative Dichte ϕ , d.h. das Verhältnis zwischen dem Volumen der kontinuierlichen Flüssigmatrix, welche die Blasen voneinander trennt, und dem Gesamtvolumen des Schaums. Im „trockenen Bereich“ (ϕ ist sehr klein, s. Abb. 2.12) bilden die Blasen von dünnen Filmen getrennte Polyeder mit gekrümmten Oberflächen. Gibt man mehr Flüssigkeit hinzu, runden sich die Blasen zunehmend ab. Schon bei vergleichsweise geringer Dichte ($\phi = 30\%$, abhängig von der Größenverteilung der Blasen, s. Abb. 12) werden die Blasen kugelförmig und der Schaum erreicht in diesem „nassen Bereich“ eine dichte Kugelpackung [20].

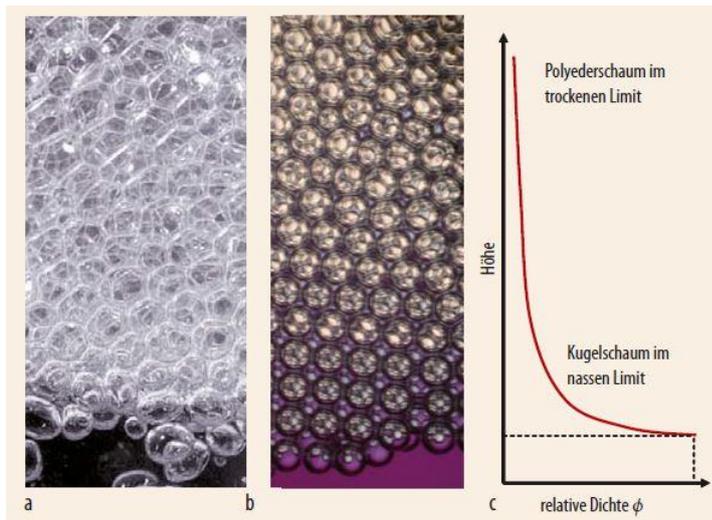


Abb. 12: Im Gegensatz zum polydispersen Schaum (a) enthält monodisperser Schaum ausschließlich Blasen gleichen Volumens, die häufig geordnete Strukturen bilden (b). Ein typisches Beispiel für die höhenabhängige Flüssigkeitsverteilung in einem Schaum veranschaulicht das Diagramm (c), in dem sich Kapillar- und Schwerkraft im Gleichgewicht befinden. Im trockenen Bereich formen die Blasen komplexe Polyeder mit gekrümmten Flächen, während sie im nassen Bereich kugelförmig sind [20].

Polyederschäume bilden sich im Verlauf der Schaumalterung. Sie entstehen allerdings nur bei Anwesenheit grenzflächenaktiver Verbindungen. Ihre Beständigkeit wird durch die Eigenschaft der Adsorptionsschichten und die damit verbundenen zwischenpartikularen Wechselwirkungen bestimmt. Treffen zwei kugelförmige Schaumblasen in einer Flüssigkeit aufeinander, werden sie miteinander in Wechselwirkung treten. Die Berührungszone beider Blasen wird sich verformen, und die Flüssigkeit wird aus dem Zwischenraum aufgrund des unterschiedlichen Kapillardruckes in dem planen und dem gekrümmten Bereich ausfließen, bis der Gleichgewichtszustand im Energieminimum erreicht ist. Die Gasblasen sind dann in dieser entstehenden polyedrischen Struktur so dicht beieinander, dass sie deformiert werden und das Dispersionsmittel sich zu Lamellen zusammenzieht.

2. Basiswissen zum Thema Tenside und Schaum

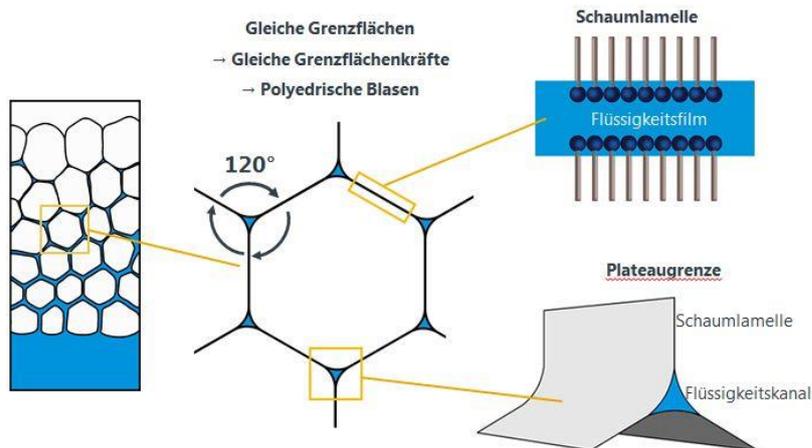


Abb. 13: Schematischer Aufbau der idealen Schaumstruktur: Die Filmlamellen treffen in einem Winkel von 120° aufeinander und bilden den sogenannten „Plateaukanal“ – benannt nach dem Physiker Joseph Plateau, der sich mit der Struktur von Seifenblasen beschäftigte und die nach ihm benannten Regeln aufstellte [1].

Die Besonderheit der Polyederschäume besteht darin, dass die einzelnen Lamellen durch dünne Filme getrennt sind, die durch Tensidadsorptionsschichten stabilisiert werden. Beim Polyederschäum liegt eine vollständige raumausfüllende Struktur vor, deren Morphologie vom Alter des Schaumes stark beeinflusst wird [2]. Bezüglich der Raumstruktur gelten für ideale trockene Schäume die Gesetze für die Plateaubildung (benannt nach Joseph Plateau, der die Bildung von Seifenblasen untersuchte): Bei Gleichgewicht der Kräfte treffen sich drei Lamellen einer Kante unter einem Winkel von 120° und drei Kanten in einem Punkt unter dem Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ [21], [22].

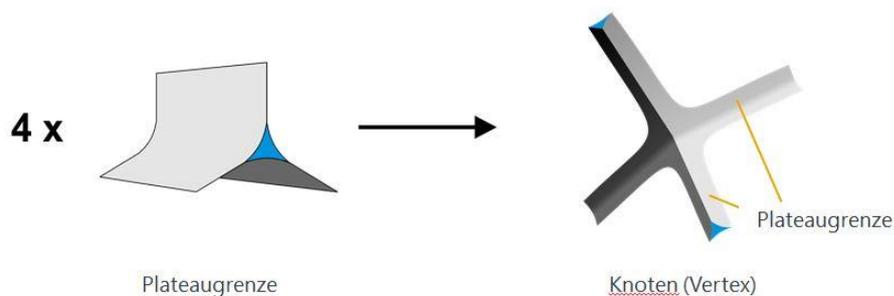


Abb. 14: Schematische Darstellung der Plateau-Regeln: Diese Regeln besagen: In einer Kante des Schaumes treffen immer drei Flächen der Seifenblasen in einem Winkel von 120° aufeinander und bilden so eine Plateau-Kante. An einem Knoten treffen jeweils vier Plateau-Kanten unter einem Winkel von etwa $109,4712^\circ$ aufeinander [21].

Anordnungen von Seifenblasen, die nicht Plateaus Regeln entsprechen, sind instabil. Der Schaum tendiert dazu, sich umzugestalten, um den Regeln zu entsprechen [22], [23].

Die Änderung der Schaumstruktur in Abhängigkeit der Zeit beruht auf mehreren, teilweise gleichzeitig ablaufenden Prozessen [7], [24], [25]. Die wichtigsten Instabilitätsmechanismen sind das *Ablaufen von Drainageflüssigkeit* infolge der Gravitationswirkung, die *Disproportionierung* der Luftblasen (Ostwald-Reifung) sowie die *Koaleszenz* und *Deformation* der Luftblasen.

2.2.3 Die Drainage der Flüssigkeit

Die Schaumstabilität wird durch das Abfließen der kontinuierlichen Phase (Drainage) aus den Schaumlamellen beeinflusst. Die Drainage wird durch die Gravitationskraft verursacht.

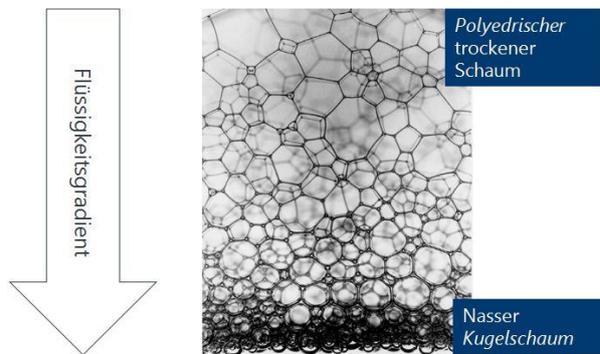


Abb. 15: Übergang eines Kugelschaumes in einen Polyederschaum durch Entwässerung [1]

Die Gravitation wirkt auf unterschiedliche Weise auf die Drainage (Entwässerung) des Schaumes. Eine direkte Wirkung erfolgt auf die Flüssigkeitsfilme, die vertikal verlaufen. Der indirekte Einfluss wird durch die gekrümmte Oberfläche der Plateau-Grenze verursacht. Der Druck in den Plateau-Grenzen ist geringer als in der Lamelle (s. Abb. 15). Es entsteht ein Unterdruck, der die Flüssigkeit aus der Lamelle zieht [13]. Durch das Abfließen der Flüssigkeit nimmt die Dicke der Lamelle ab („film thinning“). Dies resultiert in einem Bruch der Lamelle, sobald eine kritische Dicke unterschritten wird [26]. Abb.15 zeigt den durch Drainage bewirkten Übergang vom Kugelschaum zum Polyederschaum. Der durch diese Entwässerung entstandene Polyederschaum wird auch als trockener Schaum bezeichnet, da das Gasvolumen im Polyederschaum mehr als 74% beträgt [26].

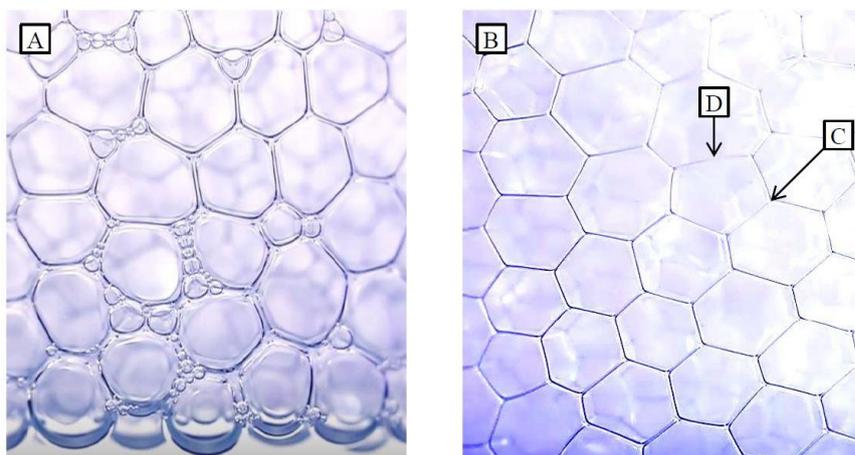


Abb. 16: Bild **A** zeigt den nassen Schaum, Bild **B** den trockenen Schaum nach Beendigung der Drainage. Punkt **C** weist auf die Plateau-Kante und Punkt **D** zu einer Lamelle, dem dünnen Film zwischen den Blasen, der die polyedrische Struktur formt [26].

Die Drainage wird unter anderem durch die Dichte und die Viskosität der Flüssigkeit sowie durch die Dicke der Lamelle beeinflusst. Eine hohe Viskosität sowie eine geringe Lamellendicke führen zu einer verlangsamten Drainage. Zusätzlich nehmen die Kapillarkräfte, die die kontinuierliche Phase im Schaum zurückhalten, mit dünner werdenden Schaumlamellen zu [26]. Eine ausführliche

mathematische Modellierung der Drainage einer durch Tenside stabilisierten Schaumlamelle unter Einbeziehung von kapillaren und viskosen Effekten wird in der Publikation von Breward und Howell [27] vorgestellt. Untersuchungen zur Schaumstabilität und Drainage bei Anwesenheit von Polymeren wurden von Bureiko und Starov untersucht, die eine Zunahme der Drainagezeit mit steigender Polymerkonzentration und sinkender Salzkonzentration festgestellt haben [28].

2.2.4 Die Disproportionierung der Blasen (Ostwald-Reifung)

Die Disproportionierung oder Ostwald-Reifung (benannt nach dem Entdecker dieses Prozesses Wilhelm Ostwald) beschreibt den Vorgang der Volumenzunahme großer Blasen bei gleichzeitiger Verringerung kleiner Blasen (s. Abb. 17). Ursache hierfür ist, dass der Blaseninnendruck kleiner Blasen höher ist als der Blaseninnendruck großer Blasen (Laplace Druckgefälle). Die Löslichkeit eines Gases ist proportional zu dessen Druck, so dass die Gaslöslichkeit in der Nähe kleiner Blasen höher ist als in der Umgebung großer Blasen. Dies führt zu einer Diffusion von Gas aus kleinen Blasen in die Flüssigkeit und von dort in größere Blasen. Die größeren Blasen nehmen an Volumen zu, während die kleinen Blasen schrumpfen. Die Folge der Ostwald-Reifung ist, dass der mittlere Blasendurchmesser der Verteilung zunimmt. Je größer die Blase ist, umso größer ist die Tendenz der Blase aufzusteigen.

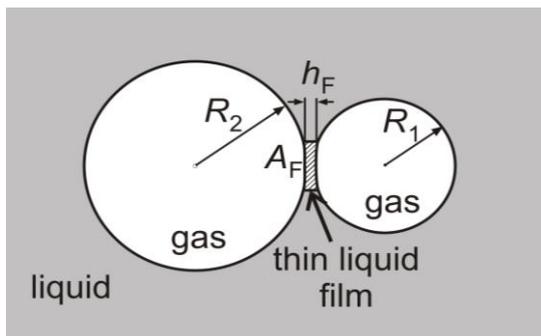


Abb. 17: Darstellung der Ostwald-Reifung [71]: Die Ostwald-Reifung ist ein physikalisches Phänomen, das die Diffusion eines Gases von einer kleineren Blase mit höherem Innendruck in eine größere Blase mit geringerem Innendruck beschreibt. Ein Resultat daraus ist, dass ein Schaum mit kleineren Blasen stabiler ist im Vergleich zu einem Schaum mit größeren Blasen [29].

Basierend auf der Ostwald-Reifung erfolgt eine Disproportionierung der Blasen, d.h. die großen Blasen wachsen (sowohl hinsichtlich ihrer Größe als auch ihrer Anzahl) und die kleinen Blasen werden (sowohl hinsichtlich Durchmesser und Anzahl) weniger und verschwinden letztlich.

Aus diesem Zusammenhang folgt, dass eine homogene Blasengrößenverteilung sich positiv auf die Stabilität des Schaumes auswirkt. Weitere Einflussfaktoren auf die Ostwald-Reifung sind die Dicke und die Gaspermeabilität des Flüssigkeitsfilms sowie die Gaspermeabilität und die Rigidität der Adsorptionsschicht. Eine ausführliche Untersuchung der Ostwald-Reifung unter Verwendung von Tensiden mit einer hohen Oberflächenelastizität wird von Tcholakova und Denkov in ihrer der Veröffentlichung präsentiert [30].

Makromolekulare grenzflächenaktive Substanzen (z.B. Proteine) können den Prozess der Ostwald-Reifung verlangsamen. Durch eine höhere Grenzflächenbelegung z.B. mit Proteinen bei sinkendem Blasendurchmesser nimmt die Gaspermeabilität des Proteinfilms ab [14].

2.2.5 Die Koaleszenz der Schaumblasen

Wenn die Grenzflächen in einem Schaum deformiert werden – und sie nicht ausreichend durch grenzflächenaktive Substanzen stabilisiert sind – treten verstärkt *Koaleszenzvorgänge* auf. Dies bedeutet, dass Lamellen zerreißen und Luftblasen zu größeren Einheiten zusammenfließen. Koaleszenz ist somit der Prozess, durch den zwei benachbarte Schaumblasen durch eine Ruptur des sie trennenden Films zusammenfließen und eine größere und instabilere Blase bilden. In Abb. 18 sind die Druckverhältnisse für die Koaleszenz zweier Blasen mit gleichem Innendruck schematisch dargestellt. In der Fachliteratur wird dies jedoch nicht ganz einheitlich betrachtet und häufig mit dem Begriff der Koaleszenz nur der Vorgang des Filmrisses zwischen zwei Blasen und der nachfolgende Zusammenfluss dieser Blasen verknüpft.

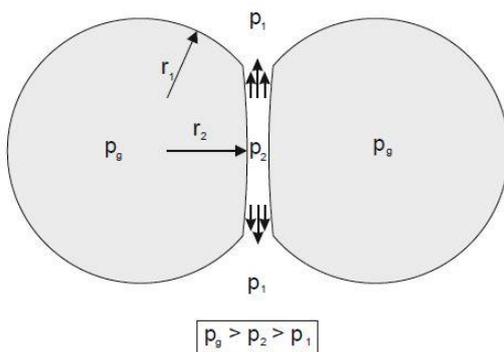


Abb. 18: Drücke bei der Koaleszenz zweier Blasen [31]

Anhand der Abb. 18. wird verdeutlicht, dass in zwei voneinander unabhängigen Blasen die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten, d.h. jede von ihnen stellt ein stabiles System dar. Treten zwei oder mehrere Blasen miteinander in Wechselwirkung, nimmt die Stabilität durch unterschiedliche Druckverhältnisse bis hin zum Filmriss ab. Diese unterschiedlichen Drücke ergeben sich durch das mechanische Gleichgewicht an gewölbten Phasengrenzen, da $r_1 < r_2$ ist. Diese Druckdifferenz führt zu einem Abfluss der Flüssigkeit aus dem Film, bis dieser reißt und sich die Blasen verbinden. Die Druckdifferenz lässt sich aus der Kombination der beiden Gleichgewichte an r_1 und r_2 unter Einbeziehung der Laplace-Gleichung berechnen [31].

Ein Schaumfilm kann als die kleinste Einheit eines Schaums betrachtet werden. Daher sind seine Eigenschaften von großer Wichtigkeit für das gesamte System und somit auch für die Stabilität des gesamten Schaums.

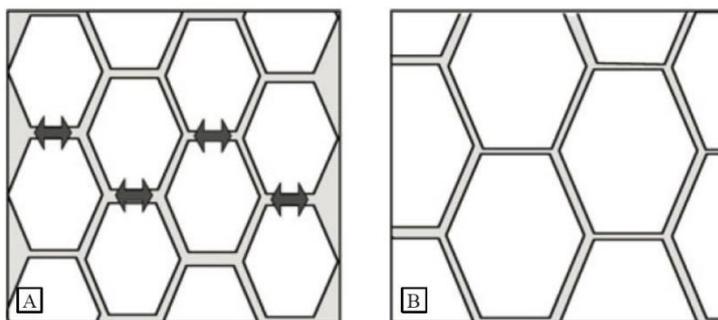


Abb. 19: Schematische Darstellung der Koaleszenz von Schaumblasen im Volumenschaum [29]

Die Ruptur einzelner dünner Filme, die die Koaleszenz zweier benachbarter Blasen bewirkt, verändert die Blasengrößenverteilung im Schaumvolumen und verändert dessen Stabilität. Es kann jedoch nicht

daraus direkt geschlussfolgert werden, dass die Summe dieser lokalen Einzelereignisse gleich der Volumeneigenschaft des Schaumes ist.

Die Quantifizierung der beschriebenen Instabilitätsmechanismen gibt Auskunft über die Schaumstabilität. Allgemein wird die Schaumstabilität als die Fähigkeit definiert, charakteristische Parameter wie Schaumvolumen, Festigkeit, Blasengröße und Dispersität für eine bestimmte Zeit konstant zu halten [9]. Die Charakterisierung erfolgt häufig zusammenfassend über die Bestimmung der Drainage durch volumetrische Schaumhöhenmessungen oder Leitfähigkeitsmessungen [32], [33] bzw. in neueren Arbeiten über optisch ermittelte Strukturbilder bzw. Blasengrößenverteilungen [34].

Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich mit den Einflussfaktoren, die die Schaumbildung bzw. die Schaumstabilität beeinflussen. Dies sind im Wesentlichen die Faktoren Temperatur, Tensidkonzentration, Salz- bzw. Elektrolytgehalt, die Löslichkeit des zum Aufschäumen verwendeten Gases, die Viskosität sowohl in der Volumenphase der tensidhaltigen Lösung als auch in der Grenzfläche sowie die Stabilisierung der Grenzflächen durch das Einbringen von Partikeln. Aus der Fülle der Arbeiten werden hier – stellvertretend für eine jeweils große Anzahl von Quellen - nur jeweils ein bis zwei Veröffentlichungen pro Einflussfaktor genannt.

Die Temperaturabhängigkeit der Schaumbildung und der Schaumstabilität ist ein Thema für alle Anwendungsgebiete des Schaums. Die meisten Untersuchungen zielen darauf ab, als Ergebnis der messtechnisch ermittelten Ergebnisse einen funktionellen Zusammenhang zwischen Temperatur und Schaumbildung bzw. Schaumzerfall aufzuzeigen und diesen mathematisch zu beschreiben. Als Beispiel hierfür können hier die Arbeiten von Sauerbrei [35] und Rodriguez [36] genannt werden. Nicht immer ist dieser Zusammenhang mittels einer stetigen Funktion mathematisch zu beschreiben, wie z.B. im Fall von Milchsäumen, wo z.B. ein Minimum in der Schäumbarkeit, das durch eine Veränderung der Milchproteine im Temperaturbereich 10°C-30°C hervorgerufen wird [37]. Powale und Bhagwat untersuchen den Einfluss von Art und Konzentration von Elektrolytzusätzen auf die Schäumbarkeit einer anionischen Tensidlösung [38]. Hutzler et al. untersuchen den Einfluss der Volumenviskosität einer Tensidlösung bei variierender Konzentration des Zusatzes von Glycerin auf die Plateau-Grenze [39]. Den Einfluss von Art und Löslichkeit des zur Aufschäumung verwendeten Gases beinhalten die Arbeiten von Makimura et al. [41] und Sun et al. [42]. Mit Hilfe der unterschiedlichen Löslichkeit der zur Aufschäumung verwendeten Gase können die Effekte der Disproportionierung von Blasen bzw. der Koaleszenz durch Filmriss näher untersucht und in ihrer Funktion geklärt werden..

2.2.6 Messmethoden zur Bestimmung der Schaumeigenschaften

Aufgrund der Instabilität und des komplexen Aufbaus von Schäumen erweist sich deren Untersuchung als schwierig. Im Bereich der wissenschaftlichen Forschung wird als Grundlage häufig das Verhalten von zweidimensionalen monomolekularen Grenzflächenfilmen herangezogen [26], [40], [43]. Für eine Analyse der Volumeneigenschaften flüssiger Schäume wurden bisher überwiegend volumetrische, gravimetrische bzw. mechanische Methoden und Leitfähigkeitsmessungen zur Untersuchung der *Schäumbarkeit*, des Schaumzerfalls und der mechanischen Stabilität des Schaumes eingesetzt. Beispiele hierfür sind Methoden zur Bestimmung des Schaumvolumens nach Ross und Miles (Ross-Miles-Test) [44], [45], [46], der Schaumdichte [47], der Schaumzahl beim Bierschaumzerfall [48], des Schaumanstiegs bzw. Schaumabfalls beim Gas-Einblasverfahren [49] und der Drainage sowie der Schaumstabilität anhand der elektrischen Leitfähigkeit [9]. Die *Schaumstabilität*, eine wichtige anwendungstechnische Größe, wurde und wird in einigen Anwendungsbereichen auch heute noch

nach der Methode nach Bartsch (Bartsch-Test) ermittelt. Sie wird, wie von Routledge beschrieben, durch Messung der zeitlichen Veränderung der Schaumhöhe in einem zylindrischen Gefäß bestimmt [50]. Dazu wird die obere und untere Schaumgrenze über der Flüssigkeitsoberfläche gemessen. Umgekehrt kann auch die Höhe des entstehenden Schaumes, der beim Einblasen von Luft durch eine Kapillare in eine Tensidlösung entsteht, als Funktion der Zeit gemessen werden [2]. Die Schaumstabilität ist von folgenden Faktoren abhängig: vom chemischen Aufbau des Tensids, der Tensikonzentration, der Temperatur, der Viskosität des Dispersionsmittels und der dynamischen Oberflächenspannung der Tensidlösung sowie von der Oberflächenviskosität der Schaumlamelle [6].

Bedingt durch die technische Entwicklung werden zunehmend optische Verfahren zur Charakterisierung zerfallender flüssiger Schäume angewendet [10], [35], [51]. Ein Meilenstein in der Entwicklung stellt die technische Möglichkeit dar, parallel zur Schaumhöhenmessung mit einer computergesteuerten Videobildanalyse die Schaumstruktur und deren zeitliche Veränderung hinsichtlich Blasengröße und Blasenanzahl zu ermitteln. Beispiele für die Analyse der Struktur der Schäume sowie die Bestimmung der Blasengrößenverteilung in Abhängigkeit der Zeit lassen sich seit einigen Jahren in Fachjournalen [12], [16] und in Form komplexer Forschungsarbeiten [36] finden.

Rheologische Messungen werden an makroskopischen Grenzflächen durch Scherung oder Dehnung der Grenzfläche vorgenommen. Diese Deformation der Oberfläche spiegelt jedoch nicht die turbulenten, sich im Nichtgleichgewicht befindlichen Einflüsse des Aufschäumprozesses wieder [52], [53]. Eine Übertragung auf komplexe dreidimensionale Schäume mit polydisperser Blasengrößenverteilung ist daher nicht vollständig möglich. Deshalb beschränken sich bisherige rheologische Untersuchungen an Schäumen auf die Untersuchung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenrheologie.

3. Methoden der Erdölförderung

Erdöl ist eine in der Natur vorkommende, brennbare, mit Wasser nicht mischbare, ölige und sehr viskose Flüssigkeit, die hauptsächlich aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen besteht. Erdöl enthält paraffinische, naphthenische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen. Außerdem sind in geringen Mengen sowohl anorganische Verbindungen als auch Spurenelemente enthalten, z.B. Eisen, Aluminium, Mangan, Nickel, Vanadium, Molybdän und Kupfer.

Es gibt eine Reihe von Techniken zur Ölförderung, die in Abhängigkeit der Lagerstätte (geologische Beschaffenheit sowie Menge und Viskosität des Öls) ausgewählt und angewendet werden. Hinsichtlich der Lagerstättengeologie und der Viskosität des Öls und damit letztlich des zur Ölförderung notwendigen Aufwandes werden konventionelle und unkonventionelle Lagerstätten unterschieden. Konventionelle Lagerstätten befinden sich in relativ hochporösen und permeablen Speichergesteinen und enthalten relativ dünnflüssiges Öl. Sie können mit herkömmlicher Fördertechnik vergleichsweise kostengünstig bewirtschaftet werden. Unkonventionelle Lagerstätten befinden sich in eher geringporösen und impermeablen Gesteinen oder enthalten eher zähes, bitumenartiges Öl, sodass die Förderung nur durch hohen technischen und energetischen Aufwand erfolgen kann. Welche der vorhandenen Fördertechniken angewendet werden kann, richtet sich nach der Beschaffenheit von Lagerstätte, dem darin vorhandenen Öl (Konsistenz und Gehalt) und des Ölpreises [55].

