

MICHAŁ DYŁĄG, JERZY ROSIŃSKI, JERZY KAMIEŃSKI*

MODELLBILDUNG VON
PARTIKELWECHSELWIRKUNGEN BEI DISPENSEN
STOFFSYSTEMEN – GRUNDLAGEN DER FLOCKUNG

MODELING OF INTERACTIONS
BETWEEN PARTICLES IN DISPersed SYSTEMS –
THE BASIS OF FLOCCULATION

Zusammenfassung

Die Modellierung des Flockungsvorgangs erfolgt semi-empirisch auf der Basis bekannter physikalischer und chemischer Grundlagen sowie auf der Anwendung kinetischer Ansätze zur Beschreibung der Partikelwechselwirkungen. Die für das Verständnis des entwickelten Modells notwendigen physikalisch-chemischen Grundlagen wurden zusammengestellt und erläutert. Der vorgestellte Stand des Wissens erfährt besondere Berücksichtigung von Partikelwechselwirkungen durch Teilchenagglomeration, Bruch und Erosion, die der korrekten Erstellung des Rechenmodells dienen sollten.

Schlüsselworte: Flockung, elektrostatische Kräfte, Van der Waals-Kräfte, Wechselwirkungspotenzial, Agglomeration, Bruch, Erosion, Partikelwechselwirkungen

Abstract

At work conditions enabling the flocculation process, connected with the necessity to reduce of repelling forces value which appears between particles of the solid body were introduced and basic sizes and notions were defined. An attempt of working out the dynamic quantitative model based on population balance was carried out. In the model the opposed effects of agglomeration, cracking and erosion for forming flocks were taken into consideration.

Keywords: flocculation, electrostatic powers, Van der Waals powers, agglomeration, cracking, erosion, mutual interactions of particles

* Prof. dr hab. inż. Michał Dyląg, dr inż. Jerzy Rosiński, prof. dr hab. inż. Jerzy Kamieński,
Instytut Aparatury Przemysłowej i Energetyki, Politechnika Krakowska.

1. Einleitung

Viele verfahrenstechnische Grundoperationen werden in mehrphasigen, dispersen Stoffsystemen durchgeführt. Beispiele hierfür sind die Kristallisation, die Fällung und Flockung, das Extrahieren und Emulgieren sowie chemische Reaktionen in Gas-Flüssigkeits-Reaktoren.

Die disperse Phase wird dabei von Feststoffen, Tropfen oder Blasen gebildet, die allgemein als Teilchen oder Partikel bezeichnet werden. Für den Ablauf dieser Prozesse spielen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der dispersen Phase eine wesentliche Rolle. Die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen beschränken sich dabei nicht nur auf das Verhalten der Partikel in der Strömung. Vielmehr sind auch Wechselwirkungen durch Agglomerations-, Koaleszenz-, Partikelbruch- und Erosionsvorgänge von Relevanz, die in einer Veränderung der Partikeleigenschaften resultieren.

Durch die in den letzten Jahren zunehmende Leistungsfähigkeit verfügbarer Rechner hat die Modellierung von Mehrphasenströmungen zwar eine immer weitere Verbreitung gefunden, sich aber meist auf die Untersuchung des Strömungsverhaltens unter Berücksichtigung von Impuls-, Energie-, und Stoffaustausch zwischen den Phasen beschränkt. Die oben genannten Teilchenwechselwirkungen wurden dabei oft gar nicht oder nur in sehr vereinfachter Form berücksichtigt.

Zur vollständigen Beschreibung des Zustandes der dispersen Phase in einem mehrphasigen Stoffsystem wird jedoch auch die für den betrachteten Prozess relevante Eigenschaftenverteilung der Partikel in der dispersen Phase benötigt, häufig insbesondere deren Größenverteilung.

Um Veränderungen in der Eigenschaftsverteilung disperser Teilchen detailliert zu erfassen, steht das Werkzeug der Populationstheorie zu Verfügung. Die aus diesem Modellierungsansatz resultierenden Populationsbilanzen beschreiben die Veränderung der Anzahl von Partikeln mit bestimmten Eigenschaften als Funktion der vorliegenden Prozessbedingungen. Theoretische Grundlagen zur Populationstheorie wurden bereits in der 60-er Jahren erarbeitet [1-4]. Eine Anwendung finden Populationsgleichungen bisher von allen im Bereich der Kristallisation [5], zur Beschreibung der Kristallbildung und -zerstörung sowie des Kristallwachstums.