Die Primärförderung ist für Lagerstätten anwendbar, in denen der Druck ohne künstliche Maßnahmen hoch genug ist, um Erdöl daraus zu fördern, sei es durch Auspressen mithilfe eines natürlich vorhandenen Überdrucks (*Lagerstättendruck*) oder durch Pumpen. Bei der primären Förderung – der somit ersten Förderphase – treibt also der natürliche Druck der Lagerstätte das Öl zur Fördersonde. Bei Absinken des Lagerstättendrucks wird in der sekundären Phase durch weitere Bohrlöcher am Rand des Ölfeldes Flutwasser eingepresst, das die Ölbank vor sich herdrückt. Mit zunehmender Ausbeute der Lagerstätte zerfällt die kontinuierliche Ölphase anfangs in grobdisperse Tropfen mit sehr unterschiedlichem Volumen. Das geförderte Öl enthält mehr und mehr Flutwasser, mit dem es eine Emulsion bildet. In diesem Stadium beginnt die tertiäre Förderung (im Englischen als Enhanced Oil Recovery bezeichnet und mit EOR abgekürzt) [55].

3.1 Tertiäre Erdölförderung (Enhanced Oil Recovery – EOR)

Die tertiäre Förderung von Öl ist eine Bezeichnung für Techniken der Ölförderung, die eine Ölausbeute ermöglichen, die über die mit primären und sekundären Methoden erzielbare Ölausbeute hinausgeht. Bei den primären und sekundären Methoden der Ölförderung beträgt die Ausbeute 20 bis 40 %. Durch den Einsatz verschiedener Techniken der tertiären Methoden lässt sich die Ölausbeute auf 30–60 % erhöhen.

Eine wirksame Förderung des Öls, die teurer, jedoch im Hinblick auf eine in der Zukunft mögliche Ölverknappung volkswirtschaftlich erforderlich ist, gelingt durch tertiäre Maßnahmen. Darunter sind Verfahren zu verstehen, bei denen entweder die Viskosität des Öls erniedrigt und/oder die Viskosität des nachflutenden Wassers erhöht und/oder die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl erniedrigt werden.

Die meisten dieser Prozesse lassen sich entweder als Lösungs- oder Mischfluten, thermische Ölgewinnungsverfahren, Tensid- oder Polymerfluten bzw. als Kombination von mehreren der genannten Verfahren einordnen.

3. Methoden der Erdölförderung

Thermische Gewinnungsverfahren beinhalten das Injizieren von Dampf oder heißem Wasser bzw. sie erfolgen als Untertage-Verbrennung. Lösungs- oder Mischungsverfahren bestehen im Injizieren eines Lösungsmittels für das Erdöl in die Lagerstätte, wobei dies ein Gas und/oder eine Flüssigkeit sein kann. Die Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl kann durch den Einsatz von grenzflächenaktiven Substanzen (Tensiden) erreicht werden.

Bei der tertiären Ölförderung liegt das Öl als kugelförmiger Tropfen in den kapillaren Hohlräumen des Erdölmuttergesteins vor und wird vom weitaus niedriger viskosen Flutwasser umströmt. Der Öltropfen kann diesem Strom folgen, bis eine Verengung der Kapillare ihn zwingt, seine Kugelgestalt zu ändern. Das heißt, bei konstantem Volumen muss er seine Öl-/Wassergrenzfläche vergrößern. Da die Grenzflächenspannung der Öl-/Wasser-Grenzfläche verhältnismäßig groß ist, muss zur Verformung relativ viel Grenzflächenenergie aufgebracht werden, d.h. der Druck des Flutwassers muss erhöht werden. Jedoch kann auch eine Druckerhöhung unter Umständen lediglich zur Ausbildung von Strömungskanälen führen, so dass der Erfolg hinsichtlich einer besseren Ausbeute ungewiss ist. Der Druckgradient liegt normalerweise in der Größenordnung von 0,1 bar/m [54]. Das Öl muss, um gefördert zu werden, den Kapillardruck überwinden. Dieser Druck ist abhängig von dem reziproken Durchmesser der Kapillare und der Grenzflächenspannung. An der Porengröße des Erdölmuttergesteins lässt sich nichts ändern, aber die Grenzflächenspannung des Öls kann drastisch gesenkt werden durch die Zugabe grenzflächenaktiver Substanzen zum Flutwasser. Im günstigsten Fall werden die Öltropfen dadurch wieder mobilisiert, und sie koaleszieren erneut zu einer kontinuierlichen Ölbank [54].

Die sehr starke Herabsetzung der Grenzflächenspannung hat weitreichende Konsequenzen für den Mechanismus dieses als „Tensidfluten“ bekannten Verfahrens. Gibt man zu einem System aus Wasser und Öl Tenside, die zur Bildung von Mizellen befähigt sind, so erreicht man - wie in Kapitel 2.1 beschrieben - bei einer bestimmten Konzentration eine minimale Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung im System. An diesem Punkt verteilt sich die eine Phase in der anderen feindispers. Dabei entsteht je nach Mengenverhältnis eine Lösung mit Mizellen, eine Mikroemulsion oder eine Emulsion. Die damit einhergehende Verdünnung des Tensids lässt dann bei einer bestimmten Größe des Tropfens die Grenzflächenspannung fast zu Null werden. Dies ist der Zustand einer thermodynamisch stabilen Mikroemulsion. Das Phasenverhalten dieser Mikroemulsion wird neben den Eigenschaften der beteiligten Komponenten vom Druck und der Temperatur bestimmt [54].

Neben dem Tensidfluten existiert das Mizellarfluten, bei dem die Mikroemulsion schon über Tage angesetzt wird und sich nicht erst im Porenraum bilden muss. In beiden Fällen werden als Tenside z.B. Petroleumsulfonate eingesetzt, die allerdings nur in Flutwasser bis zu einer Salinität von 5% verwendet werden können. Der Schaum wird dann über Bohrungen bzw. die Fördersonde in das Gestein gepresst. Der Transport des Schaumes erfordert in jedem Fall besondere Eigenschaften hinsichtlich der mechanischen und rheologischen Fließeigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Salzgehalt der Lagerstätte [55].

Die verwendeten Mikroemulsionen haben oftmals eine etwas höhere Viskosität als das zu verdrängende Lagerstättenöl. Um zu vermeiden, dass die Mikroemulsion von dem ihr folgenden Flutwasser durchtunnelt wird, gibt man nach dem Tensidfluten eine Polymerlösung zu, die sie vom nachfolgenden Flutwasser abschirmt. Mit zunehmenden Rohölpreisen ist diese Fördermethode interessant geworden, da sie die Ausbeutung bisher nicht förderbarer Ölreserven ermöglicht. Bisher wurden diese Verfahren jedoch nur in überwiegend wasserbenetzten Sandsteinlagerstätten mit Erfolg eingesetzt. Die großen Erdöllagerstätten des Mittleren Ostens bestehen jedoch zum größten Teil aus

öbenetztem Carbonatgestein, in dem das Öl durch Spalten und Klüften zur Fördersonde fließt. Hier liegt noch eine große Herausforderung für die Grenzflächenchemie, speziell auch für den Einsatz von Schaumbildnern in der tertiären Erdölförderung [54]

3.2 Bedeutung von Schaumbildnern in der EOR

Wie bereits erwähnt, kann Schaum im Prozess der Ölförderung erwünscht oder unerwünscht sein. Im Rahmen der in der tertiären Ölförderung eingesetzten chemischen Methoden hat das Tensidfluten und die damit verbundene Schaumerzeugung eine besondere Bedeutung. Hierbei werden durch das Einpressen der tensidbasierenden Förderflüssigkeiten in die Lagerstätte nicht nur die Grenzflächenspannung des Öls deutlich herabgesetzt und Emulsionen/Mikroemulsionen gebildet, was direkt zu einer verbesserten Förderfähigkeit des Öls führt. Bei geeigneter Auswahl der Tenside/Cotenside werden für einen definierten Zeitraum mechanisch stabile Schäume erzeugt, die dabei helfen, das Erdöl zu binden, durch das Lagerstättengestein zu transportieren und dieses dann an die Oberfläche zu fördern. Das Injizieren der Tensidlösung bewirkt eine starke Herabsetzung der Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser und sorgt dafür, dass Öl in situ mobilisiert wird und zu Ölbänken zusammenfließen kann. Das Öl wird dann zusammen mit Wasser, dessen Viskosität durch den Zusatz spezieller Polymere, wie Polyacrylamide (Polymerfluten) erhöht werden kann, zur Fördersonde verdrängt und aus dem Lagerstättengestein hinausgepumpt. Dabei sind neben den Eigenschaften des sich durch die Verteilung von Gas in der Tensidflüssigkeit bildenden Schaumes auch die Benetzbarkeit der Gesteinsoberflächen von großer Bedeutung. Der im Prozess des Tensidflutens gebildete Schaum übernimmt die Funktion, kleine Porenräume im Gestein zu verschließen, damit diese nicht mit den durch die Grenzflächenspannungserniedrigung mobilisierten Öltröpfen gefüllt werden, aus denen sie - wegen des geringen Porendurchmessers - wieder nur mit hohen Drücken herausgepresst werden könnten. Durch die Anwesenheit des blockierenden Schaumes werden die mobilisierten Öltröpfen dazu gedrängt, sich zu größeren Porenräumen zu bewegen, um letztlich zu größeren Ölbänken zusammenzufließen und eine förderwürdige Ausbeute zu bilden. In den Lagerstätten liegen unterschiedliche Bedingungen hinsichtlich Druck, Temperatur und Salinität vor, die einen großen Einfluss auf die Stabilität des Schaumes haben [55]. Neben diesen genannten Einflussfaktoren spielt das in das für die Schaumerzeugung verwendete Gas eine große Rolle. Basierend auf der Eigenschaft der Löslichkeit werden bei der tertiären Ölförderung vor allem die Gase CO_2 , O_2 und N_2 verwendet. Den besonderen Effekt der Wasserlöslichkeit von CO_2 beim Fließen eines Schaumes durch porösen Sandstein haben Du und Zitha mittels einer röntgentomographischen Methode untersucht [56]. Makimura und Kunieda haben mittels einer molekular-dynamischen Simulation den Einfluss von Druck und Temperatur auf die Grenzflächeneigenschaften bei der tertiären Erdölförderung unter Verwendung des wasserlöslichen Gases CO_2 untersucht [41]. Die Wirksamkeit der Schaumbildner bei der EOR in Abhängigkeit des verwendeten Gases, der Temperatur, des Druckes und der Salinität haben Shokrollahi, Ghazanfari und Badakhshan an drei ausgewählten Tensiden untersucht [57]. Die Mobilitätseigenschaft des Schaumes bei Verwendung von CO_2 und die Effizienz der schauerzeugenden Tenside in Abhängigkeit des Salzgehaltes haben Zhu und Khataniar an einer Reihe von ausgewählten Tensiden für den Einsatz in der EOR getestet [58]. Den Einfluss des schauerzeugenden Gases auf die Eigenschaften des Schaumes wurde von Sun et al. unter Verwendung von CO_2 , O_2 und N_2 und einem anionischen Tensid untersucht [42]. Wang und Li [59] und Belhaj [60] haben die Verwendung von Triton X-100 für die Schaumerzeugung mittels CO_2 unter Reservoirbedingungen getestet. Andrianov et al. untersuchten das Fluten mit CO_2 und die Mobilitätseigenschaften von injizierten Schäumen in Porenräumen im Kontakt mit der Ölphase [61]. Der Fluss von mittels N_2 und anionischen Tensiden erzeugten Schäumen durch Porenräume und die

dabei wechselnden rheologischen Eigenschaften des Schaumes wurden von Simjoo, Nguyen und Zitha mithilfe einer bildgebenden Computertomographie untersucht [62]. Eine umfassende Analyse aller Einflussfaktoren inklusive der geologischen Bedingungen für die tertiäre Erdölförderung wird ausführlich in der von Donaldson et al. editierten umfangreichen Übersichtsarbeit dargestellt [63].

Bei der Erzeugung und Nutzung der Schäume für die EOR ist die Schaumstabilität allerdings nur im ersten Schritt des Ölförderungsprozesses erwünscht und notwendig, im weiteren Prozessschritt erweist sie sich als Störfaktor. Daher ist im Realfall darauf zu achten, dass der Schaum zwar für den Zeitraum der Ölförderung mittels tensidbasierender Flutflüssigkeiten stabil ist, spätestens beim Hinauspumpen des Öls jedoch zerfällt. Daher werden für die tertiäre Erdölförderung speziell für diese Bedingungen geeignete Tenside verwendet [63], [64].

3.3 Einfluss der Temperatur auf die Schaumbildung in der EOR

Die Art der beim Tensidfluten verwendbaren Tenside hängt von den im Kapitel 3.2 aufgezeigten speziellen Bedingungen der Lagerstätte ab, wie der Temperatur, der Art und der Porenstruktur des Gesteins, dem Lagerstättendruck, der Salinität der Lagerstätte, der Zusammensetzung des Rohöls, der Löslichkeit des zum Fluten und Schäumen verwendeten Gases. Besonders wichtig sind dabei die Salinität und die Temperatur der Lagerstätte, da sich höhere Salzgehalte und Temperaturen negativ auf die Stabilität und Homogenität der Tensidlösung auswirken und dadurch die Wirksamkeit der Tenside beeinträchtigen. Daher ist für ein Lagerstättentensid eine hohe Salzverträglichkeit wichtig, denn es treten in Lagerstätten TDS-Werte (TDS = Total Dissolved Solids) bis zu 220 g/L auf [66]. Der TDS-Wert wird über die elektrische Leitfähigkeit bestimmt und gibt an, wie viel gelöste Feststoffe (z.B. Mineralien, Salze, Metalle) im Wasser enthalten sind. Die Temperaturen sind im Speichergestein eher hoch, variieren aber ganz stark mit der Lagerstätte. So gibt es beispielsweise Lagerstätten mit einer Temperatur von 37 °C und Lagerstätten mit einer Temperatur von 120°C [66]. Der Lagerstättendruck variiert ebenso von Lagerstätte zu Lagerstätte, wobei er im Laufe der Entölung (Ölförderung) ganz natürlich sinkt. Der Druck variiert also auch während der „Lebensdauer“ einer Lagerstätte [66].

Da die Temperatur des Speichergesteins in erster Linie vom Wärmefluss aus dem Erdinneren in den Oberflächenbereich bestimmt wird, beruhen nicht konstante Temperaturen entweder auf starken Lagerstättenneigungen oder auf einem Eingriff in das Naturgeschehen. Ein solcher Eingriff ist z. B. auch die Injektion von Wasser während des Wasserflutens. Langandauerndes Wasserfluten, besonders von Hochtemperaturlagerstätten, führt häufig zur Ausbildung eines starken Temperaturgradienten. Besonders ausgeprägt ist dies bei den Hochtemperatur-Offshore- Lagerstätten, die mit kaltem Seewasser geflutet werden, was zu einer starken Abkühlung um die Injektionszonen führt. So sind z. B. bei Lagerstätten im Nordseebereich Temperaturspannen zwischen ca. 10°C nahe der Injektionssonden und ca. 100°C in entfernteren Bereichen bekannt [66]. Das Tensidflutverfahren soll daher natürlich in dem gesamten Temperaturbereich optimal wirksam sein. Dies setzt voraus, dass das Tensid unter Lagerstättenbedingungen lange Zeit stabil ist, was ein genau eingestelltes Struktur-Wirkprinzip hinsichtlich des ausgewählten Tensid-Systems bedeutet. Für die hier im Rahmen der Bachelorarbeit durchgeführten Schaumuntersuchungen wurden nur die Parameter Konzentration des Tensids und Temperatur variiert. Der Einfluss von Druck, Salinität, Art des zur Schaumerzeugung verwendeten Gases sowie die Grenzflächenspannung zur Ölphase und die Benetzungseigenschaften gegenüber einer (porösen) Festkörperoberfläche wurden dabei nicht betrachtet, d.h. für jede dieser Eigenschaften wurden die Bedingungen während der Messung konstant gehalten.

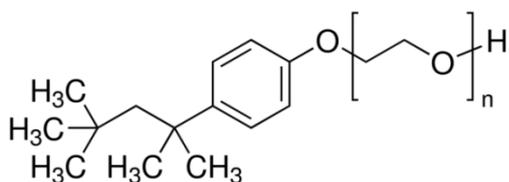
4. Material und Methoden

4.1 Tensidsysteme

Im Rahmen der Bachelorarbeit wurde ein Tensid aus der Substanzklasse der nichtionischen Tenside sowie ein Tensid aus der Substanzklasse der anionischen Tenside untersucht. Ausgewählte Vertreter beider Substanzklassen finden, wie in Kapitel 3.2. beschrieben, auch als Schaumbildner und zur Emulgierung der Öl-Wasser-Gemische in der tertiären Erdölförderung Verwendung. Nichtionische Tenside eignen sich als Modellsystem sehr gut, da sie aufgrund ihrer Ladungsneutralität sehr robuste und grenzflächenchemisch relativ einfach zu beschreibende Adsorptionswechselwirkungen in der Grenzfläche zeigen. Als Modellsysteme für die Substanzklasse der nichtionischen Tenside wurden ein Octylphenoethoxyat (Markenname Triton X-100, Fa. Sigma-Aldrich) ausgewählt. Anionische Tenside finden vielfältigste Anwendung in der Waschmittel- und Kosmetikindustrie und sind hinsichtlich ihrer Wirkungsweise eine sehr gut untersuchte Substanzklasse. Als Modellsystem für die Substanzklasse der anionischen Tenside wurde ein Natriumolefinsulfonat (Markenname Bio-Terge AS-40, Fa. Stepan, USA) für die Schaumuntersuchungen ausgewählt.

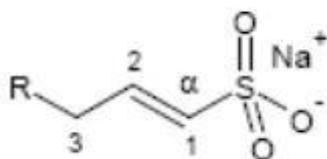
4.1.1 Triton X-100

Triton X-100 ist chemisch gesehen ein p-tert-Octylphenol-Derivat mit einer Polyethylenglycol-Seitenkette aus 9 bis 10 Ethylenoxid-Einheiten und hat die Summenformel $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ mit $n = 9-10$. Es findet u.a. Anwendung in der Biochemie. Da es im Gegensatz zu Natriumlaurylsulfat (SDS) Proteine nicht denaturiert, wird es benutzt, um Membranproteine in ihrer nativen Konformation aus Membranen herauszulösen. Es wird auch zur Virusinaktivierung verwendet und findet sich auch als Zusatzstoff in vielen Waschmitteln. Triton X-100 ist wasserlöslich. Im unverdünnten Zustand ist es sehr viskos. Für die dynamische Viskosität finden sich Angaben mit 270 mPas bei $T=25^\circ\text{C}$ und 80 mPas bei $T=50^\circ\text{C}$ für unverdünntes Triton-X100 [72]. Die chemische Struktur von Triton X-100 ist durch folgende Strukturformel darstellbar:



4.1.2 Bio-Terge® AS-40

Bio-Terge® AS-40 ist eine wässrige Lösung aus Natrium-Olefinsulfonat, die durch kontinuierliche Sulfonierung von α -Olefinen hergestellt wird. Die Kohlenwasserstoffkette variiert von C14-C16. Die chemische Struktur eines α -Olefinsulfonates entspricht der folgenden Strukturformel [75]:



Der Anwendungsbereich von Bio-Terge® AS-40 reicht von Waschmitteln über Feuerlöschschäume bis hin zur speziellen Verwendung bei der tertiären Erdölförderung.

4.1.3 Variation der Parameter Konzentration und Temperatur

Für die Wirksamkeit von grenzflächenaktiven Stoffen ist deren Anlagerung an der Grenzfläche Wasser/Luft von großer Bedeutung. Das Adsorptionsverhalten von Tensiden an der Wasser/Luft-Grenzfläche ist bereits gut verstanden und in vielen Publikationen und Lehrbüchern beschrieben. Wesentliche Untersuchungen haben sich hierbei - wie in Kapitel 2.2 beschrieben - mit dem Einfluss der Temperatur und der Konzentration der grenzflächenaktiven Substanzen befasst. Daher wurden die Messungen zur Untersuchung der Schaumeigenschaften von Triton X-100 und Bioterge AS-40 unter Variation der Tensidkonzentration und der Temperatur durchgeführt.

Als Referenzkonzentration für die Herstellung der Lösungen für die Schaumuntersuchungen wurde für Triton X-100 ein Wert für die kritische Mizellbildungskonzentration von $c_{cmc} = 0,15$ g/L bei der Temperatur $T = 20^{\circ}\text{C}$ zugrunde gelegt. Dieser Wert errechnet sich mit der Angabe der Molmasse für Triton X-100 nach Powale et al. [67] aus dem von Perkowski und Ledakowicz [67] mit $0,23$ mmol/L angegebenen Wert und entspricht damit auch etwa dem von Rharbi et al. angegebenen cmc-Wert, der in dieser Arbeit temperaturabhängig für Triton X-100 ermittelt wurde [69].

Für die Herstellung der Lösungen des Tensids Bio-Terge AS-40 wurde als Referenzkonzentration ein Wert für die kritische Mizellbildungskonzentration von $c_{cmc} = 0,3$ g/L bei $T = 20^{\circ}\text{C}$ verwendet [66].

Da die Kritische Mizellbildungskonzentration temperaturabhängig ist, wurden die Stammlösungen für die Messung der Schaumeigenschaften mit Konzentrationen hergestellt, die einem Vielfachen der Mizellbildungskonzentration des jeweiligen Tensids bei $T = 20^{\circ}\text{C}$ entsprechen. Die Bio-Terge AS-40-Lösungen wurden daher mit Konzentrationen hergestellt, die der 5fachen bzw. 10fachen Mizellbildungskonzentration des Tensids bei 20°C entsprechen ($c_1 = 5 \times cmc$ und $c_2 = 10 \times cmc$). Da Triton X-100 eine halb so große Mizelbildungskonstante aufweist im Vergleich zum Tensid Bio-Terge AS-40, wurden Triton X-100-Lösungen mit den Konzentrationen $c_1 = 5 \times cmc$, $c_2 = 10 \times cmc$ und $c_3 = 20 \times cmc$ für die Schaummessungen verwendet. Die Vielfachen der cmc-Konzentration wurden eingesetzt, um einerseits zu gewährleisten, dass auch bei höheren Messtemperaturen (die gewählt wurden, um eine Affinität zu Lagerstättenbedingungen herzustellen) zu gewährleisten, dass bei mit der Temperatur steigenden cmc-Konzentrationen genügend Tensid an der Grenzfläche Wasser/Luft vorhanden ist, und um den Konzentrationen unter Lagerstättenbedingungen bei der Erdölförderung nahe zu kommen. Im Prozess der Ölförderung ist eine hohe Überschusskonzentration an Tensid erforderlich, da dort zusätzlich zur Adsorption von Tensid an der Grenzfläche Wasser/Luft eine erhebliche Menge des Tensids am Lagerstättengestein und an der Ölphase adsorbiert wird. Andererseits sollte aus wirtschaftlichen Gründen die eingesetzte Menge an Tensiden (die unter Förderbedingungen im Tonnen-Maßstab verwendet werden) so gering wie möglich gehalten werden.

Der Einfluss der Temperatur auf die Schaumeigenschaften wurde für Bio-Terge AS-40-Lösungen im Temperaturbereich von 10°C bis 60°C und für Triton X-100-Lösungen im Bereich von 10°C bis 70°C untersucht. Die für die Schaummessungen verwendeten Konzentrationen und Messtemperaturen für Triton X-100 und Bio-Terge AS-40 sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

4. Material und Methoden

Tabelle 1: Konzentration und Messtemperatur für Bio-Terge AS-40-Lösungen

Temperatur/Konzentration	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)
c ₁ = 5 x cmc	10	30	50	-
c ₂ = 10 x cmc	10	30	50	60

Tabelle 2: Konzentration und Messtemperatur für Triton X-100-Lösungen

Temperatur/Konzentration	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)
c ₁ = 5 x cmc	10	30	50	70
c ₂ = 10 x cmc	-	30	50	70
c ₃ = 20 x cmc	10	30	60	-

4.2 Die Schaummessmethode mit dem Dynamic Foam Analyzer DFA100

Das Messgerät DFA100, hergestellt von der Firma KRÜSS GmbH, wurde als Grundgerät im Rahmen dieser Bachelorarbeit verwendet und diente zur Untersuchung des Aufschäumverhaltens der wässrigen Tensidlösungen und zur Charakterisierung des Zerfalls des während des Aufschäumens entstandenen Schaumes. Sowohl das Aufschäumverhalten als auch der Schaumzerfall wurden durch eine zeitabhängige Messung der Schaum- und Flüssigkeitshöhe untersucht. Durch die Kombination des Grundgerätes mit dem Foam Structure Zusatzmodul (FSM) war es außerdem möglich, die Schaumstruktur auch während des Zerfalls der Schäume optische zu untersuchen, d.h. die Blasengröße (-fläche) bzw. die Anzahl der Blasen in Abhängigkeit der Zeit und damit der Drainage der Schaumlamellen zu untersuchen. Alle Parameter zur Beschreibung dieser Eigenschaften des Schaumes wurden automatisch mit Hilfe der Software Foam Analysis Version 1.5 bestimmt.

4.2.1 Aufbau des Messgerätes

Das Messgerät besteht neben dem Grundkorpus (Abb. 21) im Wesentlichen aus einer Kamera, einer Beleuchtung und einem Säulenhalter, der eine doppelwandige und damit temperierbare Glassäule für die Höhenmessungen bzw. eine temperierbare Glassäule mit integriertem Prisma (Abb. 20) für die Strukturmessungen trägt. Mittels der Kamera und der Prismen-Säule wird ein zweidimensionales Bild der erzeugten Schaumblasen aufgenommen und mit Hilfe der Software hinsichtlich Anzahl und Größe analysiert. Der Zeilensensor und die LED-Leiste ermöglichen Aussagen zur Flüssigkeits- und Schaumhöhe, sowie die Erkennung der Phasengrenzen Schaum / Flüssigkeit und Schaum / Gas (Luft).

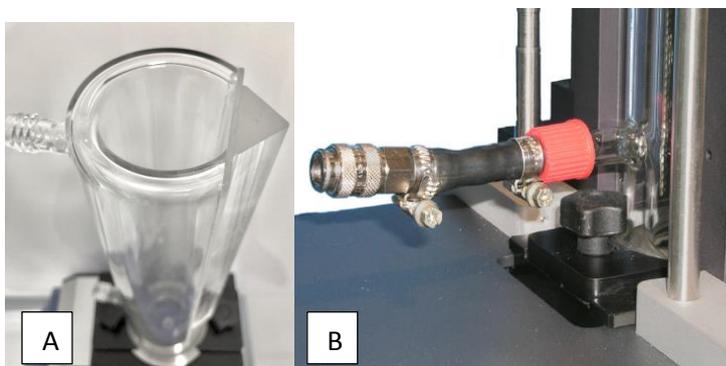


Abb. 20: doppelwandige, temperierbare Messsäule mit Prisma (A) mit Verbindungsanschluss (B) zum Thermostaten

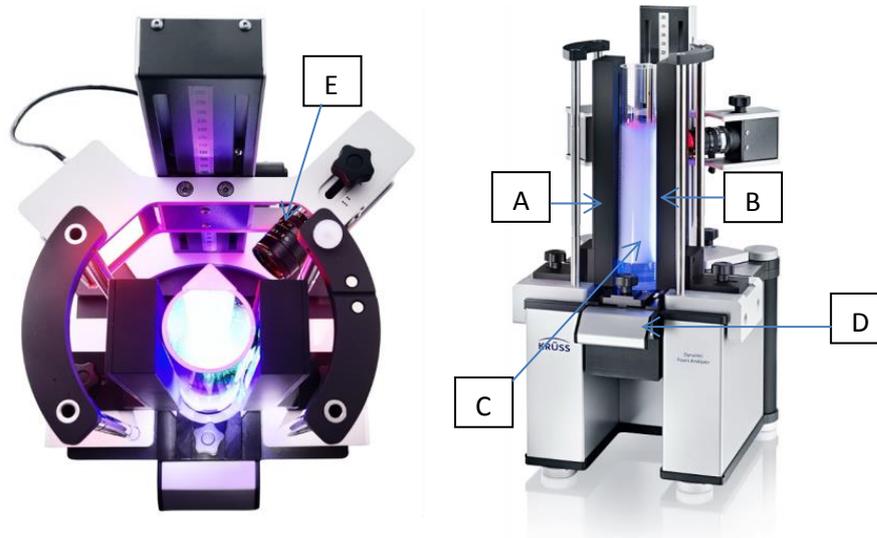


Abb. 21: Aufsicht (links) und Vorderansicht (rechts) des Messgerätes DFA100 [70]. Die wichtigsten Bestandteile des DFA 100 sind benannt wie folgt: **A** = Zeilensensor, **B** = LED-Leiste, **C** = Messsäule (Standard), **D** = Säulenhalter und **E** = hochauflösende Kamera für das Strukturmodul, das die strukturellen Veränderungen der Blasen während der Messung detektiert (s. Kapitel 4.2.4).

Die Schaumhöhenbestimmung ist gerätetechnisch durchführbar in der Kombination von Beleuchtung (LED-Leiste **B**) und Lichtdetektor (Zeilensensor **A**). Der Säulenhalter **D** ist verbunden mit der Messsäule **C** und kann manuell mittels eines Griffes zusammen mit der Säule in das Gerät hineingeschoben bzw. zur Befüllung bzw. zur Reinigung der Säule herausgezogen werden. Das Schaummessgerät als Grundgerät kann erweitert werden mit einem zusätzlichen Modul, dem Foam Structure Modul (FSM) (dargestellt in der Abb. 21 – E), mit dem die Schaumblasen in Abhängigkeit der Zeit registriert werden.

4.2.2 Untersuchung von Bildung und Zerfall des Schaumes mit dem DFA 100

Durch die Dispergierung eines Gases (Luft) in eine Flüssigkeit mit grenzflächenaktiven Inhaltsstoffen (Tensidlösung) entsteht ein Schaum. Die Lebenszeit dieses Schaumes trennt sich in zwei Phasen: sie beginnt mit der Schaumerzeugung (Aufschäumphase), der dann die Phase des Schaumzerfalls (Drainage) folgt. Für die Schaumerzeugung existieren verschiedene Methoden. Die gewöhnlichste Methode ist das Hineingießen einer Lösung grenzflächenaktiver Stoffe in ein Glas (wie z.B. beim Einschenken eines Bieres) oder eine Messsäule (Bartsch-Test). Um eine gute Reproduzierbarkeit dieses Vorganges zu gewährleisten, werden jedoch automatisierte Aufschäumprozesse bevorzugt, wie z.B. das Einbringen eines Gases durch eine poröse Filterplatte (auch bekannt als „Sparging“-Methode) oder das Durchpressen einer Flüssigkeit durch eine sehr enge Düse.

Mit dem Dynamic Foam Analyzer DFA 100 können verschiedene Methoden des Aufschäumens mittels Gaseintrages in eine Flüssigkeit angewendet und dadurch Schäume erzeugt werden, so z.B. das „Sparging“ („Durchperlen“ von Gasblasen), Rühren oder das manuelle Eingießen einer Flüssigkeit in die Messsäule. Beim „Sparging“ wird ein Gas (Luft, CO₂, N₂ oder Inertgase) automatisch durch eine poröse Glasfilterplatte oder eine Filterpapiereinlage in die in der Messsäule vorgelegte Lösung gepumpt und der Schaum erzeugt. Die Porosität und das Material der Filterplatte kann hierzu passend zur untersuchten Probelösung ausgewählt werden. Im Allgemeinen werden im DFA 100 Glasfilterplatten der Größe G 2 bis G4 oder Filterpapiereinsätze mit einem definiertem Rückhaltevermögen verwendet. Es sind aber auch z.B. Keramikplatten mit oder ohne Coating denkbar. Für bestimmte Anwendungen von Schäumen werden Rührprozesse zur Schaumerzeugung bevorzugt, z.B. um die (hier

4. Material und Methoden

unerwünschte) Schaumerzeugung bei der Herstellung von Farben oder Lacken zu untersuchen. Daher sind verschiedene Rührer (Rührmodule mit in der Anzahl variierenden mehrflügeligen Rührblättern) für das DFA100-Messgerät vorhanden, die - z.B. in Abhängigkeit der Viskosität der flüssigen Phase - ausgewählt werden können.

Bei den im Rahmen dieser Bachelorarbeit durchgeführten Messungen wurden Filterpapiereinsätze mit einem Rückhaltevermögen der Größenordnung 12 -24 μm (Fa. Carl Roth) zum Aufschäumen verwendet. Die Luft wurde von unten durch das Filterpapier in die Flüssigkeit gepumpt, die in der transparenten Messsäule vorgelegt wurde. Die Messsäule wurde mit der vorgelegten Flüssigkeit definierten Volumens ($V = 100\text{ ml}$) vor Beginn des Gaseintrages fest zwischen der LED-Leiste und dem Zeilensensor positioniert (s. Abb. 4.1).

Die Temperatur der Tensidlösung wird vor Beginn der Messung gemessen und eingestellt, damit der Aufschäumprozess nicht durch den Temperaturfühler in der Lösung behindert wird und mögliche Blasenstrukturänderungen an dieser Stelle auftreten und das Bild verfälschen.

Nach dem Start der Messung erfolgt das Aufschäumen der Tensidlösung durch das Hineinpumpen von Luft. Es wird eine Durchflussrate von 0.3 L/Min und ein Volumen von 100 mL für das zu pumpende Gas eingestellt. So ist sichergestellt, dass das injizierte Gasvolumen bei jeder Messung gleich ist, selbst im Falle einer Pumpverzögerung. Sobald das gesamte Gasvolumen hineingepumpt ist (der Abbruch des Pumpprozesses erfolgt automatisch bei t_{max}), endet die Aufschäumphase und es beginnt die Drainage. Der Zeilensensor erfasst über seine gesamte Höhe die Lichttransmission durch die Messsäule und detektiert so die Flüssigkeits- und die Schaumhöhe sowie die totale Höhe. Während der gesamten Messdauer werden Einzelbilder vom Zeilensensor ausgelesen. Die Schaum- und Flüssigkeitshöhe werden auf diese Weise zeitabhängig erfasst. Die zeitliche Änderung der Schaumhöhe ermöglicht Aussagen zur Schaumstabilität und Schaumalterung.

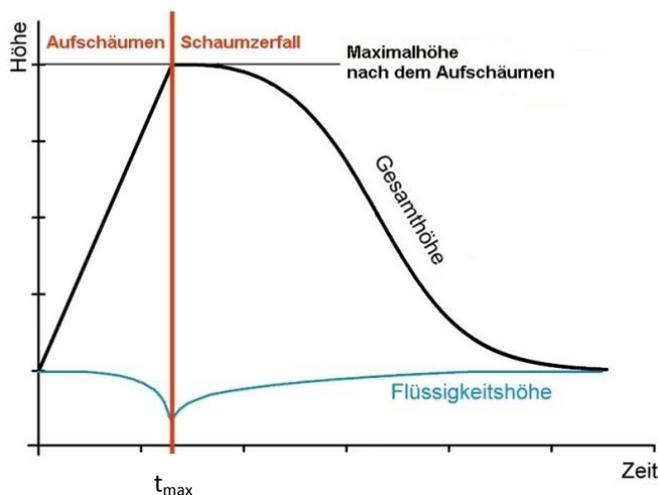


Abb. 22: Schematische Darstellung von Schaumerzeugung und Schaumzerfall [70]

Die Abb. 22 veranschaulicht schematisch die Phasen der Schaumerzeugung und des Schaumzerfalls. Der Schaum wird durch das Einpumpen eines Gases in eine Flüssigkeit bis zum Zeitpunkt t_{max} gebildet. Bis zu diesem Zeitpunkt t_{max} nimmt die Höhe des sich bildenden Schaumes zu und erreicht zum Zeitpunkt t_{max} dann die maximale Schaumhöhe h_{max} . Im Gegensatz dazu erreicht die Höhe der Flüssigkeit (aus der der Schaum erzeugt wird) an diesem Punkt ihre minimalste Höhe. Die Flüssigkeitshöhe und die Schaumhöhe ergeben während der Bildung und des Zerfalls des Schaumes die Gesamthöhe des

detektierten Säuleninhaltes. Bei Kenntnis des Innendurchmessers der Glassäule sind aus diesen Höhenwerten Werte für die Volumina der einzelnen Phasen berechenbar. (Vgl. Kapitel 5.1.1) Dies wurde zu einem späteren Zeitpunkt in einer neu entwickelten Software (ADVANCE) auch als automatische Funktion integriert, die aber für diese Messungen im Rahmen der Bachelorarbeit noch nicht zur Verfügung stand.

Mit dem Ende des Aufschäumvorganges und dem Erreichen der maximalen Schaumhöhe beginnt auch gleichzeitig der Zerfall des Schaumes, welcher sich oftmals in mehrere Phasen unterteilen lässt. Während der ersten Phase bleibt die Schaumhöhe stabil, der Schaum „trocknet“, d.h. die Flüssigkeit läuft aus den Lamellen aus und zurück in die flüssige Phase, deren Höhe schnell ansteigt. Während der zweiten Phase verläuft nicht nur die Drainage (der Rückfluss der Tensidlösung aus dem Schaum in die Flüssigkeit), sondern die Schaumlamellen kollabieren. In der dritten Phase findet nur noch der Zerfall des inzwischen trockenen Schaumes, jedoch keine Drainage mehr statt. Die Gesamthöhe weist bei vielen Schäumen den oben gezeigten, charakteristischen Wendepunktverlauf auf.

Die Auswertung beider Vorgänge (Schaumbildung und Schaumzerfall) umfasst eine Vielzahl bekannter und neuer Kennzahlen Schaumfähigkeit (Schäumbarkeit) und zum Schaumzerfall (Stabilität). Die Physik dieses Schaumzerfalls ist in Kapitel 2.2. beschrieben, die Diskussion der Parameter erfolgt im Kapitel 6 anhand der in Kapitel 5 dargestellten Messergebnisse.

4.2.3 Das Messprinzip der Schaumhöhenmessung

Das Messprinzip für die Schaumhöhendetektion beruht auf der Messung der Transmission von Licht und der dadurch möglichen Detektion der flüssigen und der gasförmigen Phase.

Diese Phasendetektion entsteht durch unterschiedliche Lichtdurchlässigkeit der einzelnen Phasen. So sind die Tensidlösung als klare Flüssigkeit sowie die Gasphase oberhalb des Schaumes meist komplett lichtdurchlässig, während die Schaumphase aufgrund ihrer lamellenförmigen Struktur einen Teil des emittierten Lichtes absorbiert. Anhand der gemessenen Helligkeitsunterschiede werden die beiden Phasengrenzen Flüssigkeit/Schaum und Schaum/Luft detektiert. Die Schaumhöhe ergibt sich messtechnisch aus der Differenz zwischen Gesamthöhe und Flüssigkeitshöhe. Eine schematische Darstellung dieses Messprinzips wird in der Abb. 23 veranschaulicht.

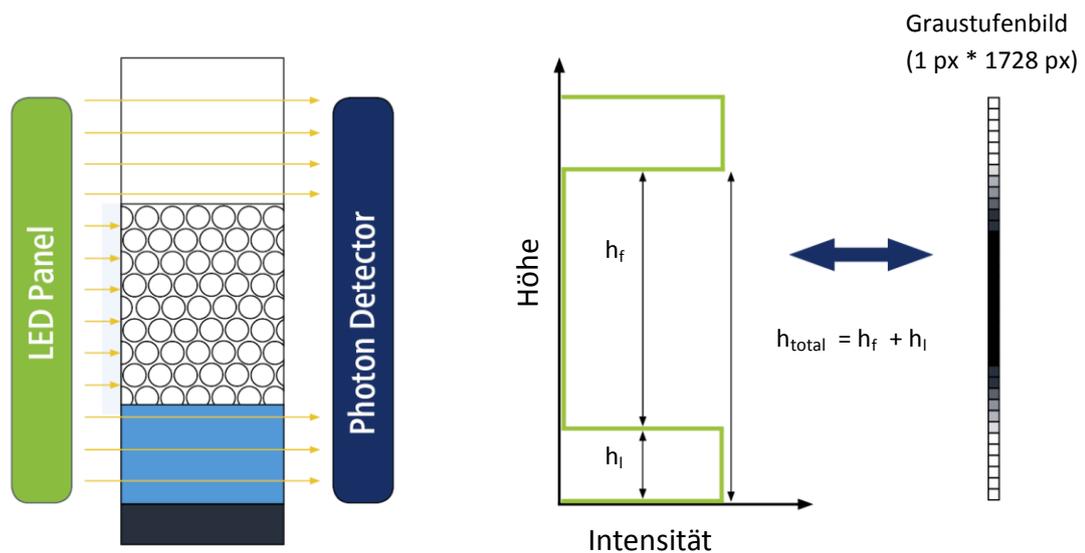


Abb. 23: Messprinzip der Phasendetektion [1]

Das von der LED-Leiste emittierte Licht durchstrahlt die Messsäule und deren dreiphasigen Inhalt. Auf der anderen Seite der Säule detektiert der Zeilensensor die unterschiedlichen Intensitäten des auf den Sensor auftreffenden Lichtes. Nachdem der Schaum erzeugt ist, sind drei Phasen in der Messsäule vorhanden: eine flüssige Phase am Boden der Säule, eine Schaumphase in der Mitte der Säule und eine Gasphase oben über dem Schaum, die hier in dieser Arbeit gleich der umgebenden Luft ist.

Das DFA 100 sammelt Daten in vorgegebenen Zeitintervallen (für die hier durchgeführten Untersuchungen mit einer Bildrate von 5 fps). Jeder Frame wird als Bilddatei (bitmap) aufgezeichnet und kann - wenn nötig - zur Überprüfung der nachfolgenden automatischen Auswertung herangezogen werden. Abbildung 4.4 zeigt die Summierung aller Frames in Form eines Grauwertbildes, welches dann durch die Foam Analysis Software (siehe Kapitel 4.2.5) analysiert wird. Der jeweilige Grauwert des Bildes resultiert aus der Intensität des Lichtes, das - auftreffend nach der Transmission des Säuleninhaltes - durch den Lichtdetektor gemessen wird. Das Licht durchstrahlt die in der Messsäule vorhandenen Phasen und trifft - aufgrund der unterschiedlichen Absorptionseigenschaften dieser Phasen - mit variierender Intensität auf den Photonendetektor. Der die flüssige und die gasförmige Phase durchstrahlende Lichtanteil trifft mit der höchsten Intensität auf dem Detektor auf. Diese wird als Information in Grauwerte umgesetzt und in der Bilddatei (s. Abb. 4.4) als Bereich von leichtem Grau bis hin zum Weiß ausgegeben. Das die Schaumphase durchstrahlende Licht wird hingegen auf Grund der vielzähligen Lamellenstrukturen einerseits mehrfach reflektiert sowie - z.B. bei Anwesenheit bestimmter organischer Moleküle - zum Teil auch absorbiert und trifft daher mit deutlich verringerter Intensität auf den Lichtdetektor. Dies wird als Information in Grauwerte umgesetzt und ist in Form des Bereiches von dunklem Grau bis Schwarz in der Bilddatei (s. Abb. 24) enthalten.

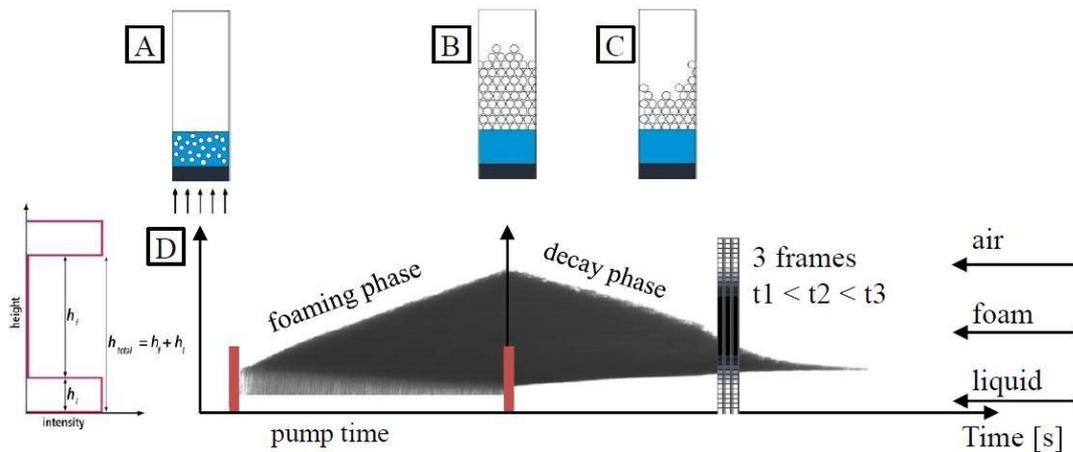


Abb. 24: Grauwerte-Bild als Resultat der Summierung aller Frames, gemessen und aufgenommen mit dem DFA 100, wobei die x-Achse der Messzeit und die y-Achse der Höhe der Phasen entspricht [36].

A zeigt hier den Beginn der Bildung der Schaumphase, d.h. den Prozess des Aufschäumens durch Gaseintrag, **B** ist die maximale Schaumhöhe und **C** die Phase des Schaumzerfalls. Jede Bilddatei zeigt die Intensitätsdifferenz zwischen der flüssigen Phase, der Schaumphase und der Gasphase während des Schaumbildungsprozesses und dem Prozess des Schaumzerfalls. Zusammengefügt ergeben diese einzelnen Bilddateien das aufaddierte Graustufenbild. Dieses Grauwertbild wird mittels der Foam Analysis Software (beschrieben in Kapitel 4.2.5) ausgewertet, indem die Helligkeitsunterschiede von der Software gemessen und in einzelnen Kurven wiedergegeben werden. Abb. 26 gibt 2 Beispiele von Grauwertbildern wieder, die aus Messungen mit Triton X-100 und Bio-Terge AS40 erhalten wurden.

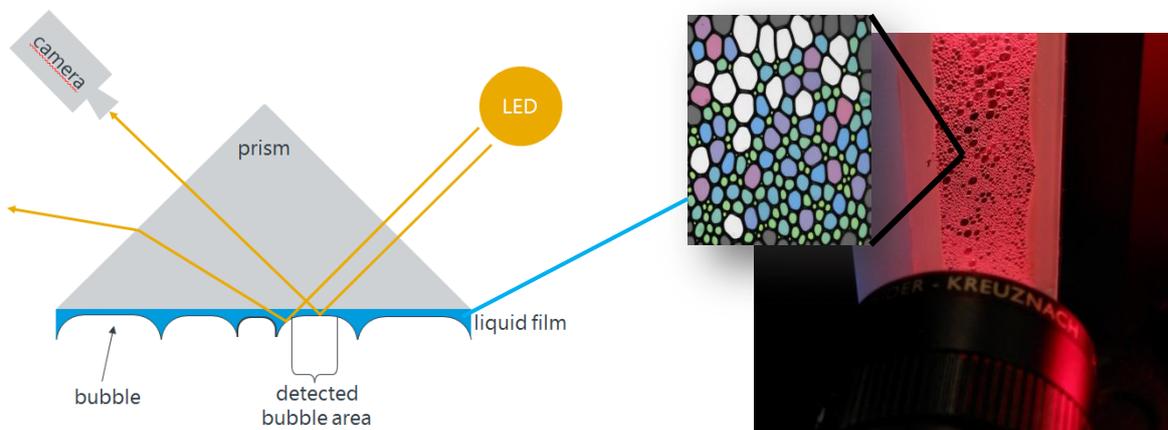


Abb. 25: Detektion der Blasenfläche

In der Abb. 25 wird die Funktion des mit der Glassäule verbundenen Prisma beschrieben. Prisma und Flüssigkeit haben in etwa den gleichen Brechungsindex. Es besteht ein dünner Flüssigkeitsfilm zwischen den Blasen und dem Prisma. Die Blasen drücken gegen die Prismafäche und bilden eine parallel zur Grenzfläche Prisma-Flüssigkeit ausgerichtete Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche. Das von der LED ankommende Licht wird unter 90° an dieser parallel ausgerichteten flüssig/Gas Grenzfläche reflektiert und von der Kamera detektiert. Das von der gekrümmten Bereichen dieser Grenzfläche reflektierte Licht hat einen anderen Reflexionswinkel und kann daher von der Kamera nicht detektiert werden.

Die von der Kamera detektierten Lichtsignale werden von der Software aufgenommen und von dieser in Blasenstrukturbilder umgesetzt. Diese setzen die aus den Reflexionsdaten erhaltenen Werte in die

4. Material und Methoden

Messgrößen Blasenfläche und Blasenanzahl um. In Form der Strukturbilder werden die Größenordnungen der Blasenflächen mit unterschiedlichen Farben wiedergegeben.

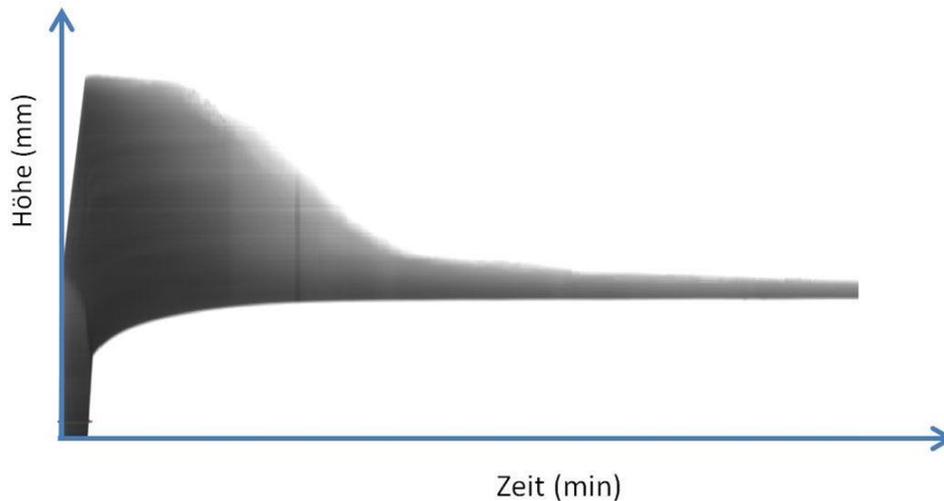


Abb. 26: Beispiel für Grauwertbild einer Triton X-100-Lösung aus Messungen mit dem DFA100

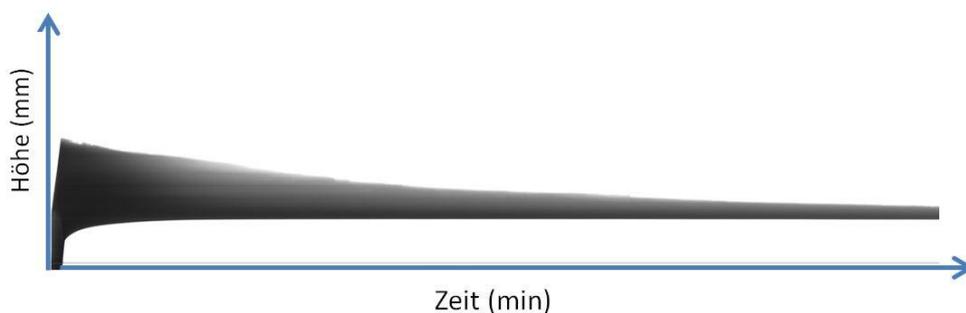


Abb. 27: Beispiel für Grauwertbild einer Bio-Terge AS-40-Lösung aus Messungen mit dem DFA100

Abb. 26 ist das Grauwertbild einer Triton X-100-Lösung und Abb. 27 das Grauwertbild einer Bio-Terge AS40-Lösung. Der lichtempfindliche Sensor im DFA 100 Messgerät erkennt die Phasengrenzen und leitet die Information aus dem Rohdatenbild (d.h. vom Grauwertbild) ab, und stellt die Daten graphisch dar wie in Abb. 28 beschrieben. Aus der Messung des transmittierten Lichtes und der Auswertung der detektierten Lichtintensitäten durch die Software resultiert schließlich eine Höhenkurve, die die Entstehung des Schaumes in der Aufschäumphase und den anschließenden Zerfall des Schaumes erfasst (siehe Abb. 28).

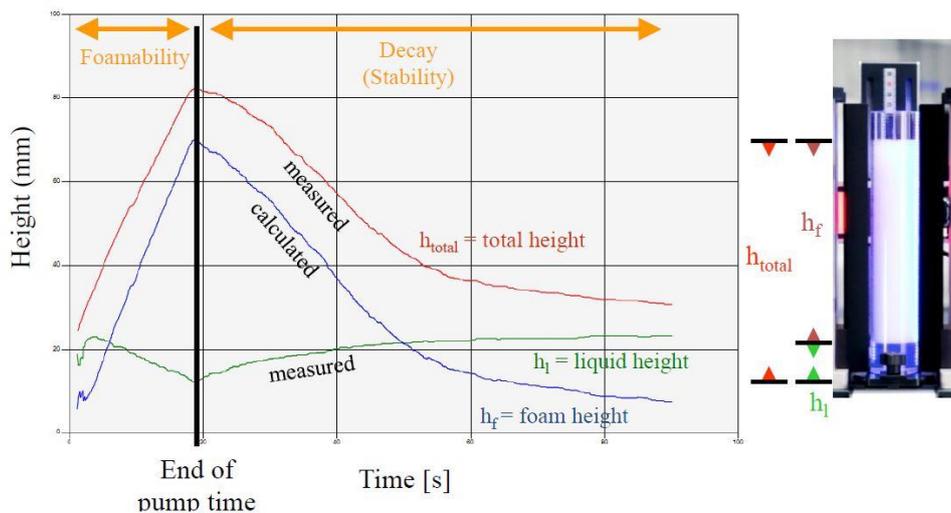


Abb. 28: Die aus dem mit dem DFA 100 aufgenommenen Rohdatenbild abgeleiteten Höhenmesskurven für die kondensierten Phasen und ihre Gesamthöhe [36]

In der Abb. 28 sind die aus dem mit dem DFA 100 aufgenommenen Rohdatenbild abgeleiteten Grenzen für Schaum und flüssige Phase dargestellt. Die als Rohdaten direkt messbare Phasengrenze Flüssigkeit-Schaum repräsentiert die Höhe der aus dem Schaum zurückgeflossenen Flüssigkeit (h_l). Die direkt messbare Phasengrenze Schaum-Gas ist die Gesamthöhe (h_{total}), welche gleich der Summe aus der Flüssigkeitshöhe (h_l) und der Höhe des erzeugten Schaumes (h_f) ist. Die Gesamthöhe der kondensierten Phasen (Höhe des Schaumes plus Höhe der Flüssigkeit) und die Höhe der Flüssigkeit werden über das Grauwertbild direkt mit dem lichtempfindlichen Sensor des DFA100 gemessen und durch die Foam Analysis Software in Höhenmesswerte umgerechnet. Die Höhe des Schaumes wird als Differenz aus diesen direkten Höhenmesswerten errechnet.