2. Problemstellung

Aus der Vielzahl verfahrenstechnischer Anwendungen, welche mit Hilfe der Populationstheorie beschreiben werden können, stellen Flockungsprozesse ein gutes Beispiel dar. Der Effekt der Flockung wurde im Jahr 1954 von Drexler entdeckt, der die (in diesem Fall unerwünschte) Agglomeration von Farbpigmenten unter Zugabe von Holzether bzw. Carboxymethylcellulose beobachten konnte. Kurz darauf wurden die Flockungsprozesse erstmals großtechnisch im Kohlebergbau zur Reinigung von Waschwässern angewandt. Erst 1966 begann die Einführung von Flockungsmitteln in kommunalen Kläranlagen [6] zur Verbesserung der Abwasserreinigung. Dieser Bereich stellt heute die wichtigste Anwendung der Flockung dar.

Bei der Vermischung von Flockungsmitteln mit einer Suspension erfolgt die Agglomeration der suspendierten Partikel zu größeren Flocken. Dadurch wird die Abtrennung des

Feststoffes wesentlich erleichtert, da bei kleinen Partikeln die Sedimentationsgeschwindigkeit im Erdschwere- oder einem ausgeprägten Zentrifugalfeld quadratisch vom Partikeldurchmesser abhängt. Weiterhin führt die gezielte Zugabe verschiedener Flockungsmittel zu einer Schlammkonditionierung, d.h. zu besseren Filtrations- und Entwässerungseigenschaften des entstehenden Klärschlammes [7]. Daneben tragen Flockungsprozesse zur Entlastung der biologischen Reinigungsstufe bei [8].

Außerhalb von Kläranlagen finden Flockungsprozesse heutzutage Anwendung in der Eisenerz-, Erdöl- und Farbstoffgewinnung [9].

Die Flockung selbst erfolgt in einer Vielzahl von Apparaten wie Rührkessel- und Rohrreaktoren, Eindicker, Zentrifugen, Filterpressen, Kiesfiltern... [10], wobei die Prozessführung meist empirisch verläuft. Der zu reinigenden Suspension wird „genügend“ Flockungsmittel zugegeben, um die Bildung gut abscheidbarer Feststoffflocken zu ermöglichen. Daher ist ein detailliertes Berechnungsmodell für Flockungsvorgänge vor allem aus zwei Gründen dringend notwendig:

- Flockungsmittel sind sehr teuer, so dass eine Prozessoptimierung ein erhebliches wirtschaftliches Einsparpotential verspricht,
- Flockungsmittel sind selbst umweltbelastend, da zu hoch dosierte Flockungskemikalien im Abwasser häufig nur sehr schwer abgebaut werden können.

Auf der Basis eines populationsdynamischen Modells lässt sich die aus einem Flockungsprozess resultierende Partikelgrößenverteilung bei einer gegebenen Apparategeometrie und bekannten Prozessbedingungen vorhersagen. Gewünscht sind möglichst große und stabile Feststoffagglomerate, welche sich aus der Flüssigphase abscheiden und nachfolgend entwässern lassen.

3. Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit

Während die bisherigen Untersuchungen zu Flockungsprozessen hauptsächlich auf experimentellen Arbeiten basieren, wo in den meisten Fällen der Einfluss der Hydrodynamik auf die Partikelwechselwirkungen gar nicht oder in sehr vereinfachter Form berücksichtigt wurde.

Demzufolge sind ein wirtschaftlich und umwelttechnisch relevanter Sicht alle drei bei der Partikelbewegung auftretenden Einflüsse, d.h. Teilchenagglomeration, Bruch und Erosion, in expliziter Form zu berücksichtigen. Dies bedeutet, dass für Flockungsprozesse neben der gezielten Flockenbildung auch die Flockenzerstörung einbezogen werden muss.

4. Grundlagen der Flockung

Die zwischen suspendierten Partikeln vorliegenden Wechselwirkungskräfte bestimmen den Ablauf von Flockungsvorgängen. Eine Flockenbildung kann nur durch die Reduktion von abstoßend wirkenden Kräften zwischen den Partikeln erfolgen.

Die für die Erstellung des Modells notwendigen physikalisch-chemischen Grundlagen werden zusammengestellt und mit Berücksichtigung einiger grundlegender Begriffe einschließlich Definitionen, die für das Verständnis des Rechenmodells beitragen sollen, versehen.