4.2.4 Messprinzip der Schaumstrukturmessung

Das Foam Structure Modul (FSM) ermöglicht – zusätzlich zur Höhenmessung der Phasengrenzen - die Untersuchung der Schaumstruktur. Es nutzt eine spezielle, mit Prismen versehene Messsäule und erfasst die Schaumlamellen an der Glaswand mit Hilfe einer hochauflösenden Kamera (s. Abb. 4.1- E). Mit Hilfe dieser Kamera werden Bilder in einem vorgegebenen Zeitintervall aufgenommen (z.B. 1 Bild pro 5 Sekunden) und gespeichert. Aus diesen Bildern wird mittels der in der Foam Analysis Software integrierten Videobildanalyse die Schaumstruktur und deren zeitliche Veränderung hinsichtlich Blasengröße (-fläche) und Blasenanzahl ermittelt.

Folgende charakteristische Schaumeigenschaften werden aus den mit der Foam Analysis Software aufgenommenen Rohdatendaten berechnet:

- Die Schaumstruktur in ihrer zeitlichen Veränderung
- Die mittlere Blasenfläche in Abhängigkeit der Zeit (automatisch berechnet als parametrisierte Größe durch die Foam Analysis Software)
- Die Anzahl der Blasen in Abhängigkeit der Zeit (die Zahl der Blasen pro Flächeneinheit wird automatisch durch die Foam Analysis Software ermittelt, s. Kapitel 4.2.5).

4.2.5 Die Foam Analysis Software

Für die im Rahmen der Bachelorarbeit durchgeführten Schaummessungen wurde die Foam Analysis Software Version 1.5.1.6 verwendet (Krüss GmbH, Hamburg). Diese Software steuert einerseits das im Kapitel 4.2 beschriebene Messgerät DFA 100 und wertet andererseits die mit diesem Messgerät ermittelten Daten automatisch aus. Mittels dieser Software können verschiedenen Messparameter (z.B. Gasdurchflussrate, Temperatur, Messzeit) variiert werden, um optimale Messbedingungen für die Untersuchungen der Schaumeigenschaften zu gewährleisten. Beginnend mit der Eingabe der wichtigsten Informationen über die zu messenden Lösungen und das zum Aufschäumen zu verwendende Gas, sind die Testparameter vor Beginn der Messung festzulegen, so z.B. die Stop-Parameter für den Gasdurchfluss während des Aufschäumprozesses. Dieser kann für die Aufschäumphase auch von Messung zu Messung variiert werden. Als Abbruchkriterium für den Gaseintrag kann entweder die Pumpzeit oder ein bestimmtes in die Lösung einzutragendes Gasvolumen gewählt werden. Ein anderes Kriterium für den Abbruch der Aufschäumphase kann auch eine maximale Schaumhöhe oder eine maximal zu erreichende Gesamthöhe sein. Eine definierte Gasdurchflussrate kann ebenfalls in der Software vorgegeben werden. Für die Phase des Schaumzerfalls kann eine maximale Messzeit automatisch vorgegeben werden oder die Messung kann manuell gestoppt werden. Abhängig von der Art der zu messenden Lösung (z.B. hinsichtlich der farbabhängigen Lichtabsorption) ist eine LED Zeile, infrarotes Licht oder blaues Licht wählbar und die Lichtintensität ist variierbar. Infrarotes Licht kommt zum Einsatz, wenn es sich um sehr dunkle Proben handelt, da in diesem Fall der optische Sensor die Flüssigkeitsgrenze nicht erkennen kann. Blaues Licht ist anzuwenden im Fall von Proben, die im Wellenlängenbereich des infraroten Lichtes stark absorbieren. Ein anderer bedeutender Parameter, der vor dem Beginn der Messung in der Software gesetzt werden muss, ist das Intervall, in dem die Messdaten aufgezeichnet werden sollen, und dies sowohl für die Schaumhöhen- als auch für die Schaumstrukturmessung. All diese Parameter können abgespeichert und für die nachfolgenden Messungen verwendet und bei Bedarf auch variiert werden.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Temperaturabhängigkeit der Schaumeigenschaften für Triton X-100

5.1.1 Schaumbildung

Die Ergebnisse basieren jeweils auf der Messung der Gesamthöhe, welches sich, wie bereits im Kapitel 4 erläutert, aus der Summe der detektierten Flüssigkeits- und Schaumhöhe nach einer voreingestellten Aufschäumphase, errechnet. Der Prozess des Aufschäumens (Hineinpumpen von 100 mL Gasvolumen bei einer Gasdurchflussrate von 0,3 mL/min) wurde ausführlich im Kapitel 4.2 beschrieben. Aus den Messergebnissen der Schaumuntersuchungen mit dem DFA100 (Abb. 5.1) ist zu erkennen, dass die Schäumbarkeit der Tensidlösung von Triton X-100 unabhängig von der Tensidkonzentration mit steigender Temperatur zunimmt. Die temperaturabhängige Zunahme der Gesamthöhe aus Schaum und Flüssigkeit ist bei allen Konzentrationen nahezu konstant. Es ist eine leichte Minderung der Schäumbarkeit bei der höchsten, gemessenen Konzentration (20-fache CMC) zu erkennen. So ist eine leichte, um ca. 4% niedrigere Gesamtschaumhöhe bei Temperaturen 30°C und 50°C bei der 20-fachen CMC zu beobachten. Grund hierfür kann die konzentrationsbedingt, höhere Viskosität sein, die den Anstieg leicht verringert. Für die Konzentrationen der 5-fachen und 10-fachen CMC konnten Messungen bei 70°C durchgeführt werden. Dies musste, aufgrund eines technischen Defekts an der Glassäule, im weiteren Verlauf (bei Messungen der 20-fachen CMC) auf 60°C reduziert werden. Bei 70°C wird erheblich mehr Schaum erzeugt, allerdings erweist sich dieser Temperaturbereich als deutlich schlechter reproduzierbar im Vergleich zu den niedrigeren Temperaturbereichen. Grund hierfür kann der schnell verlaufende Schaumzerfall sein, der durch Ostwald-Reifung, Koaleszenz und/oder Drainage verursacht wird.

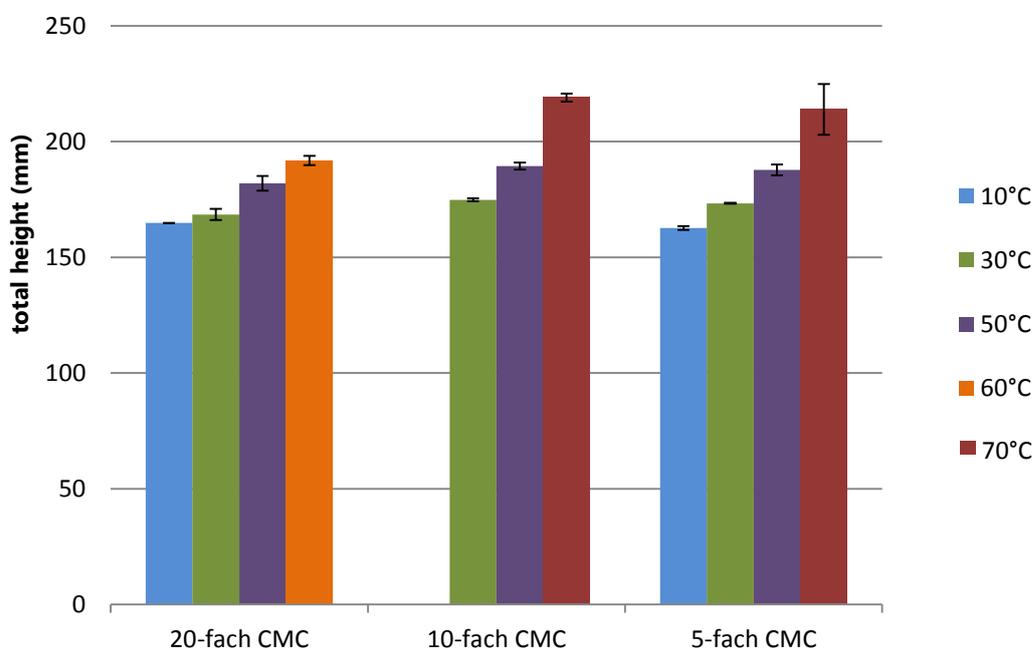


Abb. 29: Schäumbarkeit von Triton X-100 bei verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur, anhand von Messungen der Gesamthöhe zum Zeitpunkt $t_{\max} = 22$ s. Fehlerbalken basieren auf den Mittelwert von jeweils zwei Messungen.

Da zur Bewertung der Wirksamkeit eines Tensids der tatsächlich gebildete Schaum von besonderem Interesse ist, ist es hilfreich, den Schaumanteil und somit auch den Flüssigkeitsanteil der Gesamthöhe

5. Ergebnisse und Diskussion

genauer zu betrachten. Die Abb. 30 zeigt eine solche Aufteilung. Im Unterschied zur Abbildung 29, bezieht sich die Abbildung 30 auf die Höhenmessung des Schaums und der Flüssigkeit zum Zeitpunkt $t_{\max(\text{ref})}$. Grund hierfür ist, dass die Detektion der Flüssigkeits- und Schaumgrenze direkt im Anschluss der Aufschäumphase ($t_{\max} = 22$ s), aufgrund der noch herrschenden Dynamik im System, nicht richtig erfolgt. Das hineingepumpte Gas befindet sich zu diesem Zeitpunkt zum Teil noch in der Flüssigkeit und sorgt dafür, dass es von der Software als vermeintlichen Schaum detektiert wird (hierzu mehr in Kapitel 5.2.2). Um dem System eine entsprechende Ruhezeit zu geben, bis die Blasenbewegung im Flüssigkeitsanteil zur Ruhe gekommen ist und die Detektion der Phasengrenze Schaum/Flüssigkeit richtig erfolgen kann, wurden die jeweiligen Schaum- und Flüssigkeitshöhen nach 10 Sekunden ab dem Beenden der Aufschäumphase, also nach insgesamt $t_{\max(\text{ref})} = 32$ s gemessen. In diesen 10 Sekunden der Ruhezeit hat sich die Gesamthöhe nur um 1-2 mm reduziert.

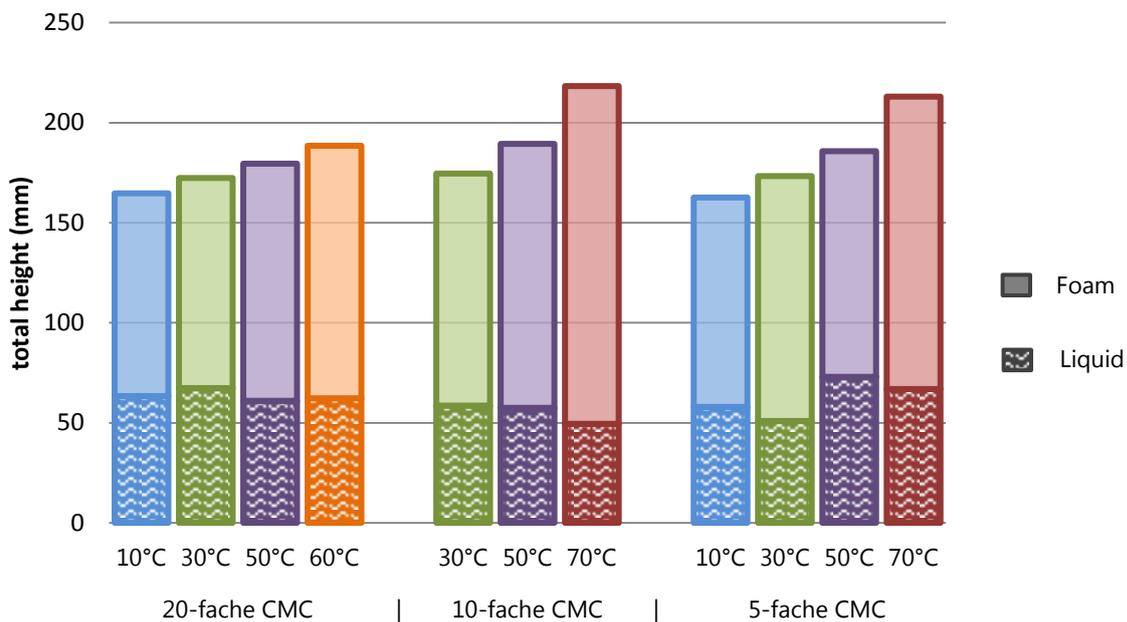


Abb. 30: Darstellung der Schäumbarkeit von Triton X-100 bei verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur, anhand von Messungen der Gesamthöhe, aufgeteilt in Flüssigkeitshöhe und der absoluten Schaumhöhe zum Zeitpunkt $t_{\max(\text{ref})} = 32$ s.

Während bei Temperaturen 10°C und 30°C die absolute Flüssigkeitshöhe mit abnehmender Konzentration abnimmt, ist bei höheren Temperaturen 50°C-70°C ein entgegengesetzter Trend zu beobachten, d.h. die Flüssigkeitshöhe steigt mit abnehmender Konzentration. Da die absolute Schaumhöhe jedoch in jedem Fall mit steigender Temperatur zunimmt, bedeutet dies im Umkehrschluss, dass der Schaum mit zunehmender Temperatur trockener wird.

Aus dem Flüssigkeits- und Schaumanteil bei den jeweiligen Konzentrationen und Temperaturen kann man nun Rückschlüsse über die Feuchtigkeit des entstandenen Schaumes zum Zeitpunkt $t_{\text{ref}(\text{max})} = 32$ s ziehen (Tabelle 3). Um dies zu berechnen, muss zunächst die Höhe des initialen Flüssigkeitsvolumens (V_0) errechnet (2) und mit der Flüssigkeitshöhe zum Zeitpunkt $h_{\text{liq}(\text{max})}$ verglichen werden.

Allgemeine Volumenformel für Zylinder: $V = \pi * r^2 * h \quad \rightarrow \quad h = \frac{V}{\pi * r^2} \quad (1), (2)$

$V_0 = 100 \text{ mL}$

$r = 20 \text{ mm}$

$h_0 = 79,6 \text{ mm}$

5. Ergebnisse und Diskussion

V_0 : Flüssigkeitsvolumen zum Zeitpunkt $t = 0$ s

h_0 : Flüssigkeitshöhe zum Zeitpunkt $t = 0$ s

r : Radius der Messsäule

h_{fmax} : Schaumhöhe zum Zeitpunkt $t_{ref(max)} = 32$ s

h_{lmax} : Flüssigkeitshöhe zum Zeitpunkt $t_{ref(max)} = 32$ s

LC: Liquid Content (%)

$$LC = (h_0 - h_{lmax}) / h_{fmax} \quad (3)$$

Tabelle 3: Prozentualer Flüssigkeitsanteil (Liquid Content) im Schaum von Triton X-100

LC	Temperatur				
	10°C	30°C	50°C	60°C	70°C
20-fache CMC	16%	12%	16%	14%	-
10-fache CMC	-	18%	17%	-	18%
5-fache CMC	21%	23%	6%	-	9%

Die Variation des Flüssigkeitsanteils (Feuchtigkeit) ist bei der niedrigsten Konzentration mit 6%-23% in Abhängigkeit der Temperatur am größten.

Diese Konzentration hat die niedrigste Viskosität und speichert die Flüssigkeit im Schaum hauptsächlich in Abhängigkeit der Temperatur. Eine Ursache für die konstante Schaumhöhe bei 10°C und 30°C könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei niedriger Temperatur (10°C) die Flüssigkeit, aufgrund erhöhter Viskosität der Lösung, länger in den Schaumlamellen verbleibt (der Schaum ist feuchter) und somit ist die verbliebene Flüssigkeitsmenge geringfügig niedriger ist als bei 30°C. Dieses Phänomen ist bei einer niedrigeren Konzentration (5-fache CMC) nicht zu beobachten, daher könnte dies als ein Zusammenhang der temperaturbedingt höheren Viskosität mit der Tensidkonzentration verstanden werden.

Ein weiterer Grund für die Konstanz der Schaumhöhe bei 10°C und 30°C könnte auch eine, bei diesen Temperaturen, erst geringfügig vorhandene Elastizität der Lamellen sein, die mit steigender Temperatur erfahrungsgemäß deutlich zunimmt. Welcher dieser Prozesse letztlich hier der entscheidende ist, wird im nächsten Kapitel 5.1.2 und 5.1.3 genauer erläutert werden. Ein eindeutiger Trend einer erhöhten Schäumbarkeit mit zunehmender Konzentration kann anhand der Triton X-100-Lösungen nicht beobachtet werden. Es ist lediglich die Tendenz zu beobachten, dass die Schäumbarkeit mit steigender Konzentration bei 10°C und 30°C sinkt und bei Temperaturen 50°C und 70°C steigt (Abb. 32). Aus den Graustufenbildern (Abb. 31) der Triton X-100-Lösung mit der

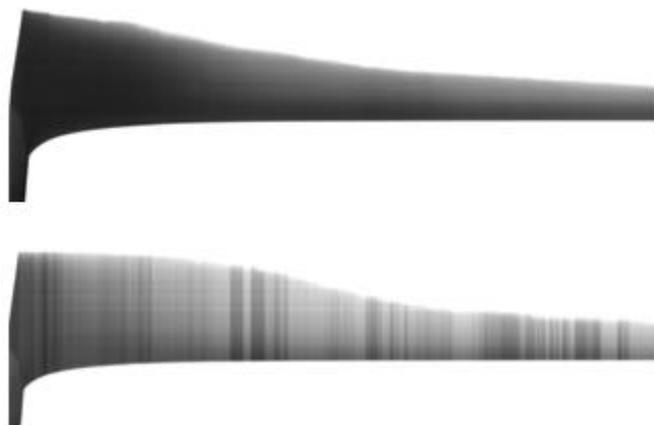


Abb. 31: Vergleich der Schaumdichte von Triton X-100 bei 30°C in der 20-fachen CMC (oben) und 10-fachen CMC (unten) anhand ihrer Graustufenbilder

5. Ergebnisse und Diskussion

Konzentration 10-fach CMC im Vergleich zur Konzentration 20-fach CMC ist zu erkennen, dass die Schaumhöhe bei zunehmender Konzentration zwar geringfügig abnimmt, der Schaum jedoch deutlich intransparenter ist. Dies ist daran zu erkennen, dass die Lichttransmission bei der 10-fachen CMC eine niedrigere Intensität aufweist. Grund hierfür kann die veränderte Blasenstruktur (mehr Grenzflächen) sowie die erhöhte Adsorption an der erhöhten Tensidmenge sein.

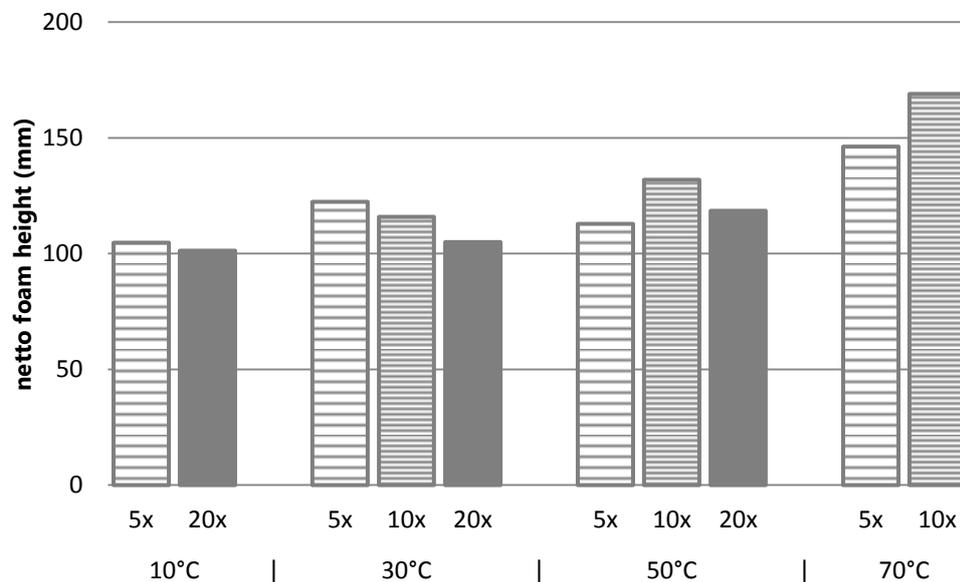


Abb. 32: absolute Schaumhöhe von Triton X-100 bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Konzentration zum Zeitpunkt $t_{\max(\text{ref})} = 32$ s.

5.1.2 Schaumzerfall

Zur Analyse der Schaumstabilität wird der Schaumzerfall beobachtet. Hierfür wurde zunächst ein definierter Zeitbereich (Δt) (4) gewählt, in dem deutliche Unterschiede im Zerfall des Schaumes anhand der Messkurven bei verschiedenen Temperaturen zu erkennen sind. Die relative Änderung der Schaumhöhe Δh_f (5) in diesem Zeitbereich wird im Folgenden als Kennzahl für die Schaumstabilität gewählt:

$$\Delta t = t_{\text{ref}} - t_{\max(\text{ref})} \quad (4)$$

$t_{\max(\text{ref})}$: Zeitpunkt der maximalen Schaumhöhe bei korrigierter Detektion (= 32 s)

t_{ref} : definierte Referenzzeit (= 300s)

$$\Delta h_f = h_{f300} - h_{\max(\text{ref})} \quad (5)$$

h_{f300} : absolute Schaumhöhe nach 300 Sekunden

h_{\max} : maximale Schaumhöhe (zum Zeitpunkt $t_{\max(\text{ref})} = 32$ s)

Im Vergleich zur Schäumbarkeit ist ein entgegengesetzter Trend hinsichtlich der Schaumstabilität zu beobachten. So weisen Messungen, unabhängig von der Konzentration, eine abnehmende Stabilität mit zunehmender Temperatur auf (s. Abb. 33). Bei allen Konzentrationen sind die Messungen bei 10°C am stabilsten, d.h. der Schaumzerfall (z.B. durch die Drainage) ist hier am geringsten. Mit zunehmender Temperatur wird der Zerfall beschleunigt, so dass bei den höchsten Temperaturen von 60°C bzw. 70°C

5. Ergebnisse und Diskussion

der Schaum nach 300 Sekunden nahezu zu 100% zerfallen ist, während die Schaumhöhe bei 10°C zu diesem Zeitpunkt lediglich um ca. 20% gefallen ist und im weiteren Verlauf über 5 Minuten nur um 10% fällt. Auffällig sind deutliche Unterschiede im Zerfallsverhalten bei 30°C. Während hier bei der 10-fachen CMC der Schaum nach insgesamt 10 Minuten um ca. 50% zerfällt, geschieht dies bei der 20-fachen CMC bereits nach 5 Minuten. Bei 50°C erkennt man einen leicht schnelleren Zerfall mit abnehmender Konzentration.

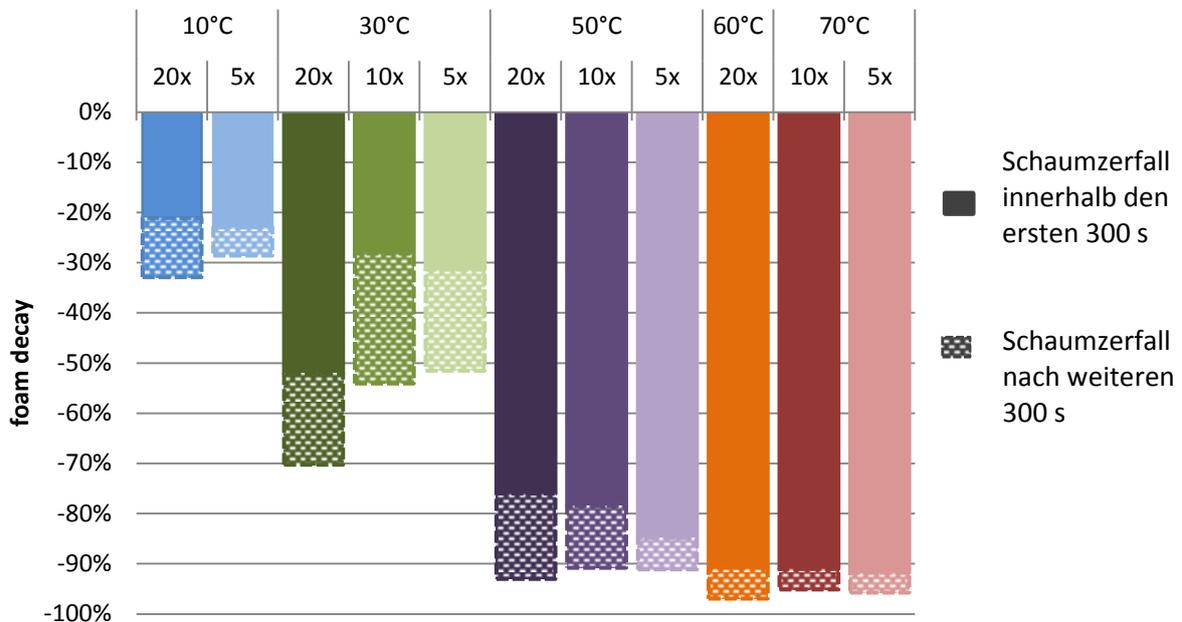


Abb. 33: relative Abnahme der Schaumhöhe von Triton X-100 in Abhängigkeit der Konzentration (5x bis 20x-CMC) und Temperatur (10°C bis 70°C)

Das Verhalten der verlangsamt Drainage bei niedriger Temperatur kann beispielsweise durch die erhöhte Viskosität der Lösung erklärt werden. Bei Wasser im Temperaturbereich zwischen 0°C-100°C steigt die Viskosität mit sinkender Temperatur exponentiell an (Abb. 34). Mit steigender Temperatur erhöht sich ebenfalls der Partialdruck des Gases in der Flüssigkeit, so dass dieses schneller an die Grenzfläche gelangen kann und die Ostwald-Reifung beschleunigen könnte. In der folgenden Abbildung (Abb. 35) ist der Verlauf des Gesamthöhenzerfalls für die drei unterschiedlichen Konzentrationen der Triton X-100-Lösung im Detail dargestellt.

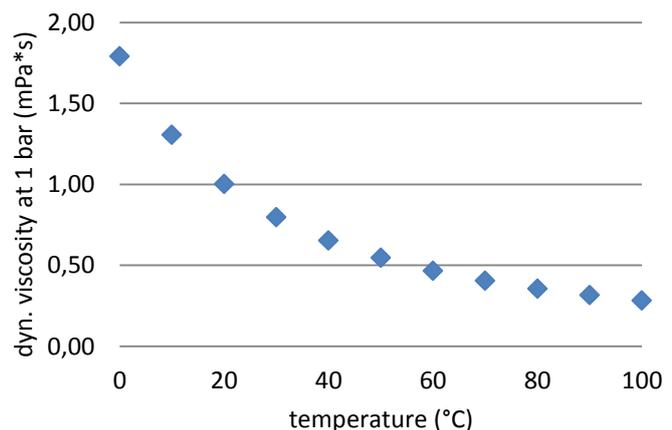


Abb. 34: Viskosität von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur bei Normaldruck (1bar) [74]

Hier wird im weiteren Zerfallsverlauf der stabileren Schäume (bei 10°C und 30°C) deutlich, dass nach 20 Minuten noch Schaum vorhanden ist. Der 10°C-Schaum ist in dieser Zeit lediglich über weitere 13 mm und der 30°C-Schaum um weitere 40 mm zerfallen. Der vollständige Schaumzerfall bedeutet in dieser Darstellung idealerweise eine Sättigung auf ca. 80 mm Höhe, welches die initiale Flüssigkeitshöhe h_0 ist (vgl. Kapitel 5.1.1).