4.1. Begriffe in der Flockungstechnik

Die Agglomeration als Grundoperation in der mechanischen Verfahrenstechnik bezeichnet Prozesse, in welchen feindisperse, feste Partikel zu größeren Teilchenverbänden zusammengelagert werden [11]. Flockungsvorgänge bilden daher eine Untergruppe der Agglomerationsprozesse. Ganz allgemein werden die entstehenden Teilchenverbände als Agglomerate und im vorliegenden Fall als Flocken bezeichnet.

Wie meist in der Literatur üblich [12], wird die Bildung von Flocken bei der Zugabe von Elektrolyten (Salze) in eine Suspension als Koagulation bezeichnet. Die Flockenfestigkeit beruht dabei auf der Wirkung von Van der Waals-Kräften. Wird einer Suspension soviel Salz zugegeben, dass dessen Löslichkeitsgrenze überschritten wird, dann entstehen Fällungsprodukte, welche selbst suspendierte Feststoffpartikel einschließen oder an welchen Feststoffpartikel adsorbieren. Dieser Vorgang wird Fällungsflockung genannt [13].

Erfolgt die Flockenbildung durch Zugabe von Polyelektrolyten, d.h. von mehrfach geladenen, hochmolekularen Polymeren, so spricht man von Flockulation. Bei Flockulationsprozessen kann die gegenseitige [14] Partikelhaftung mit Hilfe des Brückenbildungsmodells oder des Ladungs mosaikmodells beschrieben werden [15]. Die Polymermoleküle wirken dabei als eine Art molekularer Klebstoff.

Die im vorliegenden Forschungsvorhaben beinhalteten Betrachtungen beschränken sich auf reine Koagulationsprozesse ohne Fällungseffekte.

Erfolgt der Zusammenstoß zweier Partikel durch ihre Relativgeschwindigkeit aufgrund ihrer Brownschen Molekularbewegung, dann spricht man von perikinetischer Flockung. Strömungsinduzierte Partikelkollisionen durch unterschiedliche Teilchengeschwindigkeiten in einem Strömungsfeld führen zu einer orthokinetischen Flockenbildung. Der Einfluss der Perikinetik kann bei Teilchen über 1 μm Abmessung bei gleichzeitiger orthokinetischer Koagulation vernachlässigt werden [16].

4.2. Einzelpartikel in wässrigen Medien

Ein in Wasser suspendiertes Partikel weist in der Regel eine positive oder negative Ladung an seiner Oberfläche auf, die aus Gitterbaufehlern, adsorbierten Ionen, chemischen Oberflächenreaktionen usw. resultiert. Die meisten in Wasser bei $pH \cong 7$ suspendierten Partikel sind negativ geladen [17]. Jedes geladene Partikel ist von einem elektrischen Potenzialfeld umgeben, welches durch das so genannte Potenzialmodell nach Bild 1 charakterisiert wird [18].

Direkt an der Oberfläche liegt das hier als negativ angenommene Potenzial ψ_0 vor. Ionen mit gleicher Ladung (sog. Coionen) und Wassermoleküle sind an der Oberfläche adsorbiert, sie bilden die innere Helmholtz-Schicht (Bereich 0 bis a) mit dem Nernst-Potenzial.

Die Anlagerung von Coionen erfolgt nur dann, wenn deren Adsorptionenthalpie an der Partikeloberfläche höher ist als das Abstoßungspotenzial.

Daran schließt die mono- bis bimolekulare äußere Helmholtz-Schicht (Bereich a bis b) mit hydratisierten Gegenanionen an. Die innere und äußere Helmholtz-Schicht bilden zusammen die Stern-Schicht mit dem Stern-Potenzial. Außerhalb der Stern-Schicht befindet sich die diffuse Doppelschicht (Bereich b bis d) mit unregelmäßig angeordneten, hydratisierten

Kationen und Ionen. Innerhalb dieser Doppelschicht liegt die Scherfläche c , die dadurch charakterisiert ist, dass bei einer Bewegung des Partikels alle Wassermoleküle und Ionen zwischen der Partikeloberfläche und der Scherfläche (Bereich 0 bis c) mitgeschleppt werden. An der Scherfläche herrscht das Zeta-Potenzial. Über die Bestimmung der Bewegungsgeschwindigkeit eines Partikels mit dem anhaftenden Gleichstromfeld lässt sich das Zeta-Potenzial messen. Am äußeren Ende der diffusen Doppelschicht (Bereich d) ist das Oberflächenpotential ψ_0 des Partikels auf den Anteil ψ_0/e ($e = 2,718\dots$) abgefallen [19].