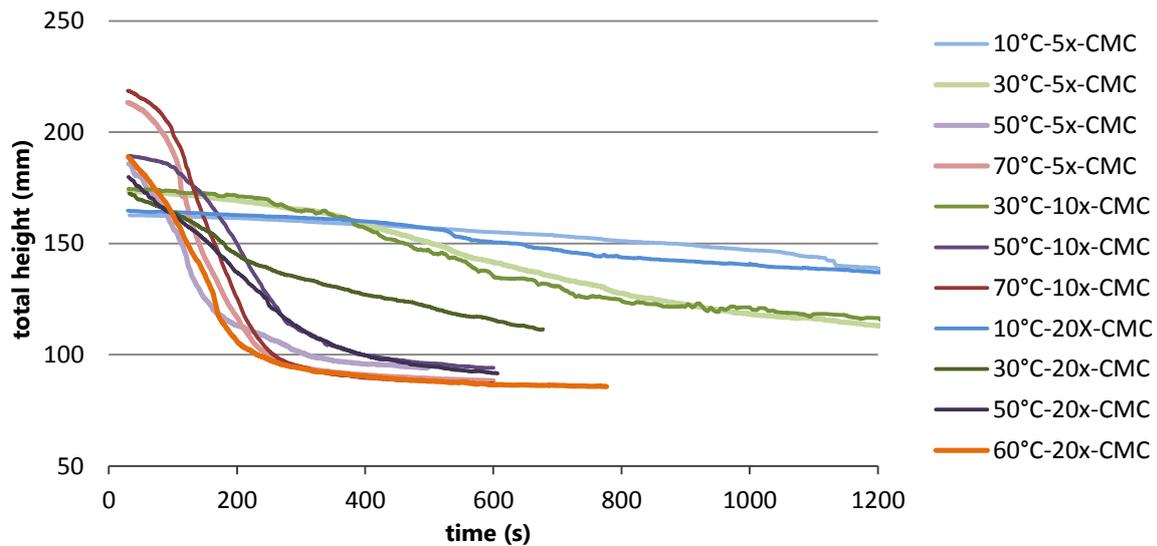


Abb. 35: Übersicht des Gesamthöhenzerfalls von Triton X-100 bei Temperaturen zwischen 10°C-70°C bei Konzentrationen 5x-, 10x- und 20x-CMC.

5.1.3 Schaumstruktur

Im Kapitel 5.1.2 wurde anhand der Ergebnisse der Schaumhöhenmessungen gezeigt, dass der Schaumzerfall mit steigender Temperatur zunimmt. In diesem Kapitel wird nun untersucht, ob sich dieses Ergebnis auch aus der Auswertung der Blasenstrukturbilder ergibt. Mit zunehmender Temperatur wird der Zerfall des Schaums beschleunigt. Dieses Ergebnis der hier durchgeführten Schaummessungen widerspiegelt sich auch in den Blasenstrukturbildern (Abb. 36-45). Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt einerseits eine Senkung der Viskosität, wodurch die Flüssigkeit schneller drainiert. Die Blasen können sich schneller nähern und die Ostwald-Reifung findet schneller statt. Weiterhin geht mit Erhöhung der Temperatur das, vorab in Wasser gelöste, Gas in die Blasen hinein. In allen Fällen bedeutet dies, dass die mittlere Blasengröße mit zunehmender Temperatur sehr schnell ansteigt. Infolge der hohen Dynamik dieses Prozesses entstehen immer größere Blasen, die wesentlich instabiler als die verschwindenden kleineren Blasen sind. Diese, mit einer hohen Dynamik verbundene Zunahme der mittleren Blasenfläche in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit destabilisiert den Schaum und führt – neben der Drainage – letztlich zum Zerfall des Schaumes. In Abbildung 46 ist die Zunahme der mittleren Blasenfläche in Abhängigkeit der Temperatur für die Triton X-100-Lösungen dargestellt. Mit der Erhöhung der Blasenfläche geht durch Ostwald-Reifung und Koaleszenz eine Minderung der Blasenzahl einher (Abb. 47).

5. Ergebnisse und Diskussion

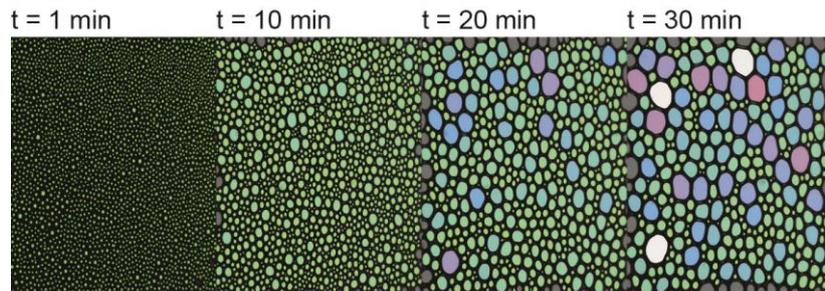


Abb. 36: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der **20x-CMC** bei **T = 10°C** innerhalb **30 min**.

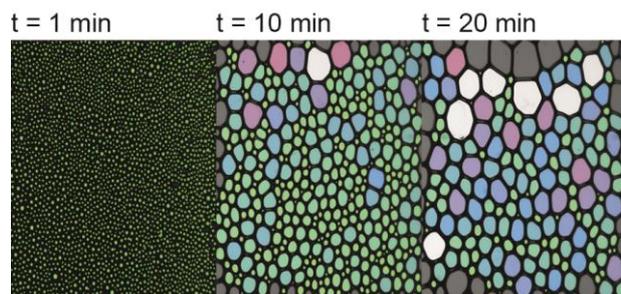


Abb. 37: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der **20x-cmc** bei **T = 30°C** innerhalb **20 min**.

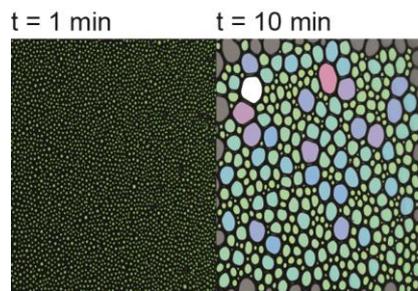


Abb. 38: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der **20x-cmc** bei **T = 50°C** innerhalb **10 min**.

5. Ergebnisse und Diskussion

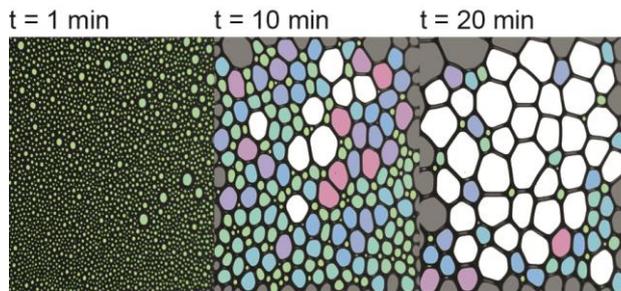


Abb. 39: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der **10x-cmc** bei **T = 30°C** innerhalb **20 min**.

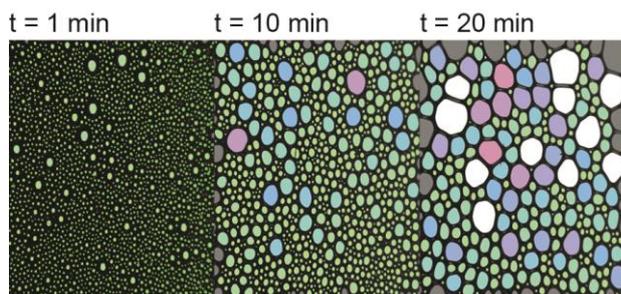


Abb. 40: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der **10x-cmc** bei **T = 50°C** innerhalb **20 min**.

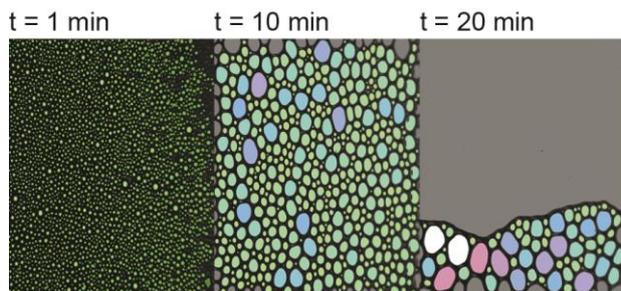


Abb. 41: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der **10x-cmc** bei **T = 70°C** innerhalb **20 min**.

5. Ergebnisse und Diskussion

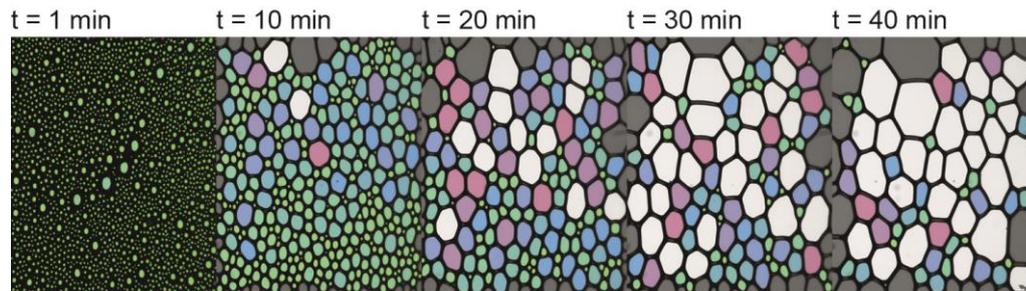


Abb. 42: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der **5x-cmc** bei **T = 10°C** innerhalb **40 min**.

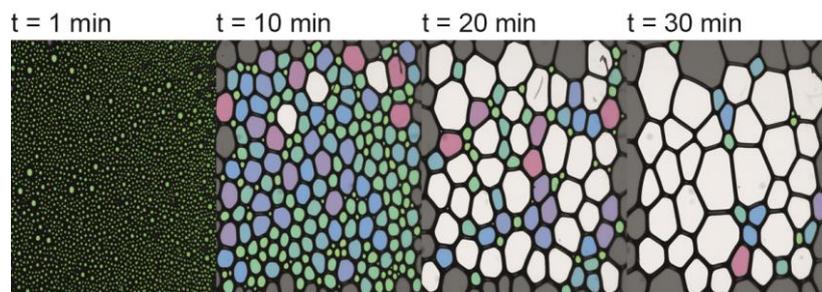


Abb. 43: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der **5x-cmc** bei **T = 30°C** innerhalb **30 min**.

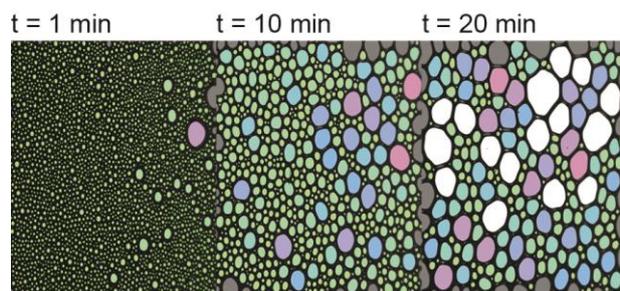


Abb. 44: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der **5x-cmc** bei **T = 50°C** innerhalb **20 min**.

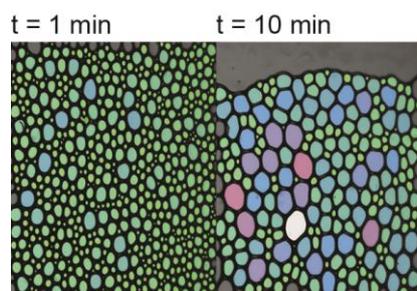


Abb. 45: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der **5x-cmc** bei **T = 70°C** innerhalb **10 min**.

5. Ergebnisse und Diskussion

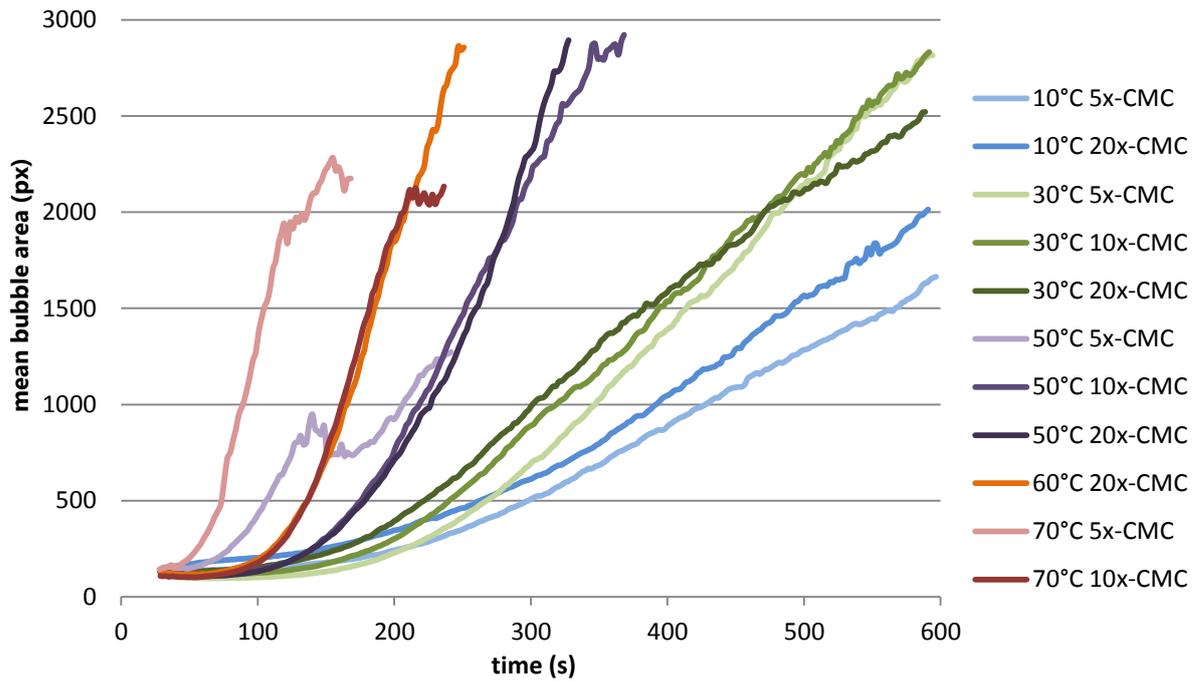


Abb. 46: Mittlere Blasenfläche von Triton-X100 bei Temperaturen zwischen **10°C-70°C**

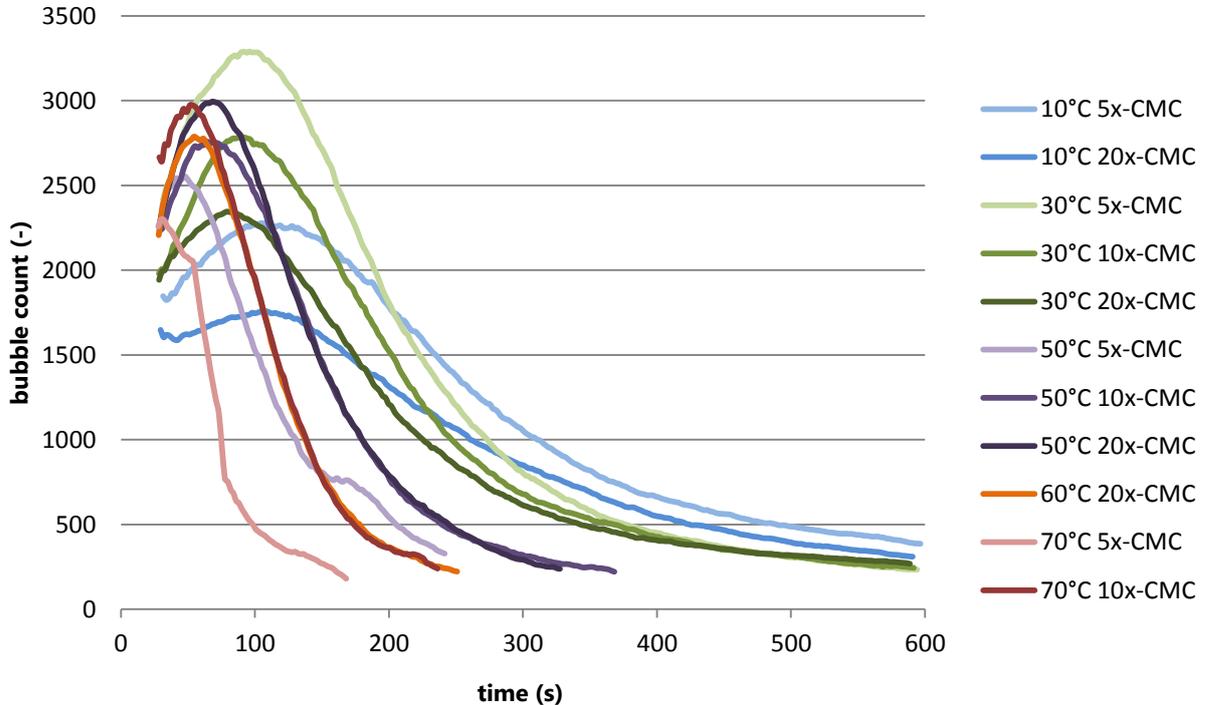


Abb. 47: Blasenanzahl von Triton-X100 bei Temperaturen zwischen **10°C-70°C**

5.2 Temperaturabhängigkeit der Schaumeigenschaften für Bio-Terge AS-40

5.2.1 Schaumbildung

Die Ergebnisse der Messungen mit dem Tensid Bio-Terge AS-40 weisen einen ähnlichen Trend wie die Messungen mit Triton X-100 auf. Aus dem Diagramm (Abb. 48) kann man einen kontinuierlichen Anstieg in der Gesamthöhe mit steigender Temperatur erkennen. Dieser Trend ist bei der Schaumhöhe nicht klar zu beobachten. (Abb. 49). Bei einer 5-fachen CMC ist die absolute Schaumhöhe bei Temperaturen 10°C und 30°C nahezu gleich und ähnelt dem Verhalten der 20-fachen CMC von Triton X-100 bei selben Temperaturen. Eine Erklärung für die Erhöhung der Gesamthöhe bei gleichbleibender Schaumhöhe bei diesen beiden Temperaturen bedeutet eine erhöhte Flüssigkeitshöhe bei 30°C. Physikalisch ist dieses Verhalten damit zu erklären, dass die Flüssigkeit (kontinuierliche Phase), die sich direkt im Anschluss der Aufschäumphase noch im nassen Schaum befindet, durch die Gravitationskraft das Bestreben hat, nach unten zu fließen. Der nasse Schaum bei 10°C kann, sowohl durch die erhöhte Viskosität, als auch durch die schmalen Lamellenkanäle, die Flüssigkeit länger im Schaum aufbewahren und somit eine geringere Gesamthöhe im Vergleich zu 30°C erzeugen. Aus dem Vergleich der Gesamthöhen (Abb. 48) mit den absoluten Schaumhöhen (Abb. 49) kann man entnehmen, dass von 30°C auf 50°C steigt die absolute Schaumhöhe dann um ca. 20%, während die Gesamthöhe nur um 13% steigt. Das bedeutet, dass sich der Flüssigkeitsgehalt bei 50°C direkt im Anschluss der Aufschäumphase um 7% erhöht und damit die absolute Flüssigkeitshöhe um diesen Wert reduziert. Der Schaum ist somit bei 50°C feuchter als bei 30°C (s. Tab. 4). Bei der 10-fachen CMC ist derselbe Trend in der Gesamthöhe zu beobachten wie bei der 5-fachen CMC. Die Gesamthöhe ist hier bei allen Temperaturen geringfügig (~ 2%) niedriger. Auffällig ist lediglich die unterschiedliche Feuchtigkeit zwischen den beiden Konzentrationen bei 30°C. Der Schaum der 5-fachen CMC ist doppelt so feucht wie der Schaum der 10-fachen CMC.

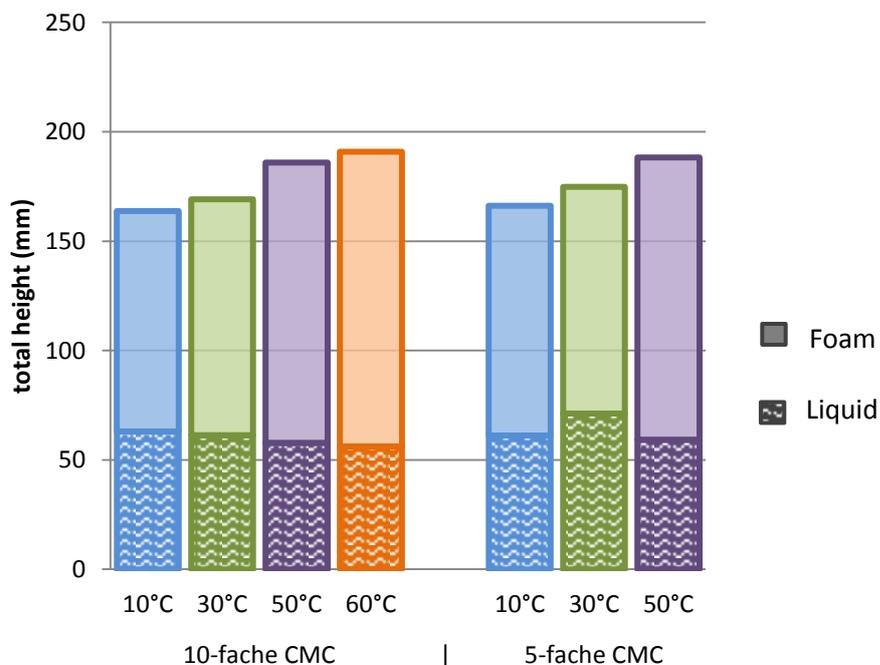


Abb. 48: Darstellung der Schäumbarkeit von Bio-Terge AS-40 bei verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur, anhand von Messungen der Schaum- und Flüssigkeitshöhen.

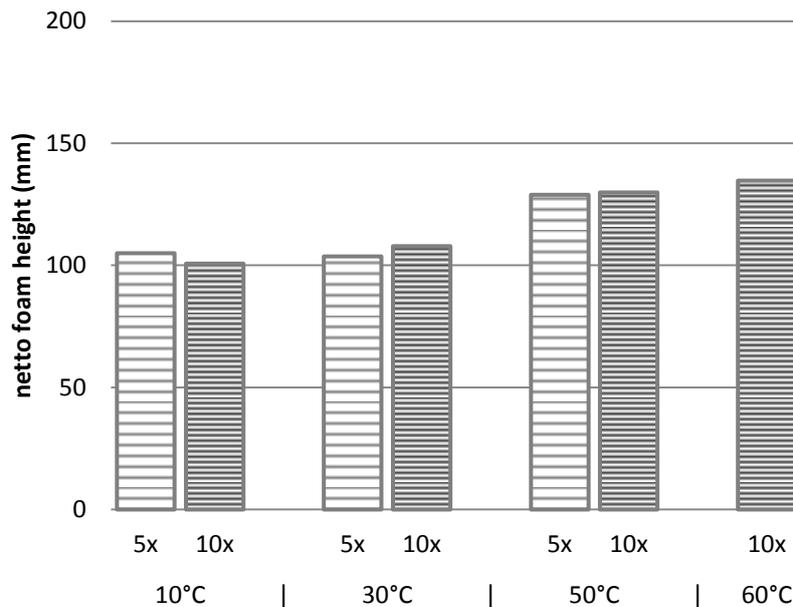


Abb. 49: absolute Schaumhöhe von Bio-Terge AS-40 bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Konzentration zum Zeitpunkt $t_{\max(\text{ref})} = 32$ s.

Tabelle 4: Prozentualer Flüssigkeitsanteil (Liquid Content) im Schaum von Bio-Terge AS-40

LC	Temperatur				
	10°C	30°C	50°C	60°C	70°C
10-fache CMC	16%	17%	17%	17%	-
5-fache CMC	18%	8%	16%	-	-

5.2.2 Schaumzerfall

Die Analyse des Schaumzerfalls hat sich als eine Herausforderung erwiesen. Grundsätzlich geht man davon aus, dass der Zerfallsprozess, zumindest rein theoretisch, unmittelbar nach der vollendeten Aufschäumphase (nach ca. 22 Sekunden) beginnt. Zu diesem Zeitpunkt herrscht im gesamten System allerdings durch die in der Flüssigkeit herumwirbelnden Blasen eine Dynamik, die die korrekte Detektion der Flüssigkeits- und Schaumhöhe erschwert. Das hineingepumpte Gas befindet sich zu diesem Zeitpunkt zum Teil noch in der Flüssigkeit und sorgt dafür, dass ein Teil der Flüssigkeit als Schaum detektiert wird. Bei Betrachtung des zeitabhängigen Gesamthöhenverlaufs ist diese verfälschte Detektion zunächst nicht erkennbar, da sie aus der Summe der Flüssigkeits- und Schaumhöhe errechnet wird. Aus dem Kurvenverlauf der Messungen mit Bio-Terge AS-40 in der 10-fachen CMC (Abb. 50) ist zu erkennen, dass bei 10°C und 30°C die erreichte Schaumhöhe über einen Zeitraum von mind. 300 Sekunden nahezu konstant bleibt. Da die Kurven allerdings die Gesamthöhe aus Schaum und Flüssigkeit darstellen, kann dies theoretisch auch bedeuten, dass die Flüssigkeitshöhe konstant zur abnehmenden Schaumhöhe steigt, sodass die Gesamthöhe unverändert bleibt. Bei erhöhter Temperatur von 50°C ist dann ein Zerfall zu beobachten, der mit weiter steigender Temperatur (60°C) noch steiler verläuft.

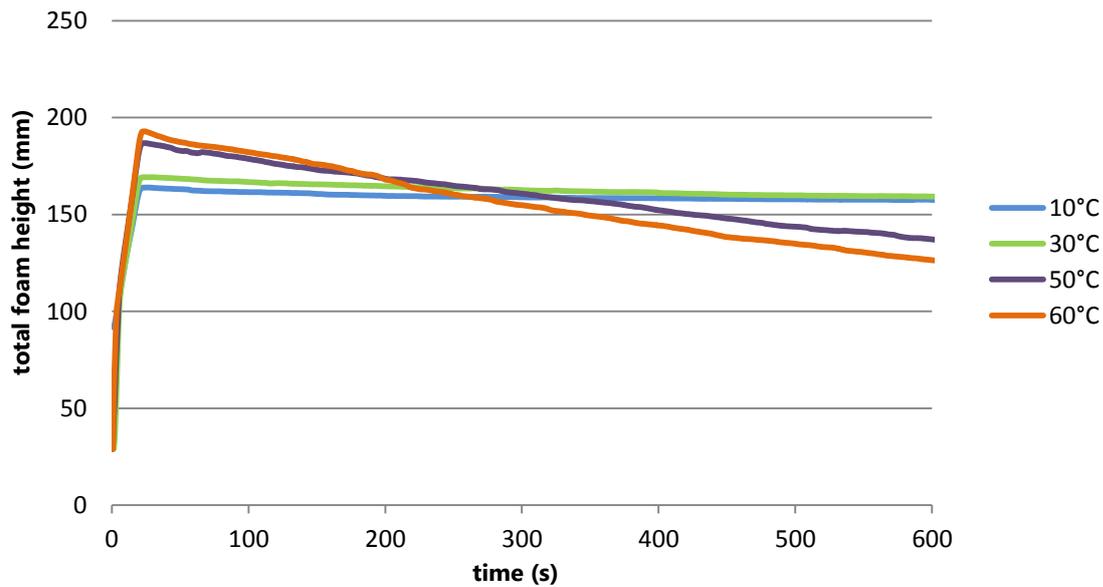


Abb. 50: Darstellung des temperaturabhängigen Schaumverhaltens von Bio-Terge AS-40 in der Konzentration 10-fach CMC.