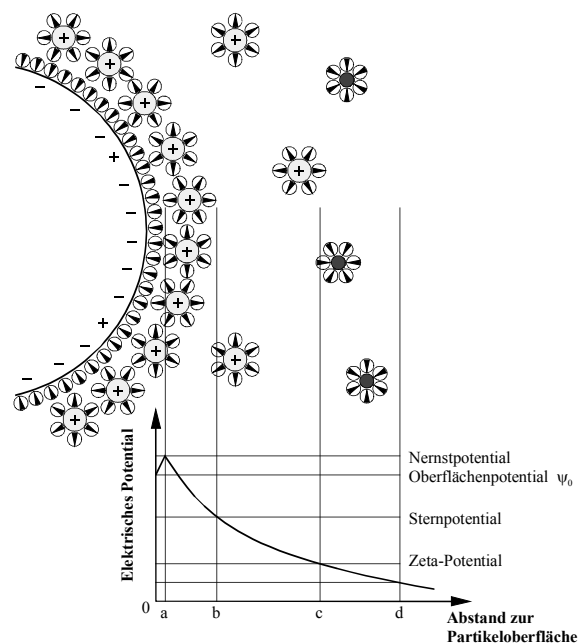


Bild 1. Ionenanordnung und Potenzialfeld um eine suspendierte Partikel mit negativer Oberflächenladung. Anionen sind mit $-$, Kationen mit $+$ gekennzeichnet und von (polaren) Wassermolekülen umgeben [19]

Fig. 1. Pattern of organized system of ions and potential field, surrounding the surface negatively loaded up of particulates of suspension. Anions marked with symbol $-$, cations with symbol $+$; are in a volume of polar molecules of the liquid phase (waters) [19]

4.3. Partikelwechselwirkungen

Viele verfahrenstechnische Grundoperationen werden in mehrphasigen, dispersen Stoffsystemen durchgeführt. Die disperse Phase wird dabei von Feststoffen, Tropfen oder Blasen gebildet, die allgemein als Teilchen oder Partikel bezeichnet werden. Für den

Ablauf dieser Prozesse spielen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der dispersen Phase eine wesentliche Rolle.

Die Partikel–Partikel–Wechselwirkungen beschränken sich dabei nicht nur auf das Verhalten der Partikel in der Strömung. Vielmehr sind auch Wechselwirkungen durch Agglomeration-, Partikelbruch- und Erosionsvorgänge von Relevanz, die in einer Veränderung der Partikeleigenschaften resultieren.

4.3.1. Elektrostatische kräfte

Die zuvor beschriebenen Ladungsverhältnisse um suspendierte Partikel resultieren in elektrostatischen Kräften, die eine Abstoßung zwischen zwei gleich geladenen Partikeln zur Folge haben. Reichweite beruht die Wirkung von Koagulationsmitteln [13]. Je nach Wirkungsweise des Koagulationsmittels wird entweder die Doppelschicht komprimiert, oder es werden Gegenionen direkt an der Partikeloberfläche adsorbiert. Solange die abstoßenden Kräfte zwischen zwei kollidierenden Partikeln so hoch sind, dass sie kein dauerhaftes Agglomerat miteinander bilden, spricht man von einem stabilen System. Sind die abstoßenden Kräfte genügend klein, so dass beim Zusammenstoß von zwei suspendierten Partikeln die Anziehungskräfte überwiegen und ein bleibendes Agglomerat entsteht, dann ist die Suspension entstabilisiert.

4.3.2. Van der Waals-Kräfte

Die Ursache für das Auftreten von Van der Waals-Kräften ist die Anziehung zwischen entgegengesetzt polarisierten elektrischen Ladungen, die aus permanenten oder induzierten Dipolen bei zwei benachbarten Atomen oder Molekülen resultieren [15, 20]. Im Gegensatz zu den elektrostatischen Kräften lassen sich die Van der Waals-Kräfte durch Flockungsmittel nicht beeinflussen.