Bei der Auswertung der, durch die Höhenmessungen, erhaltenen Messkurven geht es um die Betrachtung der absoluten Schaumhöhe (Abb. 51) und deren Zerfallsprozess, worin die Detektionsfehler signifikant zu beobachten sind. So ist zu Beginn, direkt im Anschluss an die Aufschäumphase, ein Peak zu erkennen, der innerhalb kurzer Zeit (5 bis 10 Sekunden) steil abfällt und mit einem Wechsel in der Steigung der Kurve in einen (unterschiedlich) flacheren Kurvenverlauf übergeht. Dieser Peak wird durch die o.g. verfälschte Detektion verursacht, die den vermeintlichen Schaum in der Flüssigkeit zum realen Schaum hinzurechnet und die gesamte absolute Schaumhöhe deutlich höher anzeigt (Abb. 52). Erst ab dem Zeitpunkt des Wechsels in der Steigung in der Kurve und dem Übergang in einen flacher verlaufenden Zerfallsprozess ist das Gesamtsystem beruhigt. Das bedeutet, das Gas ist aus der Flüssigkeit entwichen und die Flüssigkeits- und Schaumgrenze kann korrekt detektiert werden. Somit ist dieser Wert zu diesem Zeitpunkt (im weiteren Verlauf als t_{ref} genannt) die korrekte maximale Schaumhöhe.

5. Ergebnisse und Diskussion

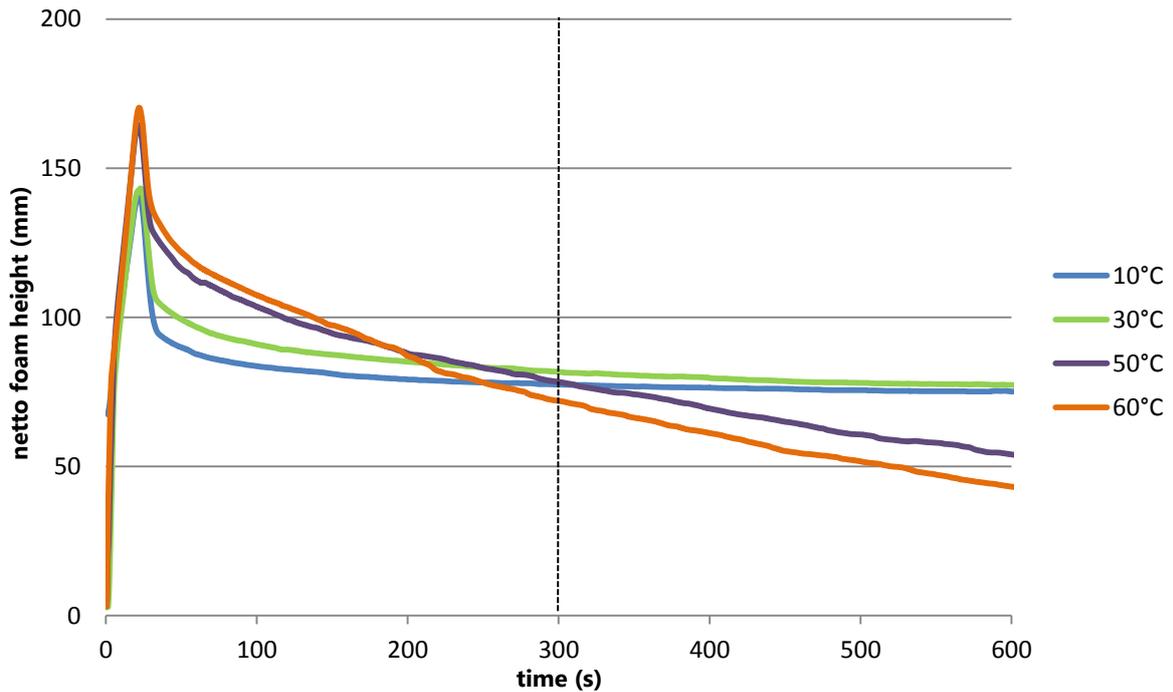


Abb. 51: Darstellung des temperaturabhängigen Zerfalls der absoluten Schaumhöhe von Bio-Terge AS-40 in der Konzentration 10x-CMC.

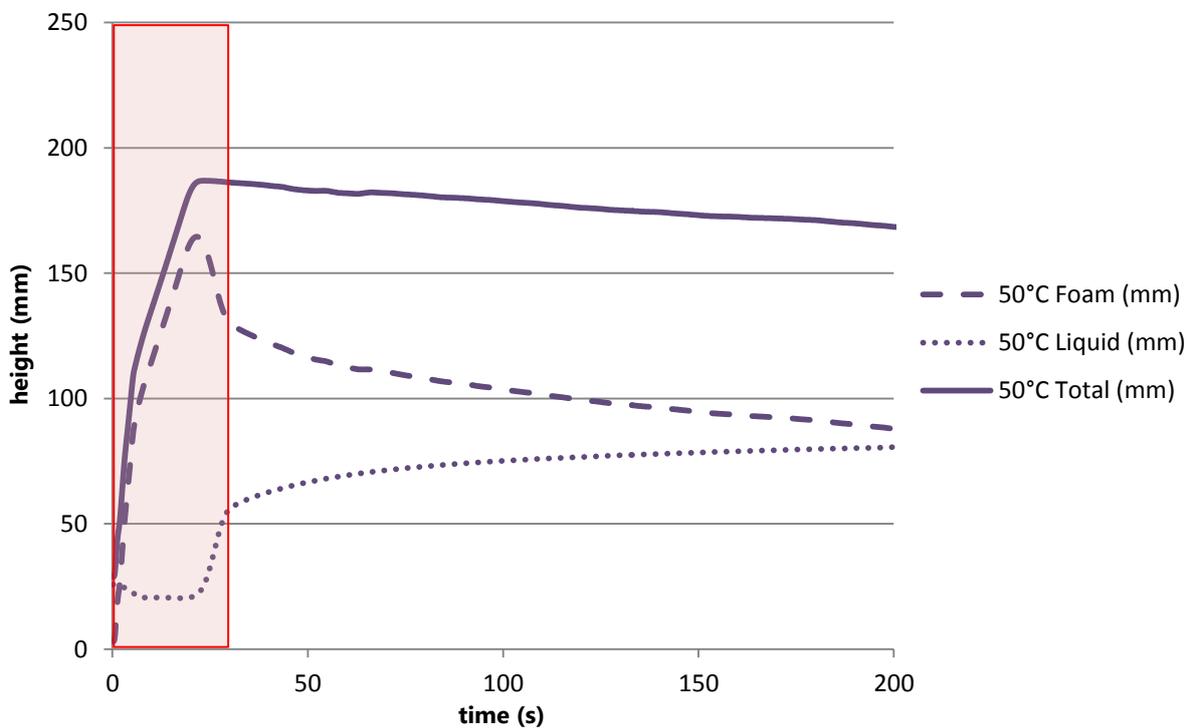


Abb. 52: Darstellung des kritischen Zeitbereichs zur Detektion der Flüssigkeits- und Schaumgrenze im Prozess der Aufschäumphase und unmittelbar danach, beispielhaft anhand der 50°C Messung von Bio-Terge AS-40 (10x-CMC)

Um den tatsächlichen Zeitpunkt in der Kurve zu bestimmen, ist es hilfreich, in die Messkurven hinein zu zoomen (Abb. 51). Es ist erkennbar, dass die Geschwindigkeit zur Beruhigung der Blasenbewegung im

5. Ergebnisse und Diskussion

System temperaturabhängig ist. Kalte Temperaturen benötigen länger, um eine Stabilisierung zu erreichen. Als Referenzwert (t_{ref}) zur Bestimmung der maximalen Schaumhöhe wird daher der Zeitpunkt der Messung bei 10°C gewählt. (s. Abb. 53, blau gestrichelte Linie). Dieser Zeitwert wurde als Referenzwert für die Auswertung aller Messungen ausgewählt.

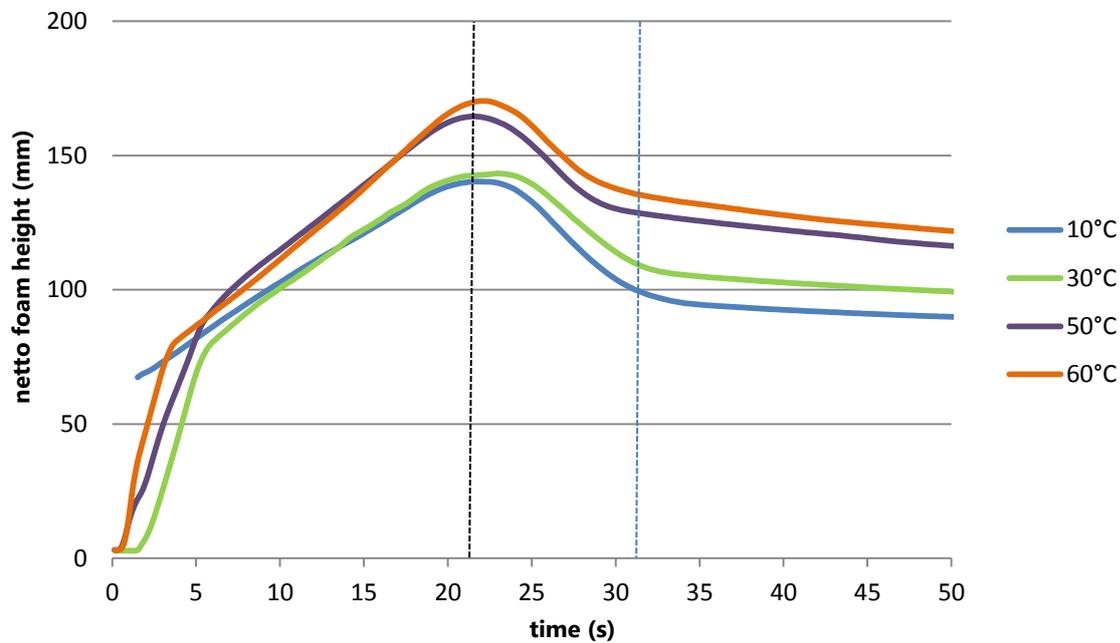


Abb. 53: Darstellung der Aufschäumphase zur Ermittlung des Punktes der tatsächlichen Schaumhöhe von Bio-Terge AS-40 bei 10x-CMC.

In der Regel ist der Schaum direkt nach der Aufschäumphase recht feucht, da die Flüssigkeit sich noch in den Schaumlamellen befindet und die Blasen, aufgrund der dicken, wassergefüllten Lamellen noch kugelig sind. Dieser Zustand ist instabil und wird stabiler je weiter die Drainage fortschreitet. Sobald die Drainage abgeschlossen ist, gehen die Blasen in eine polyedrische Form über und stabilisieren sich in Abhängigkeit der Temperatur unterschiedlich schnell. Dieses Verhalten ist auch hier zu beobachten. Während, wie aus den Kurven in Abb. 51 zu entnehmen, der Schaum bei 10°C in den ersten 2 Minuten um ca. 23% zerfällt und dann über mind. weitere 8 Minuten stabil bleibt, zerfällt der Schaum der 10-fachen CMC bei 30°C nach ca. 5 Minuten um diesen Wert und bleibt über weitere 5 Minuten relativ stabil (Abb. 54). Bei 50°C und 60°C zerfällt der Schaum in den ersten 5 Minuten um 40% bzw. 45% und nach 10 Minuten um weitere 20%. Hierbei spielen, abgesehen von der Drainage, noch weitere Prozesse in der Schaumstrukturänderung eine Rolle, die den schnelleren Zerfall mit zunehmender Temperatur begünstigen. Hierzu mehr in Kapitel 5.2.3.

5. Ergebnisse und Diskussion

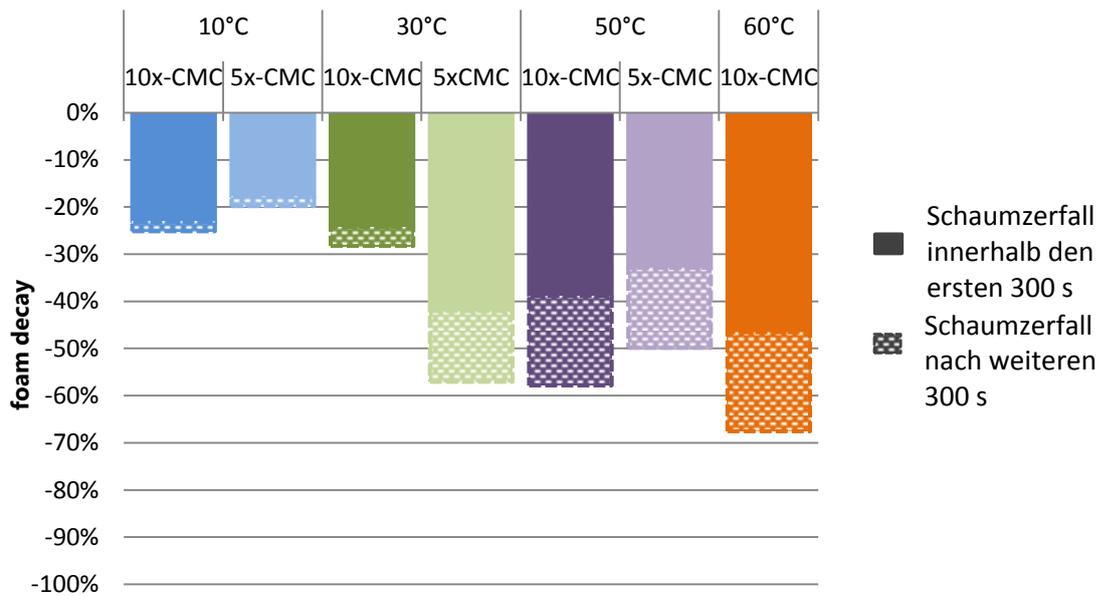


Abb. 54: relative Abnahme der absoluten Schaumhöhe von Bio-Terge AS-40 in Abhängigkeit von Konzentration (5x und 10x-CMC) und Temperatur (10°C bis 60°C)

Bei der 5-fachen CMC (Abb. 55) bleibt die Gesamthöhe bei 10°C komplett erhalten und bleibt über min. 10 Minuten stabil. Betrachtet man allerdings den Zerfall der absoluten Schaumhöhe in Abb. 54, so sieht man einen Zerfall um ca. 25% nach 5 Minuten. Das heißt, der Zerfall an dieser Stelle erfolgt lediglich durch die Drainage, die den Flüssigkeitsgehalt um den entsprechenden Wert erhöht und die Gesamthöhe konstant hält. Bei 30°C hingegen ist ein deutlicher Zerfall der Gesamthöhe um ca. 20% und in der absoluten Schaumhöhe um ca. 42% nach 300 Sekunden zu erkennen. Somit verursacht die Drainage die Hälfte des Schaumzerfalls und andere Prozesse (z.B. Ostwald-Reifung) den weiteren Zerfall. Auffällig ist allerdings, dass der Schaumzerfall bei Erhöhung der Temperatur auf 50°C wieder abnimmt. Die Gesamthöhe fällt demnach nach 300 Sekunden um ca. 10%, also um 10% weniger als bei 30°C. Analog dazu verhält sich auch die absolute Schaumhöhe mit einem Zerfall von 32% in derselben Zeit. Dieses Verhalten entspricht nicht der Erwartung. Um dies näher zu prüfen, ist die Betrachtung der Schaumstruktur im nächsten Kapitel 5.2.3 hilfreich.

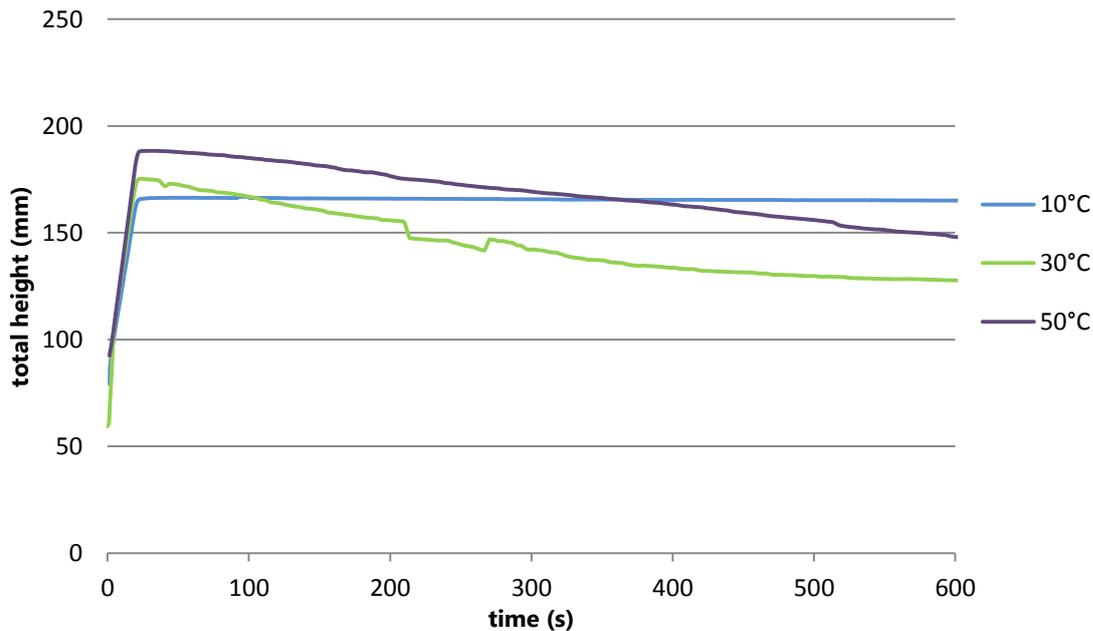


Abb. 55: Darstellung des temperaturabhängigen Schaumverhaltens von Bio-Terge AS-40 in der Konzentration 5x-CMC.

5.2.3 Schaumstruktur

Die mit Bio-Terge AS40 durchgeführten optischen Messungen zur Ermittlung der Schaumstruktur wurden, wie in Kapitel 3 beschrieben, durchgeführt und ausgewertet. Die Ergebnisse sind in dieser Arbeit in Form von Blasenstrukturbildern in Abhängigkeit des zeitlichen Zerfalls für Konzentrationen der Tensidlösungen mit der 5- bzw. 10-fachen CMC-Konzentration für unterschiedliche Zerfallszeiten im Bereich $t = 1$ bis 50 min für die Temperaturen 10°C, 30°C, 50°C und 60°C dargestellt. In diesem Kapitel wird eine Auswahl dieser Blasenstrukturbilder dargestellt. Eine vollständige Zusammenstellung aller Strukturbilder in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit ist im Anhang dieser Arbeit enthalten.

Mit zunehmender Temperatur wird der Zerfall des Schaums beschleunigt. So soll es zumindest nach der Theorie sein. Bei Betrachtung der Blasenstrukturbilder (Abb. 62-64) anhand des Beispiels der 5-fachen CMC ist dieser Trend zu erkennen. Die Erhöhung der Temperatur bewirkt eine schnellere Ostwald-Reifung und Erhöhung der mittleren Blasenfläche. Betrachtet man die Aufnahmen der mittleren Blasenfläche (Abb. 56), die aus softwaretechnischen Gründen nur in Pixel angegeben wird, so erkennt man bei beiden Konzentrationen (5- und 10-fach CMC) eine leichte größere Blasenfläche bei einer niedrigen Temperatur von 10°C im Vergleich zu 30°C innerhalb der 600 Sekunden. Die Erhöhung der Temperatur auf 50°C bewirkt eine leichte Vergrößerung der Blasenfläche. Erst bei 60°C ist bei der 10-fachen CMC eine signifikante Erhöhung der Blasenfläche auf ca. 2.500 px nach 600 Sekunden zu erkennen. Die Differenzierbarkeit in der mittleren Blasenfläche ist bei Bio-Terge AS-40 somit im Temperaturbereich zwischen 10°C-50°C nicht groß. Die Änderung der Blasenanzahl (Abb. 56) korreliert hingegen nicht eindeutig mit der Änderung der Blasenfläche. Wie bereits in den vorigen Kapiteln diskutiert, bedeutet die Erhöhung der Blasenfläche i.d.R. eine Verminderung der Blasenanzahl. Besonders auffällig sind die Werte bei 50°C, die bereits im Zerfallsprozess widersprüchliches Verhalten gezeigt haben. So wird auch in Abb. 56 deutlich, dass die Blasenanzahl der 10x-CMC in den ersten 300 Sekunden mit bis zu 4.000 deutlich höher liegt als die Blasenanzahl der 5x-CMC. Diese Tatsache korreliert wiederum mit dem Zerfallsverhalten, das bei der 10x-CMC insbesondere in den ersten 300

5. Ergebnisse und Diskussion

Sekunden mit ca. 40% hoch war, denn wie wir in den vorigen Kapiteln gelernt haben, neigen die Blasen mit größer werdender Fläche dazu zu platzen.

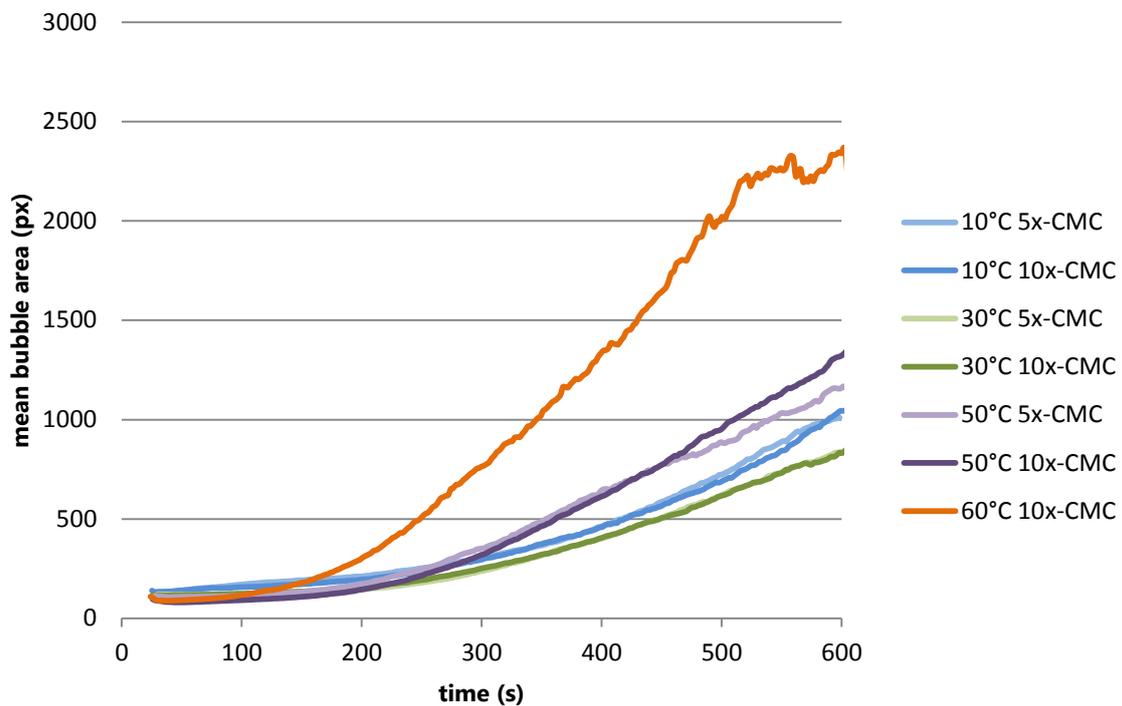


Abb. 56: Mittlere Blasenflächenverteilung von Bio-Terge AS-40 bei Temperaturen zwischen 10°C-60°C

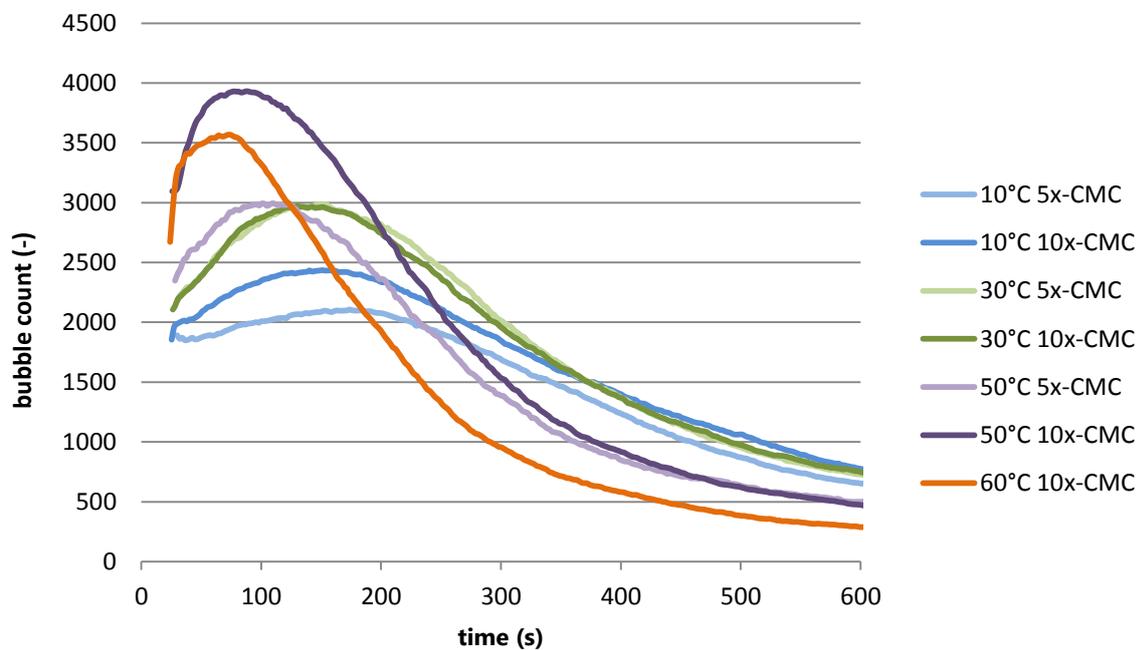


Abb. 57: Blasenanzahl von Bio-Terge AS-40 bei Temperaturen zwischen 10°C-60°C

5. Ergebnisse und Diskussion

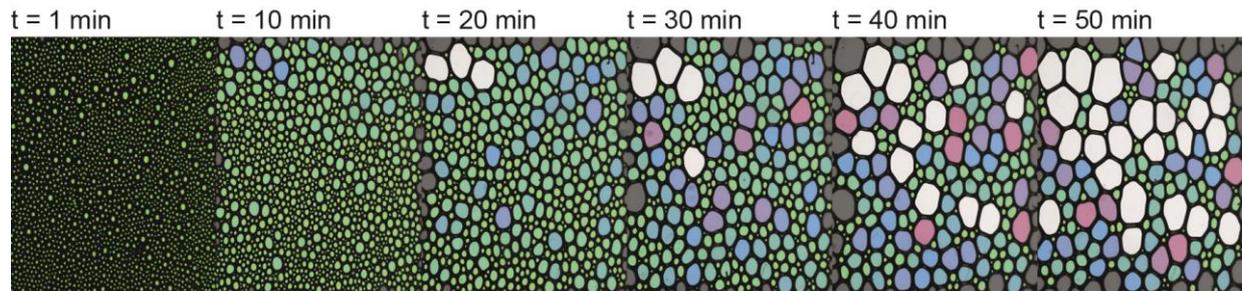


Abb. 58: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der **10x-cmc** bei $T = 10^\circ\text{C}$ innerhalb **50 min**.