4.3.3. Wechselwirkungspotenzial

Das für Flockungsvorgänge entscheidende resultierende Wechselwirkungspotenzial V_{ww}^{12} zwischen zwei Partikeln wird als Differenz des elektrischen Potentials V_{el}^{12} und des Van der Waals-Potential V_{rdw}^{12} berechnet

$$V_{ww}^{12} = V_{el}^{12} - V_{rdw}^{12} \quad (1)$$

und in Diagrammen als Funktion der Partikelabstandes dargestellt.

Bild 2 zeigt einen prinzipiellen Potenzialverlauf für die Van der Waals-Kraft und zwei Kurven bei unterschiedlicher elektrostatischer Abstoßung (obere Kurve 1 und 2). Die mit 2 gekennzeichneten Kurven entsprechen dabei einem im Vergleich zu den Kurven 1 teilweise entstabilisierten System.

Die hieraus resultieren Potenzialkurven V_{ww}^{12} (untere Kurven 1 und 2) weisen ein Potenzialmaximum auf. Zwei sich annähernde Partikel müssen diesen abstoßend wirkenden Potenzialberg überwinden damit sich ein dauerhaftes Agglomerat bilden kann.

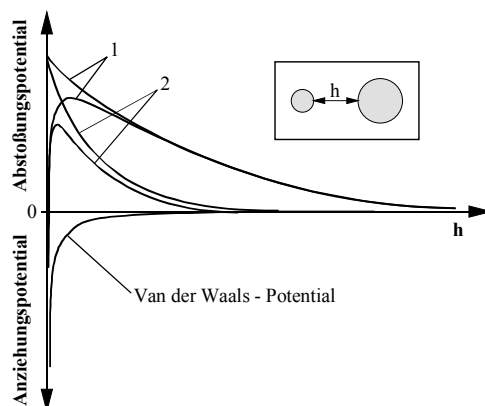


Bild 2. Wechselwirkungspotentiale zwischen zwei suspendierten Feststoffpartikeln unter dem Einfluss der Van der Waals Anziehung und elektrostatischer Abstößung als Funktion des lichten Partikelabstandes h . Die Kurven 1 gelten für ein stabiles, die Kurve 2 für ein teilweise entstabilisiertes System [15]

Fig. 2. Changes in the mutual influence potential between two particles of the solid body hung in liquid, resulting from the attracting influence of powers Van der Waals and pushing electrostatic forces back as the function of the distance between them [15]

4.4. Modelle zur Flockung – Stand des Wissens

Eine erste theoretische Beschreibung agglomerierender Feststoffpartikel in Suspensionen unter der Wirkung Brownscher Diffusion und eines laminaren Strömungsfeldes gelang Smoluchowski in Jahr 1917 [21]. Seine Arbeit ist heute noch Grundlage vieler kinetischer Modelle zur Flockung [22]. Sie wurde kurz nach ihrer Veröffentlichung durch Experimente für eine Reihe von Anwendungsbereichen bestätigt [23]. Nachfolgende Untersuchungen beschränkten sich häufig ebenfalls auf reine Agglomerationsvorgänge entweder bei Braunschauer Diffusion [24] oder in laminaren und turbulenten Strömungen [25]. Diese Betrachtungsweise resultiert theoretisch in einer einzigen Flocke am Ende des Prozesses.

Besonders die Bestimmung der Stoßhäufigkeit bei binären Partikelkollisionen war Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Die Untersuchungen wurden auf der Basis komplexer Bewegungsgleichungen zweier sich annähernder Partikel in einer laminaren Strömung, teilweise unter Einwirkung elektrostatischer Abstößung und anziehender Van der Waals-Kräfte [26, 27] sowie unter Berücksichtigung anderer Kraftfelder [28, 29] und schiefer Partikelstöße durchgeführt. Auch für turbulente Strömungen existieren Modelle zur Berechnung der Stoßfrequenz, meist unter Berücksichtigung der einzelnen Bereiche des turbulenten Energiespektrums [30]. Auf dieser Basis wird bei Arbeit [31] auch ein populationsdynamischer Ansatz vorgestellt, der jedoch nur die Agglomeration beinhaltet.

Bei den meisten Untersuchungen wird von einer vollständig entstabilisierten Suspension ausgegangen. Nur in wenigen Arbeiten [32, 33] wird ein Stabilitätsfaktor eingeführt, der das Verhältnis der Gesamtanzahl der Partikelstöße zur Anzahl der tatsächlich

„erfolgreichen“ Stöße, die zur Agglomeratbildung führen, bezeichnet. Dieser Faktor spielt insbesondere dann eine Rolle, wenn die Einmischung des Flockungsmittels in die Suspension und die Flockung selbst simultan ablaufen. Andere Modelle beschränken sich entweder auf die Formulierung einfacher Bruch- und Erosionskinetik [34] teilweise auf der Basis chemischer Reaktionskinetik erster Ordnung [35] ohne Berücksichtigung des vorliegenden Strömungsfeldes und der verschiedenen Eigenschaften unterschiedlich großer Partikel. Insbesondere stellt der Flockenbruch bei Flockungsvorgängen durch Koagulation einen reversiblen Vorgang dar, während bei der Polymerflockung irreversibel abläuft [35]. Ein vollständiges Populationsmodell zur Beschreibung von Flockungsprozessen findet sich bei [36], wobei nur sehr globale Bruch- und Erosionskinetiken verwendet wurden und ein Stabilitätsfaktor sowie der detaillierte Einfluss des Strömungsfelds im Flockungsreaktor nicht explizit berücksichtigt wurden. Auch die Bilanzierung der Gesamtpartikelanzahl in einem flockenden System war Gegenstand von Veröffentlichungen [33, 37].

Zur Beschreibung des Energieeintrags in einem Flockungsreaktor, beispielsweise durch ein Rührwerk, wird meist das von Camp und Stein [38] eingeführte G-Konzept verwendet, wobei G den mittleren Geschwindigkeitsgradienten der Strömung im Flockungsreaktor bezeichnet. Dieser lässt sich direkt durch den Leistungseintrag definieren [39, 40].

Eine Auslegung von Flockungsreaktoren erfolgte bisher mit Hilfe dieser integralen energetischen Betrachtung ohne Berücksichtigung der lokalen Strömungsverhältnisse im Reaktor [41]. Ives [42] beschreibt die Flockungskinetik für diverse Flockungsreaktoren und definiert hierzu verschiedene Apparaten angepasste mittlere Geschwindigkeitsgradienten. Wiesner [29] betrachtet ebenfalls das Flockenwachstum in einem Rührkesselreaktor und gibt eine Beziehung für die Koagulationsrate durch molekulare Diffusion, durch die Relativbewegung der Partikel in einer Scherströmung sowie durch unterschiedliche Partikelsinkgeschwindigkeiten im Schwerfeld an.

Bei den Flockeneigenschaften wurde von allem die Abhängigkeit der Porosität von der Flockengröße untersucht [18, 43, 44]. Auf der Basis von Zufallsbewegungen von Einzelpartikel werden Flockenstrukturen berechnet, aus der sich die Porosität bestimmen lässt [29, 45]. Häufig werden poröse Flocken mit Hilfe von Fraktalen beschrieben, wobei die Fraktale Dimension meist aus Messungen bestimmt wird [44, 46-49].

Literaturverzeichnis

- [1] Hulburt H. M., Katz S.: Chem. Eng. Sci., **10**, 1964, 555-574.
- [2] Hulburt H. M., Akiyama T.: Ind. Chem. Eng. Fund., **8**, 1969, 319-324.
- [3] Ramkrishna D.: The Status of Population Balances. Reviews in Chemical Engineering, **3**, 1985, 49-85.
- [4] Radolph A. D., Larson M. A.: *Theory of Particulate Processes. 2. Auflage*, Academic Press Inc., San Diego 1988.
- [5] Farrell R. J., Tsai Y.: AICHE Journal **40**, 1994, 585-593.
- [6] Burkert H., Horacek M.: Chem. Ing. Techn., **58**, 1986, 279-286.
- [7] Pesch K. H.: Aufbereitungs-Technik, **32**, 1991, 344-351.
- [8] Bühl R., Sacherl A., Petzi S.: *Fällungs- und Flockungsmittel zur Leistungssteigerung von Kläranlagen*, WLB IFAT-Report 1996.
- [9] Scordialo A.: Maschinenmarkt, **96**, 1990, 26-29.