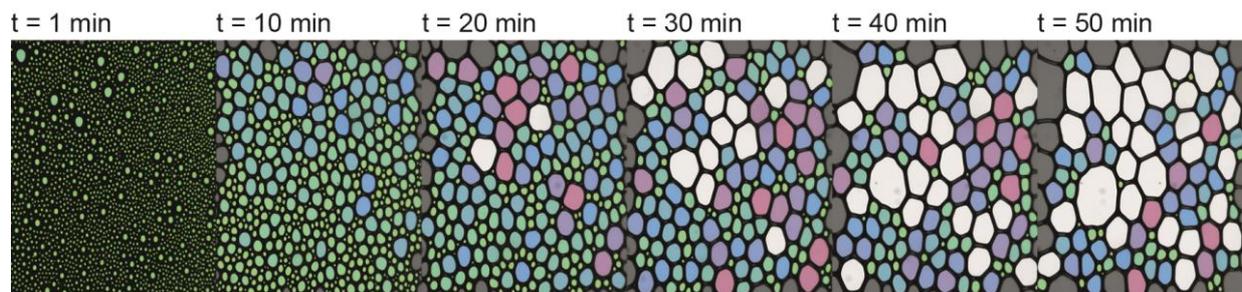


Abb. 59: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der **10x-cmc** bei $T = 30^\circ\text{C}$ innerhalb **50 min**.

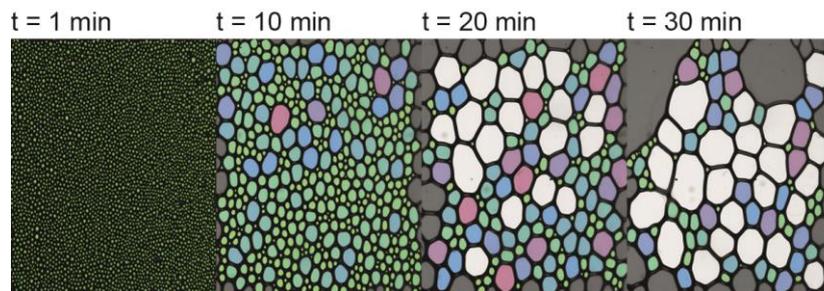


Abb. 60: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der **10x-cmc** bei $T = 50^\circ\text{C}$ innerhalb **30 min**.

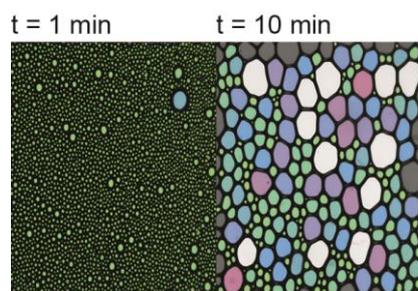


Abb. 61: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der **10x-cmc** bei $T = 60^\circ\text{C}$ innerhalb **10 min**.

5. Ergebnisse und Diskussion

Aus den Schaumstrukturbildern mit den Blasengrößen für die Bio-terge AS-40-Tensidlösung mit der 10-fachen cmc-Konzentration im Temperaturbereich $T = 10^{\circ}\text{C}$ bis 60°C (Abb. 58-61) ist zu erkennen, dass die Stabilität des Schaumes mit dem Anstieg der Temperatur sinkt. Während der Schaum bei der Temperatur von 10°C und 30°C bis zu einer Zeit von 50 min stabil bleibt, sinkt die Lebensdauer des Schaumes bei 30°C auf 50 min, bei 50°C auf 30 min und bei 60°C schließlich auf 10 min. Die Disproportionierung der Blasengröße (zahlenmäßige Zunahme von Blasen großen Durchmessers auf Kosten der Blasen kleineren Durchmessers) entwickelt sich deutlich schneller je höher die Temperatur ist. Ein analoges Verhalten lässt sich ebenfalls bei der 5-fachen CMC beobachten. Beim Vergleich der beiden Konzentrationen lässt sich eine leichte Tendenz der schnelleren Disproportionierung bei der höheren Konzentration 10x-CMC beobachten (vgl. z.B. bei $T = 50^{\circ}\text{C}$ nach 30 min.)

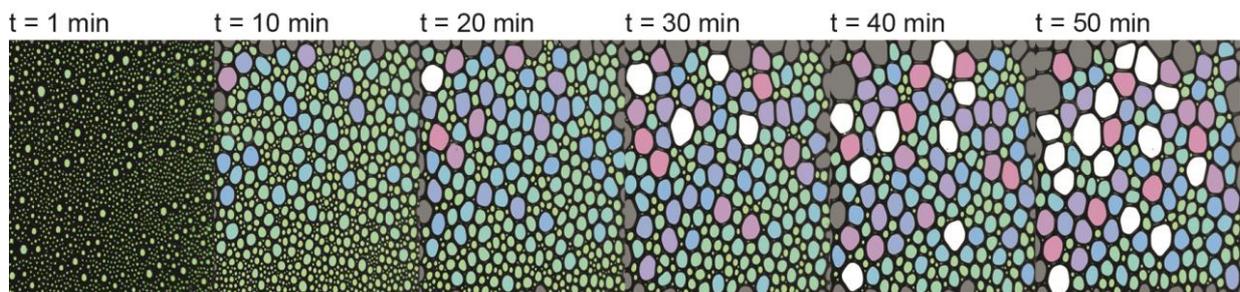


Abb. 62: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der **5x-cmc** bei $T = 10^{\circ}\text{C}$ innerhalb **50 min**.

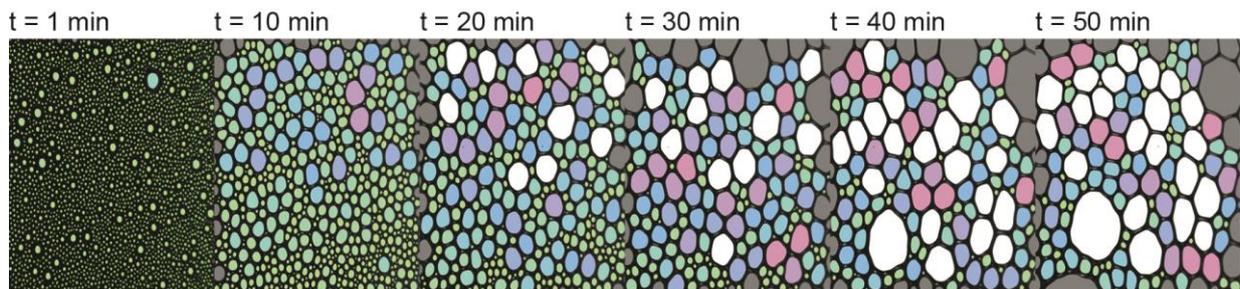


Abb. 63: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der **5x-cmc** bei $T = 30^{\circ}\text{C}$ innerhalb **50 min**.

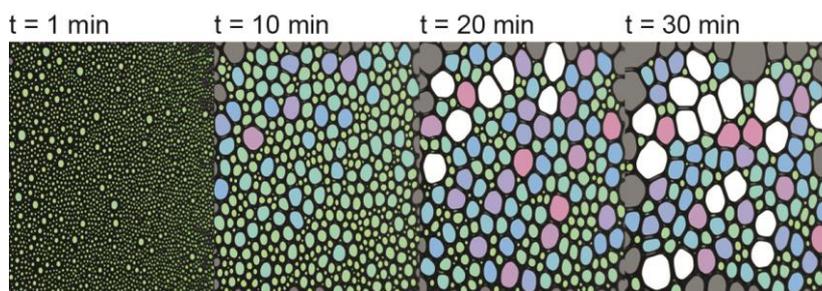


Abb. 64: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der **5x-cmc** bei $T = 50^{\circ}\text{C}$ innerhalb **30 min**.

5.3 Vergleich von Triton X-100 und Bio-Terge AS-40 hinsichtlich der Schaumeigenschaften und deren Temperaturabhängigkeit

5.3.1 Schaumbildung

Zum Vergleich der beiden Tenside Triton X-100 und Bio-Terge AS-40 werden im Folgenden Messungen von Triton X-100 in der 20-fachen CMC und Bio-Terge AS-40 in der 10-fachen CMC analysiert. Diese Auswahl stellt sich als geeignet dar, da beide Tenside im jeweiligen CMC-Bereich ($CMC_{\text{Triton X-100}} = 0,15 \text{ mM}$, $CMC_{\text{Bio-Terge AS-40}} = 0,3 \text{ mM}$) in derselben Konzentration ($c = 3,0 \text{ mM/l}$) vorliegen. Weiterhin wurden für beide Tenside Untersuchungen bei Temperaturen 10°C , 30°C , 50°C und 60°C durchgeführt, somit ist ein direkter Vergleich beider Tenside unter denselben Bedingungen möglich. Bei Betrachtung der beiden Tensid-Messungen im Vergleich (Abb. 65) erkennt man zunächst keine großen Unterschiede in der Schäumbarkeit. Der Trend der erhöhten Schäumbarkeit mit steigender Temperatur wird bei beiden Tensiden klar deutlich. Bio-Terge AS-40 weist eine unerheblich bessere Schäumbarkeit im Vergleich zu Triton X-100 auf. So sind die Gesamthöhen-Werte von Bio-Terge AS-40 um $\sim 2\%$ und die absoluten Schaumhöhen Messungen um 3-4% höher als die der Triton X-100-Werte. Schlussfolgernd aus den Messergebnissen kann man sagen, dass die Schäumbarkeit von (diesen) Tensidlösungen bei gleichen Konzentrationen und gleichem Gasvolumeneintrag von 100 mL nahezu identisch sind. So hat die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) keinen direkten Einfluss auf die Schäumbarkeit, sondern nur die tatsächlich vergleichbare Tensidkonzentration.

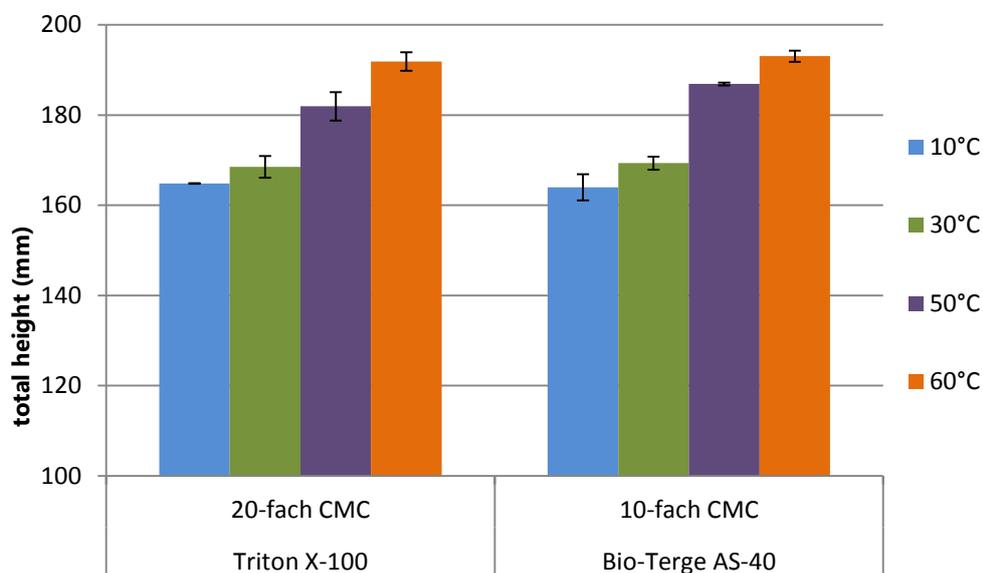


Abb. 65: Vergleich der Gesamthöhe von Triton X-100 und Bio-Terge AS-40 direkt im Anschluss der Aufschäumphase ($t_{\text{max}} \approx 22 \text{ s}$) bei Temperaturen zwischen 10°C - 60°C

5.3.2 Schaumzerfall

Im Gegensatz zur Schäumbarkeit, sind beim Schaumzerfall deutliche Unterschiede zwischen Triton X-100 und Bio-Terge AS-40 zu erkennen. (s. Abb. 66). Während die Messkurven von Bio-Terge AS-40 bei 10°C und 30°C über einen Zeitraum von 10 Minuten nahezu komplett stabil sind, ist bei Triton X-100 bei 30°C ein signifikanter Zerfall um ca. 20% der Gesamthöhe innerhalb von 5 Minuten zu beobachten. Bereits nach 200 Sekunden wird der Zerfallsprozess jedoch verlangsamt, sodass nach 10 Minuten weitere 15% der Gesamthöhe zerfallen. Der Zerfallsverlauf bei Triton X-100 wird mit steigender Temperatur auf 50°C bzw. 60°C immer steiler. So ist bei 50°C die Gesamthöhe nach 5 Minuten um ca. 40% und bei 60°C um ca. 50% gesunken. Der Zerfall der Gesamthöhe um 50% bedeutet einen nahezu kompletten Schaumzerfall, denn die totale Flüssigkeitshöhe beträgt ca. 80 mm (vgl. s. 33). So ist zu erkennen, dass bei 60°C ab der 5. Minute die Gesamthöhe eine Sättigung erreicht, in dem er (nach komplettem Zerfall des Schaums) die Flüssigkeitsgrenze erreicht. Bei Bio-Terge AS-40 verhält sich der Zerfallsprozess bei den Temperaturen 50°C und 60°C flacher und konstanter. Zwar wird auch hier ein steilerer Zerfall bei 60°C erkennbar, jedoch zerfällt bei 50°C bzw. 60° nach 5 Minuten lediglich 17%-20% der Gesamthöhe. Nach 10 Minuten ist die Gesamthöhe bei 50°C lediglich um 27% und bei 60°C um 36% zerfallen. Somit erweist sich unter diesen Bedingungen das Tensid Bio-Terge AS-40 im Vergleich zum Triton X-100 als das Tensid mit der höheren Schaumstabilität.

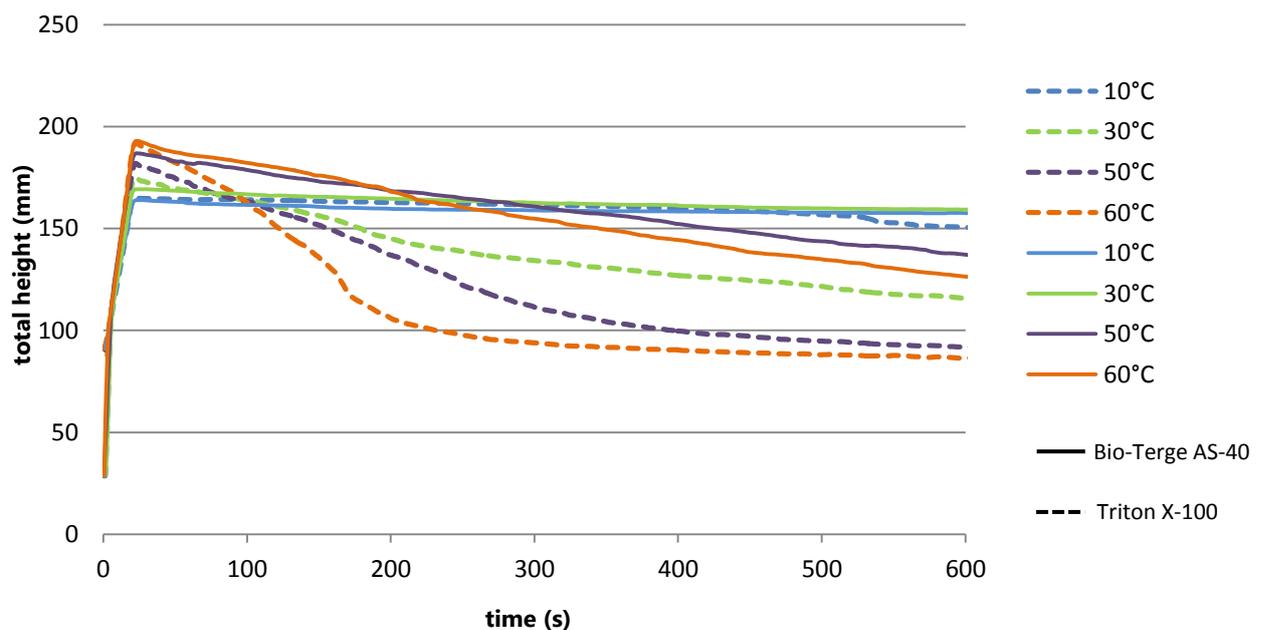


Abb. 66: Vergleich des Gesamthöhenzerfalls von TritonX-100 und Bio-Terge AS-40 bei einer Konzentration von $c = 3,0 \text{ mM}$

5.3.3 Schaumstruktur

Der Vergleich der Schaum- bzw. Blasenstruktur der beiden Tenside Triton X-100 und Bio-Terge AS-40 in der Konzentration $c_0 = 3,0 \text{ mM/l}$ wird im Folgenden anhand eines Beispiels der Messungen bei $T = 30^\circ\text{C}$ durchgeführt.

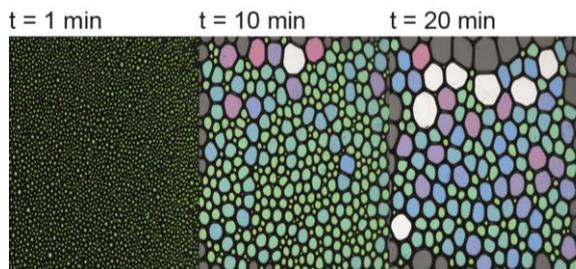


Abb. 67: Veränderung der Blasenstruktur von Triton X-100 in der **20x-cmc** bei $T = 30^\circ\text{C}$ innerhalb **20 min**.

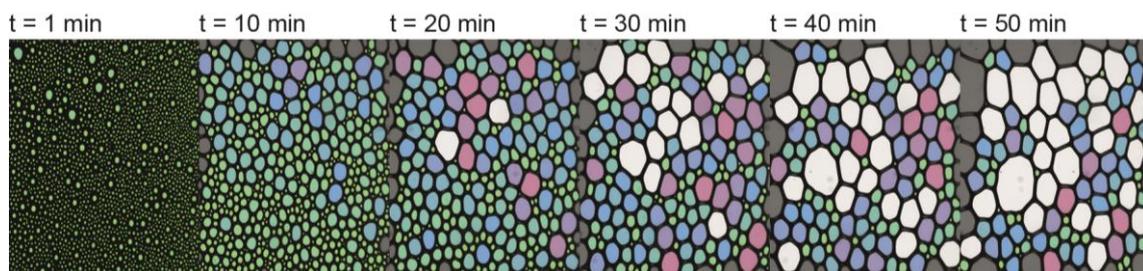


Abb. 68: Veränderung der Blasenstruktur von Bio-Terge AS-40 in der **10x-cmc** bei $T = 10^\circ\text{C}$ innerhalb **50 min**.

Sowohl in den Aufnahmen der Blasenstruktur (Abb. 67 und 68) als auch in der Darstellung der mittleren Blasenfläche (Abb. 70) ist für beide Tenside eine Erhöhung der Blasenfläche mit der Zeit zu beobachten. Während für das Triton X-100 nur Blasenstrukturbilder bis zu 20 Minuten vorhanden sind, lässt sich bei Bio-Terge AS-40 eine Veränderung der Blasenstruktur bis hin zu 50 Minuten beobachten. Grund hierfür ist, wie bereits in Kapitel 5.3.2. dargestellt, die unterschiedliche Schaumstabilität der beiden Tenside. Triton X-100 zerfällt schneller als das Bio-Terge AS-40 und verschwindet somit schneller aus dem Kamerabild. Das Bild der initialen Blasengröße von Bio-Terge AS-40 zeigt im Vergleich zum Bild von Triton X-100 deutlich inhomogenere Blasen. So erscheint es, als wäre in dieser Aufnahme (bei $t = 1 \text{ min}$) bei Bio-Terge AS-40 mehr Flüssigkeit in den Schaumlamellen, im Vergleich zum Triton X-100, vorhanden. Ein Rückblick auf die Tabellen des Flüssigkeitsgehaltes direkt im Anschluss der Aufschäumphase (Tab. 1 und 2), worin der Flüssigkeitsgehalt für Triton X-100 bei 12% und für Bio-Terge AS-40 bei 17% liegt, unterstützt diese Beobachtung. Die Vergrößerung der Blasenfläche verläuft im weiteren Zeitverlauf bei Triton X-100 deutlich schneller im Vergleich zu Bio-Terge AS-40. Bei 20 Minuten beträgt die mittlere Blasenfläche bei Bio-Terge AS-40 bei ca. 2.300 px, während Triton X-100 zu dieser Zeit mit 5.300 px mehr als doppelt so groß ist. So ist sowohl über das **Farbschema der Blasen** als auch über den Kurvenverlauf der mittleren Blasenfläche (Abb. 70) zu erkennen, dass die Schaumblasen bei Triton X-100 schneller altern als bei Bio-Terge AS-40. Dieses Verhalten spiegelt sich auch im zeitlichen Verlauf der mittleren Blasenfläche bei 10°C (Abb. 5.27) und 60°C (Abb. 5.28) wieder. Auffällig ist hierbei, dass die Alterung der Blasen mit steigender Temperatur schneller erfolgt. Betrachtet man die Veränderung der einzelnen Blasen in Hinblick auf die Ostwald-Reifung, so kann man dies gut anhand des Beispiels Bio-Terge AS-40 (Abb. 69) beobachten. Bei $t = 20 \text{ min}$ ist eine weiße Blase, umgeben von zwei kleineren, rosa/violett-farbenen Blasen, zu erkennen. Im

5. Ergebnisse und Diskussion

Verlauf der Zeit (30-50 min) lässt sich genau beobachten, wie diese Blasen immer weiter wachsen, indem sie kleinere Blasen aufnehmen. Bei Triton X-100 geschieht dieser Prozess deutlich schneller. Um die analoge Betrachtung einer bestimmten Blase bei Triton X-100 durchzuführen, wäre die Wahl eines engeren Zeitintervalls notwendig.

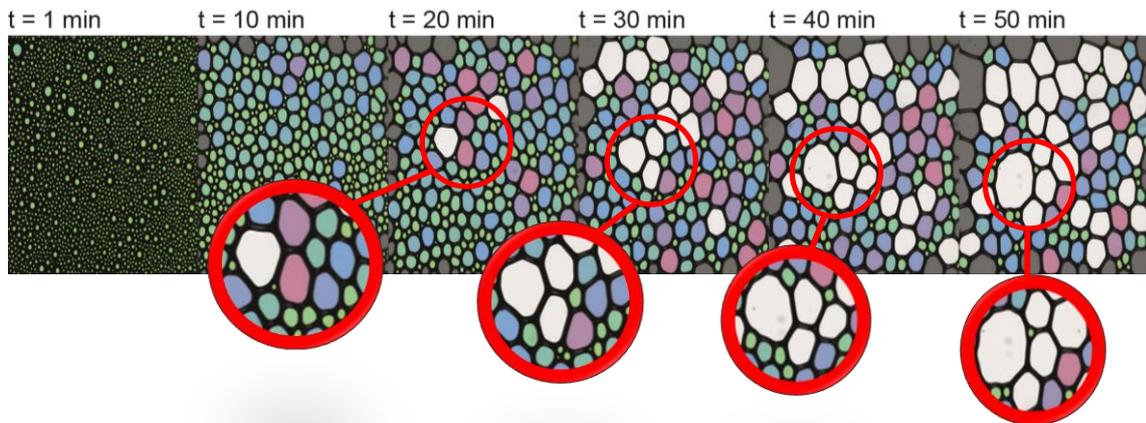


Abb. 69: Prozess der Ostwald-Reifung im Zeitverlauf der Messung von Bio-Terge AS-40

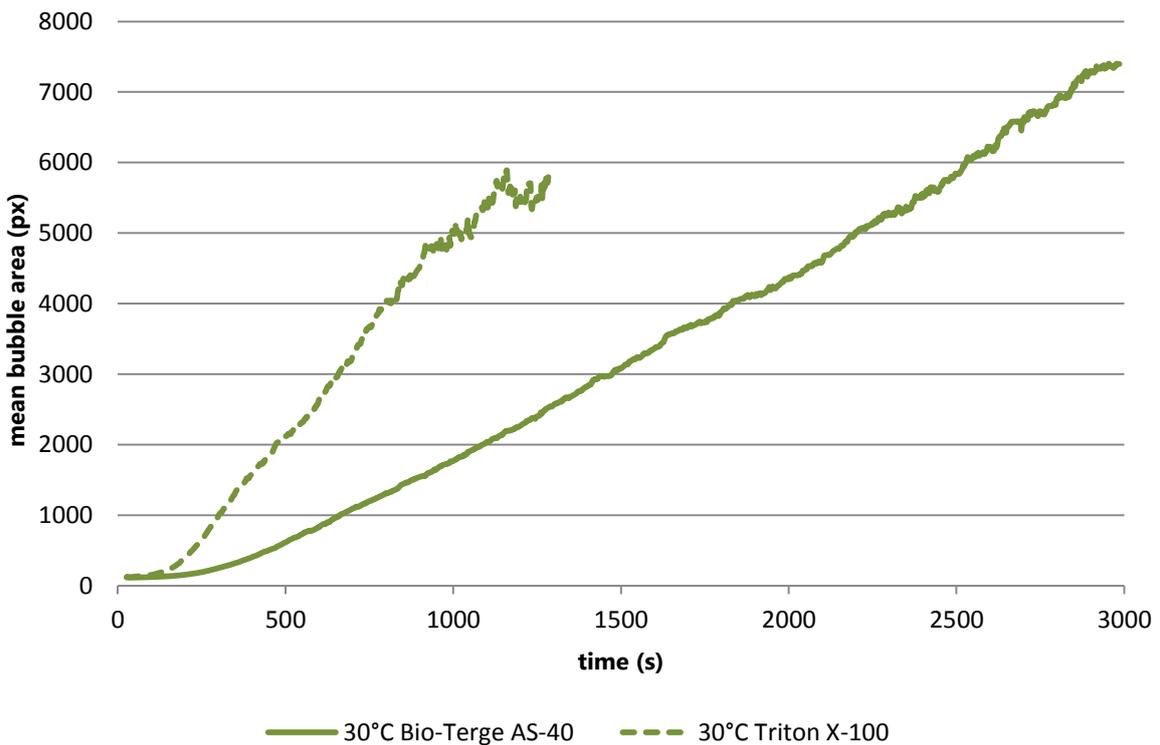


Abb. 70: Vergleich der mittleren Blasenfläche von TritonX-100 und Bio-Terge AS-40 bei einer Konzentration von $c = 3,0 \text{ mM}$ bei $T = 30^\circ\text{C}$

5. Ergebnisse und Diskussion

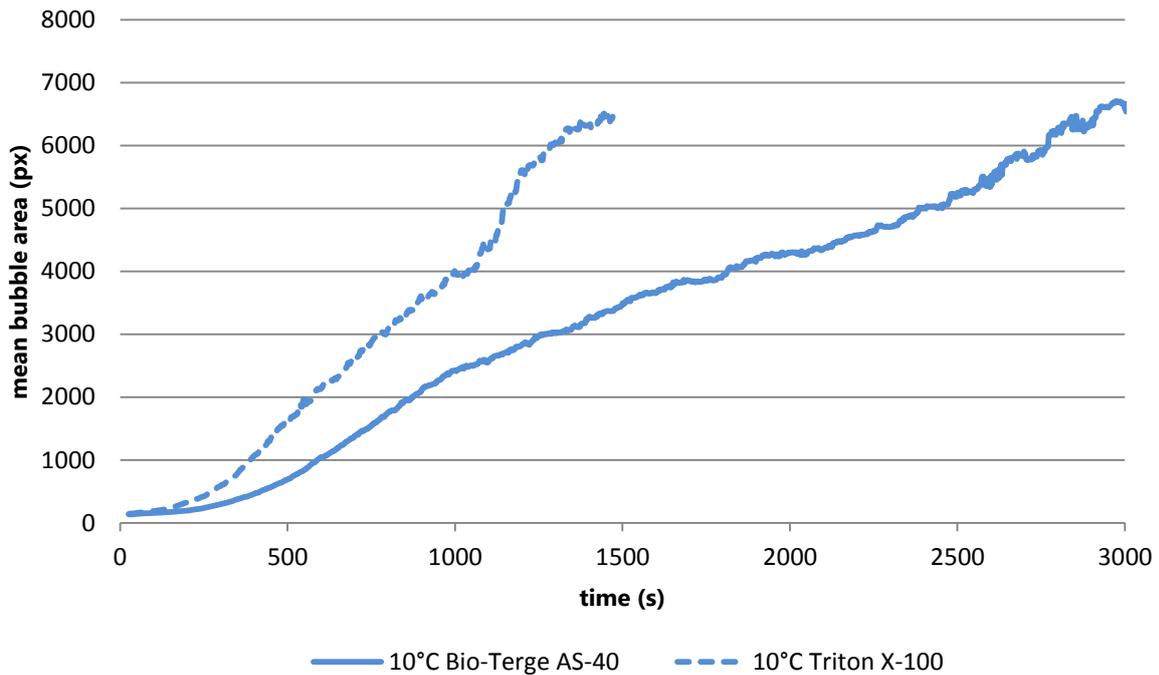


Abb. 71: Vergleich der mittleren Blasenfläche von TritonX-100 und Bio-Terge AS-40 bei einer Konzentration von $c = 3,0$ mM bei $T = 10^\circ\text{C}$

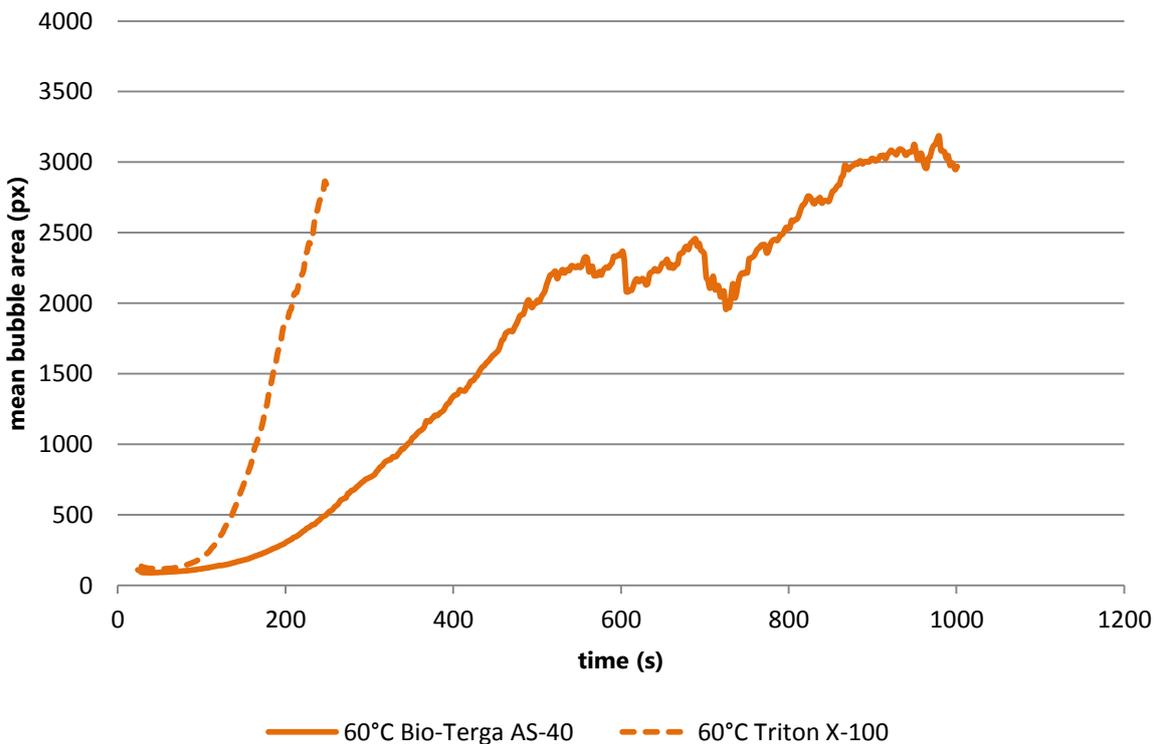


Abb. 72: Vergleich der mittleren Blasenfläche von TritonX-100 und Bio-Terge AS-40 bei einer Konzentration von $c = 3,0$ mM bei $T = 60^\circ\text{C}$

Bei der Temperatur 60°C sind beide Tenside keine 20 Minuten mehr stabil, doch weist das stabilere Tensid Bio-Terge AS-40 eine deutlich größere Blasenfläche auf als Triton X-100, obwohl nach Abb. 5.15 aus Kapitel 5.2.2 zu diesem Zeitpunkt noch mind. 40 mm Schaum vorhanden ist.

6. Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

Ziel der Bachelorarbeit war es, Schaumuntersuchungen an einem nichtionischen und einem anionischen Tensid durchzuführen und zu untersuchen, ob sich für Eigenschaften der Schaumbildung und Schaumstabilität signifikante Unterschiede zwischen den beiden Tensiden aufzeigen lassen, die eines bzw. beide Tenside für den Einsatz in der tertiären Erdölförderung empfehlen könnten.

Als Messmethode zur Durchführung der Schaumuntersuchungen wurde die Methode der dynamischen, d.h. zeitabhängigen, Schaumanalyse gewählt. Mittels dieser Methode und dem Messgerät DFA100 wurden Höhenmessungen und mittels eines Zusatzmoduls optische Bildauswertungen an mit Luft aufgeschäumten Lösungen dieser Tenside unterschiedlicher Konzentration in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt. Zum Aufschäumen der Lösungen eines nichtionischen und eines anionischen Tensids wurde die Sparging-Methode verwendet. Die Messung der Schaumfähigkeit (Schäumbarkeit) und der Schaumstabilität wurde hier technisch nicht als Volumenmessung, sondern in Form einer Schaumhöhenmessung durchgeführt.

Sowohl Triton X-100 als auch Bio-Terge AS-40 zeigen im Konzentrationsbereich oberhalb der kritischen Mizellbildung vergleichbare Schaumhöhen. Es wurde keine Änderung der Schäumbarkeit mit steigender Konzentration festgestellt. Als ein weiteres Ergebnis der Schaumhöhenmessungen wurde jedoch bei beiden Tensiden eine Zunahme der Schäumbarkeit mit der Temperatur festgestellt. Die Frage bleibt zu klären, ob diese Zunahme der Schaumbildung mit steigender Temperatur möglicherweise nur ein Effekt der temperaturbedingten Ausdehnung des Gases ist oder durch eine deutliche Erhöhung des Gasanteils im Schaum bewirkt wird.

Die Ergebnisse der Schaumhöhenmessungen in Abhängigkeit der Zeit haben gezeigt, dass - im Gegensatz zur Schaumfähigkeit - der Schaumzerfall im Vergleich der Tenside Triton X-100 und Bio-Terge AS-40 deutliche Unterschiede aufweist. Die Schäume beider Tenside werden zwar mit steigender Temperatur instabiler, der Zerfallsprozess verläuft jedoch mit deutlich unterschiedlicher Geschwindigkeit. Während Bio-Terge AS-40 im unteren Temperaturbereich (bis 30°C) eine deutliche Stabilität der Schaumhöhe mit einem Zerfall von unter 30% aufweist (Ausnahme ist hier die Lösung mit der 5 fachen cmc), weist der mit Triton X-100 stabilisierte Schaum bereits einen Schaumzerfall von bis zu 70 % in demselben Zeitbereich (bis 600 s) auf. Mit steigender Temperatur wird der Schaumzerfall bei Triton X-100 deutlich schneller und weist im Bereich von 50 bis 60 °C eine Reduzierung der Schaumhöhe um bis zu 90% auf, was einem fast vollständigen Zerfall des Schaumes nahe kommt. Das anionische Tensid Bio-Terge AS-40 erweist sich also als das deutlich stabilere Tensid im Vergleich zum nichtionischen Tensid Triton X-100, eine Eigenschaft, die besonders auch im Bereich höherer Temperaturen gezeigt werden konnte. Im Rahmen der in dieser Bachelorarbeit durchgeführten Messungen konnten (gerätetechnisch bedingt) allerdings nur Temperaturen bis 70°C erfolgreich getestet werden. Unter Lagerstättenbedingungen können jedoch deutlich höhere Temperaturen auftreten.

Die Ursache der mit steigender Temperatur zunehmenden Instabilität der Schäume kann u.a. in der geringeren Viskosität der Tensidlösung bei höheren Temperaturen begründet sein. Die Drainage kann dann schneller verlaufen, die Blasen nähern sich einander an, die Gasdurchlässigkeit der mit adsorbierten Tensiden bedeckten Lamellen ist größer und die Ostwald-Reifung nimmt zu. Zusätzlich kann die Ostwald-Reifung beschleunigt werden, durch in der wässrigen Lösung gelöstes Gas, das bei höheren Temperaturen in die Blasen diffundiert.

6. Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

Um den Schaumzerfall hinsichtlich der möglichen beteiligten Prozesse (Drainage, Ostwaldreifung, Koaleszenz) noch weiter zu untersuchen, wurde der Zerfallsprozess der Blasen zusätzlich zu den Höhenmessungen auch optisch untersucht und zeitabhängig Blasenstrukturbilder erstellt. Aus den darin sichtbaren Blasenstrukturen wurden die mittlere Blasenfläche sowie die Anzahl der Blasen ermittelt. Aus den Ergebnissen dieser Messungen ist anhand der dynamischen Entwicklung der mittleren Blasenfläche zu erkennen, dass die Blasengröße mit steigender Temperatur sowohl bei Triton X-100 als auch bei Bio-Terge AS-40 zunimmt. Ein wichtiges Ergebnis ist der eindeutig nachweisbare Unterschied in der Blasengröße zwischen Triton X-100 und Bio-Terge AS-40. Während der mit Bio-Terge AS-40 stabilisierte Schaum in diesem Bereich nur einen eher geringfügigen Anstieg der Blasenfläche mit der Zeit aufweist, nimmt für Triton X-100 die mittlere Blasenfläche unabhängig von der Konzentration im Vergleich zu Bio-Terge AS-40 deutlich schneller zu.

Die Frage, welchen Anteil Disproportionierung bzw. Koaleszenz der Blasen neben der Drainage am Zerfall des Schaumes haben, lässt sich allein aus den Schaumzerfallsmessungen nicht beantworten. Nachweisbar ist jedoch anhand der Strukturbilder, dass der Prozess der Ostwald-Reifung bei den hier untersuchten tensidstabilisierten Schäumen vorhanden ist und – bei Vergleich der zeitlichen Entwicklung ausgewählter Blasen in den Strukturbildern – diese Blasen über einen langen Zeitraum erhalten bleiben (d.h. nicht zerplatzen) und auf Kosten kleinerer benachbarter Blasen zu größeren Blasen anwachsen. Dies ist eindeutig eine Ostwald-Reifung. In welchem Maße auch die Koaleszenz am Prozess des Schaumzerfalls beteiligt ist, lässt sich nur durch weiterführende Untersuchungen feststellen (z.B. durch Messungen der Adsorptionseigenschaften der Tenside an dünnen Filmen).

Als Fazit der im Rahmen dieser Bachelorarbeit in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration durchgeführten Messungen an den Schäumen zweier Tenside unterschiedlicher Struktur lässt sich zusammenfassen:

- Beide Tenside zeigen bei Verwendung der Sparging-Methode vergleichbare Schaumhöhen
- Es wurde nahezu keine Änderung der Schäumbarkeit mit steigender Konzentration im Konzentrationsbereich oberhalb der cmc festgestellt
- Mit steigender Temperatur wurde eine Zunahme der Schäumbarkeit für beide Tenside festgestellt
- Es muss überprüft werden, ob dieser Temperatureffekt in der Schäumbarkeit ein Effekt der temperaturbedingten Ausdehnung des zur Aufschäumung verwendeten Gases sein könnte
- Für die Bewertung der Schäumbarkeit erweist sich das Sparging als Aufschäummethode als nicht so optimal;
- Es sollte geprüft werden, ob Messungen mit einem Gaseintrag über die Rührmethode zu vergleichbaren Ergebnissen in der Schäumbarkeit beider Tenside führen
- Für die Bewertung der Schaumstabilität erweist sich das Sparging als Aufschäummethode als sehr geeignet
- Es lässt sich ein deutlicher Unterschied in der Schaumstabilität zwischen dem nichtionischen Tensid Triton X-100 und dem anionischen Tensid Bio-Terge AS-40 nachweisen

6. Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

- Für beide Tenside wird der Schaum mit steigender Temperatur instabiler
- Der durch das Tensid Bio-Terge AS-40 stabilisierte Schaum zerfällt deutlich langsamer und ist bei höheren Temperaturen stabiler im Vergleich mit einem Triton X-100 - Schaum
- Das Tensid Bio-Terge AS-40 ist das Tensid mit der eindeutig höheren Schaumstabilität

Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass sich auf Grund der hier für das anionische Tensid nachgewiesenen höheren Schaumstabilität das Tensid Bio-Terge AS-40 besonders für den Einsatz in der tertiären Erdölförderung eignen könnte. Einschränkend muss natürlich angemerkt werden, dass die hier durchgeführten Messungen nur bis zu einer Temperatur von 70°C sowie bei natürlichem Umgebungsdruck und ohne Betrachtung eines möglichen Salzeinflusses auf die Eigenschaften des Schaumes durchgeführt wurden. Für eine endgültige Bewertung des Struktur-Wirkungs-Mechanismus müsste dieses ausgewählte Tensid unter Bedingungen getestet werden, die den Lagerstättenbedingungen bei der tertiären Erdölförderung entsprechen.

7. Literatur

- [1] Snoyek, M., Charakterisierung flüssiger Schäume, Krüss Seminar, Hamburg, November 2017
- [2] Dörfler, H.D., Grenzflächen und kolloiddisperse Systeme, Springer, Heidelberg, New York., 2002
- [3] Koswig, K., Stache, H., Die Tenside, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1993
- [4] Rehage, H., Selbstorganisation von Tensiden, Chem. Unserer Zeit, 2005, 39, 36-44
- [5] Willers, T., Grundlagen und Anwendung der Grenzflächenspannungsmessungen, Krüss Seminar, Hamburg, Mai 2014
- [6] Dörfler, H.-D., Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH, Weinheim 1994, 209-214
- [7] Walstra, P., Principles of Foam formation and Stability in: A. Wilson,(Ed.) Foams: Physics, Chemistry and Structure, Springer Verlag, Heidelberg 1989
- [8] Dickinson, E., Food emulsions and foams, The Royal Society of Chemistry, London, 1987
- [9] Exerowa, D., Kruglyakov, P.: Foam and foam films: Theory, Experiment, Application, in: D. Möbius, R. Miller, (Eds.): Studies in Interface Science, Vol. 5, Elsevier Science, Amsterdam 1998
- [10] Weaire, D., Hutzler, S., The Physics of Foam, Clarendon Press Oxford, 1999
- [11] Pugh, R.J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming, Advances in Colloid and Interface Science, 64, 1996, 67-142
- [12] Forel, E., Rio, E., Schneider, M., Beguin, S., Weaire, D., Hutzler, S., Drenckhan, W., Soft Matter, 2016, 12, 8025-8029
- [13] Prins, A., Principles of Foam Stability in: Dickinson, E., Stainsby G., (Eds.), Advances in Food Emulsions and foams, Elsevier Applied Sciences, London, 1988, 91-122
- [14] Borcherdig, K., Untersuchungen zur Makro- und Mikrostruktur von Milchsäumen, Dissertation,, Universität Kiel, 2004
- [15] Malysa, K., Wet foams: Formation, properties and mechanism of stability, Adv. Colloid Interface Sci., 1992, 40, 37-85
- [16] Denkov, N., Mechanism of foam destruction by oil based antifoams, Langmuir 2004, 9463-9505
- [17] Bikermann, J.J., Foams, Springer, New York, 1973
- [18] Damodaran, S., Paraf, A., Food proteins and their applications, Marcel Dekker, New York 1997
- [19] Dickinson, E., An introduction to food colloids, University Press, Oxford, 1992
- [20] Drenckhan, W., Physik für Schaumschläger, Physik Journal, 2009, 8, 29-35
- [21] Morgan F., Mathematicians, including Undergraduates, Look at Soap Bubbles, *Amer. Math. Monthly*, 1994, 101, 343-351
- [22] Taylor, J. E., The Structure of Singularities in Soap-Bubble-Like and Soap-Film-Like, Minimal Surfaces, *Ann. Math.*,103, 1976, 489-539

- [23] Hutzler S. et al., The dynamics of topological change in a system of soap, *Colloids and Surfaces A*, 323, 2008, 123-131
- [24] Kaindl, H., Untersuchungen zum Schäumen von Molkenprotein-Fett-Emulsionen, München, Techn. Univ. Diss., 1992
- [25] Wilde, P.J., Interfaces: their role in foam and emulsion behaviour, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5, 2000, 176-181
- [26] Schulze-Schlarman, J., Stubenrauch, C., Die Träume von den Schäumen, *Chem. Unserer Zeit*, 2007, 41, 364-374
- [27] Breward, C.J.W., Howell, P.D., The drainage of foam lamella, *Journal. of Fluid Mechanics*, 458, 2002, 379 – 406
- [28] Bureiko, A., Trybala, A., Huang, J., Kovalchuk, N., Starov, V., Effects of additives on the foaming properties of Aculyn 22 and Aculyn 33 polymer solutions, *Colloids and Surfaces A*, 460 2014, 265-271
- [29] Evans, D.E., Bamforth, C. W., *Handbook of alcoholic Beverage Series, Beer, A Quality Perspective*, Academic Press, New York, Ch. Beer Foam: Achieving a Suitable Head, 2009, 1-60
- [30] Tcholakova, S., Denkov, N. et al., Control of Ostwald ripening by Using Surfactants with high surface modulus, *Langmuir*, 2001, 27, 14807-14819
- [31] Nakath, R., Sieden in Anwesenheit von Borverbindungen in Leichtwasserreaktoren, Dissertation Technische Universität Dresden, 2014
- [32] Verbist, G., Weaire, D., Kraynik, A.M., The foam drainage, *J.Phys.: Condens. Matter* 8, 1996, 3715-3731
- [33] Carrier, V., Collin, A., Anisotropy of Draining Foams, *Langmuir*, 2002, 18, 7564-7570
- [34] Drenckhan, W., Hutzler, S., Structure and energy of liquid foams, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, 224, 1-16
- [35] Sauerbrei, S., Haß, E-C., Plath, P.J., The Apollonian decay of beer foam bubble size distribution and their lattices of Young diagrams and their correlated mixing functions, *Discrete Dynamics in Nature and Society* 2006
- [36] Rodriguez Para Flores, J.M., A new method for the Characterization of Beer Foam, Bachelor Thesis, Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Hamburg, 2016
- [37] Oetjen, K., Madani, M., Bilke-Krause, Willers, T., Temperature effect of foamability, foam stability and foam structure of milk, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 460, 2014, 280-285
- [38] Powale, R., Bhagwat, S., Influence of electrolytes on foaming of sodium lauryl sulfate, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27, 2006, 1181-1186
- [39] Hutzler, S., Weaire, D. et al., The dynamics of a topological change in a system of soap films, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 323, 2008, 123-131
- [40] Hristova, E., Khristov, Khr., Exerova, D., Foam and film characterization of commercial surfactants and their mixtures, *Tenside Surf. Det.* 42, 2005, 4, 217-225
- [41] Makimura, D., Kunieda, M., Application of molecular simulations to CO₂-Enhanced Oil Recovery: Phase equilibria and interfacial phenomena, *SPE Journal* April 2013, p- 319 - 330

- [42] Sun., Y., Qi, X., Sun, H., Zhao, H., Li, Y., Understanding about How different foaming gases effects the interfacial array behaviors of surfactants and the foam properties, *Langmuir*, 2016, 32, 7503 – 7511
- [43] Exerowa, D., Platikanov, D., *Highlights in Colloid Science*, Wiley 2009, 97 – 106
- [44] Ross, J., Miles G.D., An apparatus for comparison of foaming properties of soaps and detergents, *Oil Soap*, 1941, 18, 99-102
- [45] Rosen, M.J., Solash, J., Factors affecting initial foam height in the Ross-miles foam test, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1969, 46, 399-402
- [46] Pásztor-Rozzo, F., Modifizierter Ross-Miles-Test zur Messung des Schaumes von Detergentien-Lösungen bei erhöhter Temperatur, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 1969, 65, 688-689
- [47] Giesen-Wiese, M., Hensen, H. et al. (Fachgruppe Haarbehandlungsmittel der DGK), Einfluss von Co-tensiden und konditionierungsmitteln in Shampoos in : *SÖFW-Journal* 125, 11, 1999, 46-54
- [48] Pfenninger, H. in: *Brautechnische Analysenmethoden*, Band II, 3. Aufl., Selbstverlag der Methodensammlung der MEBAK, Freising, 1993, 181-183
- [49] Domingo, X. et al, *Foamability/Stability of Surfactants in: Tenside Sufactants Detergents* 29 1992, 16-22
- [50] Routledge, S.J., Hewitt, C.J., Bora, N., Bill, R.M., *Microbial. Cell Factories*, 2011, 10, 17
- [51] Haß, E-C., Ottensmeyer, R., Wittstock, A., Schaumcharakterisierung mit optischen Messtechniken und PC-gestützter Bildverarbeitung, *Technisches Messen*, 71 (2004), 11, S. 603 – 611
- [52] Lexis, M., Willenbacher, N., Einfluss der Flüssigkeitsviskosität auf das rheologische Verhalten von Schäumen, *Chemie Ingenieur Technik* 2013, 85, 1-8
- [53] Denkov, N., Tcholakova, S., Höhler, R., Cohen-Addad, S., *Foam Rheology in: Stevenson, P. (Ed.), Foam Engineering*, Wiley 2012
- [54] Schwuger, M.J., Heitmann, H., Anwendung von Grenzflächen und grenzflächenaktiven Substanzen in technischen Verfahren und Produkten in: M.J. Schwuger, *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1996, S. 270-273
- [55] Kavscek, A.R., Radke, C.J., *Fundamentals of Foam transport in Porous media in: Schramm, L.L., (Ed.) Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, Amer. Chem. Soc., Wahington, 1994
- [56] Du, D.-X., Beni, A.N., Farajzadeh, R., Zitha, P.L.J., Effect of Water Solubility on Carbon dioxide Foam Flow in Porous Media: An X-ray Computed Tomography Study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 6298-6306
- [57] Shokrollahi, A., Ghazanfari, M.H., Badakhshan, A., Application of foam Floods for Enhancing Heavy Oil Recovery through Stability analysis and Core Flood Experiments, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2014,92, 1975-1987
- [58] Zhu, T., Ogbe, D.O., Khataniar, S., Improving the Foam Performance for mobility Control and Improved Sweep Efficiency in Gas Flooding, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, 4413-4421
- [59] Wang, C., Li, H., *Foam Stability of solvent/Surfactant/Heavy Oil System under Reservoir Conditions*, SPE-172888-MS, Society of Petroleum Engineers, 2014
- [60] Belhajj, A., *Foamability and foam Stability of Several Surfactants Solutions: The Role of Screening and Flooding*, SPE-172185-MS, Society of Petroleum Engineers, 2014

- [61] Andrianov, A., Farajzadeh, R., Mahmoodi Nick, M., Talanana, M., Zitha, P.L.J., Immiscible Foam for Enhanced Oil Recovery: Bulk and Porous Media Experiments, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 2214-2226
- [62] Simjoo, M., Nguyen, Q.P., Zitha, P.L.J., Rheological Transition during Foam Flow in Porous Media, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 10225-10231
- [63] Donaldson, E.C., Chilingarian, G.V., Yen, T.F., (Eds.), *Enhanced Oil Recovery II, Processes and Operations*, Elsevier, Amsterdam, 1989
- [64] Rossen, W.R., *Foams in enhanced Oil Recovery in: Prud'homme, R.K., Khan, S.A., Foams: Theory, Measurements and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1995, pp.413-464
- [65] Lake, L.W., Johns, R., Rossen, B., Pope, G., (Eds.), *Fundamentals of Enhanced Oil Recovery*, Society of Petroleum Engineers, Richardson, 2014
- [66] Szabries, M., TU Bergakademie Freiberg, Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau, persönliche Mitteilung, 25. Januar 2018
- [67] Powale, R.S., Andheria, A.P., Maghrabi, S.S., Bhagwat, S.S., A Novel Method for Evaluating Foam Properties, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 26, 2005, p. 600
- [68] Perkowski, J., Mayer, J., Ledakowicz, S., Determination of critical micelle concentration of nonionic surfactants using kinetic approach, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering Aspects* 101, 1995, p.105
- [69] Li, M., Rharbi, Y., Huang, X., Winnik, M.A., Small Variations in the Composition and Properties of Triton X-100, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 230, 135-139
- [70] Benutzerhandbuch für Dynamic Foam Analyzer DFA100, Version 5-01, Krüss GmbH Hamburg
- [71] Golemanov, K., Denkov N., D., Tcholakova, N.D., Vethamutu, M., Lips, A., Surfactant mixtures for control of bubble surface mobility in foam studies, *Langmuir*, 2008, 24, 9956
- [73] Willers, T., Characterization of liquid foams, Krüss Seminar, Nürnberg, März 2018

Internet

- [72] https://en.wikipedia.org/wiki/Triton_X-100, 26.02.2018, 14:32 Uhr
- [74] http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser_eigenschaften.html#kap06, 26.02.2018, 16:02 Uhr
- [75] <http://www.internetchemie.info/chemie-lexikon/stoffe/s/sodium%20c14-16%20olefin%20sulfonate.php>, 26.02.2018, 16:33 Uhr

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Textpassagen, die wörtlich oder dem Sinn nach auf Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Hamburg, 28.02.2018

Name (Unterschrift)