- [10] Reuter J. M.: Aufbeatas-Technik, **28**, 1991, 148-155.
- [11] Stieß M.: *Mechanische Verfahrenstechnik 2.1. Auflage*, Springer-Verlag, Berlin 1994.
- [12] Smith D. K. W., Kitchener J. A.: Chem. Eng. Sci., **33**, 1978, 1631-1636.
- [13] Hahn H. H.: Wassertechnologie. Fällung, Flockung, Separation, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1987.
- [14] Kleine V.: Der Einfluss der Flockenbildungsbeanspruchung auf die Fertigkeit und des Sedimentationsverhalten von Flocken bei der Zentrifugalabscheidung, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1992.
- [15] Roth J. E.: Chem. Ing. Techn., **63**, 1991, 104-115.
- [16] Han M., Lawler D. F.: Journal of the American Water Wales Association, 1992, 79-91.
- [17] Döll B.: Die Kompensation der Oberflächenladung kolloidaler Silika-Suspensionen durch die Adsorption kationischer Polymere in turbulent durchströmten Rohrreaktor, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1985.
- [18] Pusch W.: *Agglomeration mit polymeren Flockungsmitteln*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1982.
- [19] Pusch W.: Maschinenmarkt, **90**, 1984, 1426-1428.
- [20] Tipler P. A.: *Physik. 1. Auflage*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1994.
- [21] von Smoluchowski M.: Zeitschrift für Physikalische Chemie, **82**, 1917, 129-169.
- [22] Fair G. M., Gemmel R. S.: Journal of Colloid Science, **19**, 1964, 360-372.
- [23] Wiegner G., Tuorika P.: Kolloid – Zeitschrift, **38**, 1928, 3-22.
- [24] Lichtenfeld H.: Colloid and Surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects, **104**, 1995, 313-320.
- [25] Lichtenfeld H.: Colloid and Surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects, **104**, 1995, 321-325.
- [26] Tsouris C., Yiacoumi S.: Separation Science and Technology, **22**, 1997, 599-616.
- [27] Arp P. A., Mason S. G.: Canadian Journal of Chemistry, **54**, 1976, 3769-3774.
- [28] Adler P. M.: Journal of Colloid and Interface Science, **83**, 1981, 106-115.
- [29] Wiesner M. R.: Water Research, **26**, 1992, 379-387.
- [30] Williams J. J. E., Crane R. I.: Int. J. of Multiphase Flow, **9**, 1984, 421-436.
- [31] Delichatsios M. A., Probstein R. F.: Journal of Colloid and Interface Science, **51**, 1975, 394-405.
- [32] Fuchs N.: Zeitung für Physik, **89**, 1934, 736.
- [33] Honig E. P., Roeberson G. J., Wiersema P. H.: Journal of Colloid and Interface Science, **36**, 1971, 97-109.
- [34] Couti R., Nienow A. W.: Chem. Eng. Sci., **35**, 1980, 543-547.
- [35] Henzler H. J., Luecke R. H.: Chem.-Ing. Techn., **62**, 1990, 1546-1561.
- [36] Lu C. F., Spielman L. A.: Journal of Colloid and Interface Science, **103**, 1985, 95-105.
- [37] Ayesa E., Margeli M. T., Flores J., Garcia-Heras J. L.: Chem. Eng. Sci., **46**, 1991, 39-48.

- [38] Camp T. R., Stein P. C.: Journal of the Boston Society of Civil Engineers, **30**, 1943, 219-237.
- [39] Grohmann A.: Zeitschrift für Wasser und Abwasser Forschung, **14**, 1981, 194-209.
- [40] Kluk R., Hahn H. H.: Wasser, **43**, 1974, 215-235.
- [41] Hudson H. G., Wolfner J. P.: Journal of the American Water Wales Association, 1967, 1257-1267.
- [42] Wes K. J.: Coagulation and Flocculation. Part II. Orthokinetic Flocculation in Svarowsky L.: Solid – Liquid Separation, 2 ed., Butterworths, London 1981.
- [43] Koglin B.: Chem.-Ing.-Techn., **56**, 1984, 111-117.
- [44] Goodarz-Nia L.: Journal of Colloid and Interface Science, **62**, 1977, 131-141.
- [45] Sutherland D. N., Goodarz-Nia L.: Chem. Eng. Sci., **26**, 1971, 2071-2085.
- [46] Jullien R.: Croatica Chemica Acta, **65**, 1992, 215-235.
- [47] Meakin P.: Advances in Colloid and Interface Science, **28**, 1988, 249-331.
- [48] Jiang Q., Logan B. E.: Environmental Science and Technology, **25**, 1991, 2031-2098.
- [49] Chov C. C. K., Lee C.: Particles and Particulate System Charakterisation, **13**, 1996, 245-248.