

In der Zahlentafel 3 und in der Abbildung 6 (Seite 41) sind die Trommelfestigkeiten und Ilfederzahlen von 3 Versuchsreihen von je 10 Einzelversuchen gegenübergestellt worden. Aus den Werten geht hervor, daß die mit der 5- und 50-kg-Trommel gefundenen Ergebnisse sehr gut übereinstimmen, was inzwischen auch durch weitere Versuche bestätigt wurde.

Zum Schluß sei erwähnt, daß nicht daran gedacht worden ist, bei der Prüfung von Hochtemperaturkoks die 50-kg-Trommel durch die 5-kg-Trommel zu er-

setzen. Infolge des größeren Einsatzgewichtes wird die 50-kg-Trommel stets exaktere Werte liefern. Die 5-kg-Trommel soll lediglich für den Betrieb eine wertvolle Ergänzung sein und dort eingesetzt werden, wo es darauf ankommt, mit kleinstem Material- und Kostenaufwand laufend Prüfungsergebnisse zu bekommen, die z. B. über den Einfluß von Schwankungen in der physikalischen Koksbeschaffenheit auf den Betrieb von Generatoren, Hochöfen usw. möglichst unmittelbar unterrichten.

#### Zusammenfassung.

Um den Schweißkoks in einer Körnung von 40 bis 90 mm, der in Wassergasgeneratoren vergast wird, laufend auf seine physikalische Beschaffenheit untersuchen zu können, wurde eine 5-kg-Trommel entwickelt. Die Verhältnisse bei der Prüfung wurden so gestaltet, daß die mit der 5-kg-Trommel ermittelte Koksfestigkeit und Ilfederzahl eine genügend genaue Übereinstimmung mit den in der Syndikatstrommel gefundenen Werten ergeben.

Da der Material- und Kostenaufwand bei der 5-kg-Trommel gegenüber der 50-kg-Trommel wesentlich

geringer ist, wurden die Versuche auch auf die Prüfung von Hochtemperaturkoks ausgedehnt. Auch in diesem Falle wurde eine sehr gute Übereinstimmung erzielt.

Die 5-kg-Trommel ist nicht als Ersatz für die 50-kg-Trommel gedacht, da die 50-kg-Trommel infolge ihres größeren Einsatzes exaktere Werte liefern wird. Die 5-kg-Trommel soll vielmehr dort eingesetzt werden, wo es sich um laufende Prüfungen handelt, die bei der Anwendung der 50-kg-Trommel infolge des zu großen Aufwandes nicht durchgeführt werden können.

## Viskosimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Mischbarkeit von Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere von Heizölen

Von W. Demann und H. R. Asbach.

Die Frage, ob verschiedene Kohlenwasserstoffgemische in allen Mischungsverhältnissen oder nur innerhalb eines bestimmten Bereiches miteinander mischbar sind, wird letzten Endes durch das Fehlen bzw. Auftreten von Ausflockungen, wie Hartasphalt und freiem Kohlenstoff, entschieden. Demgemäß muß sich eine Prüfung der Mischbarkeit zunächst auf einen sicheren qualitativen oder auch quantitativen Nachweis von Ausflockungen erstrecken, die unmittelbar nach erfolgter Mischung gebildet werden. Außerdem ist es erforderlich, zumal bei höher siedenden Kohlenwasserstoffölen bzw. Ölmischungen, festzustellen, ob und gegebenenfalls in welchem Umfang nach längerer Lagerzeit noch eine Ausflockung eintritt, die u. U. sofort nach dem Vermischen nicht erkennbar ist.

Im Gange der bisher an verschiedenen Mischungssystemen angestellten Untersuchungen, über deren Ergebnisse bereits vor einigen Jahren berichtet wurde<sup>1)</sup>, hat sich gezeigt, daß die zum Nachweis von Ausflockungen bisher vorgeschlagenen Bestimmungungsverfahren nicht in allen Fällen einen sicheren Nachweis von bereits gebildeten Ausflockungen ermöglichen. Verschiedene der auch heute noch angewendeten qualitativen und quantitativen Verfahren<sup>2)</sup> gestatten wohl einen sicheren und einwandfreien Nachweis bei niedrig viskosen Ölmischungen. Sie versagen jedoch zum größten Teil, wenn es sich um die Untersuchung von Mischungen höher viskoser, dunkler und undurch-

sichtiger Heizöle handelt. Auch die zur Prüfung und zum Nachweis erst nach längerer Lagerzeit gebildeter Ausflockungen vorgeschlagenen Untersuchungsverfahren<sup>3)</sup>, bei denen die betreffenden Mischungen längere Zeit als Standproben aufbewahrt und dann meist auf Grund visueller Beobachtungen auf das Vorhandensein von Ausfällungen gecheckt wurde, haben vielfach keinen befriedigenden Erfolg erzielen können.

Im Zusammenhang mit planmäßigen Untersuchungen, die seit Jahren innerhalb des Krupp-Konzerns zur Ermittlung der Mischbarkeit von Heizölen durchgeführt wurden, wurde in Ergänzung der bisher bekanntgewordenen Untersuchungsverfahren im Jahre 1939 eine neue Methode entwickelt, die die vorher erwähnten Nachteile vermeiden soll. Sie will nicht für sich in Anspruch nehmen, in allen Fällen die bisher zu diesem Zweck angewandten Analyseverfahren zu ersetzen. Sie sollte vielmehr die Lücke schließen, die die bekannten Verfahren noch offen ließen, und vornehmlich die Erkennung von Ausflockungen in Mischungssystemen mit höher viskosen und undurchsichtigen Mischungskomponenten ermöglichen. An das neue Untersuchungsverfahren mußte von vornherein die Anforderung gestellt werden, daß eine in allen Fällen exakte, d. h. reproduzierbare Ermittlung von bereits eingetretenen oder im praktischen Betrieb erst nach einer gewissen Lagerzeit eintretenden Ausflockung erfolgt.

<sup>1)</sup> Demann: Mischbarkeit von Heizölen. Glückauf 76 (1910) S. 61/68.  
<sup>2)</sup> Marler: Öl u. Kohle 13 (1937) S. 1162.

<sup>3)</sup> DIN DVM E 3794 Öl u. Kohle 14 (1938) S. 761;  
DIN DVM E 3793 Öl u. Kohle 14 (1938) S. 761.

Zahlentafel 1.

Oberflächenspannung bei 20° C in dyn/cm Heizöl A	Oberflächenspannung bei 20° C in dyn/cm des zugefetzten Heizöles	Oberflächenspannung bei 20° C in dyn/cm der Mischung 50:50	Bemerkungen
34.86	30.20	33.50	Ausfällung
34.86	32.14	33.50	keine Ausfällung
34.86	35.11	34.10	keine Ausfällung

Vor Beschreibung des von uns entwickelten Verfahrens und der bei feiner Anwendung erhaltenen Ergebnisse erscheint es angebracht, kurz auf seine Grundlagen einzugehen.

Die Mischbarkeit von Heizölen wird definiert durch das bei und nach dem Vermischen festzufeststellende Fehlen der bereits genannten Ausflockungen. Die bei der Mischung von Heizölen, soweit diese Hartasphalt und freien Kohlenstoff enthalten, unter bestimmten Bedingungen mögliche Ausflockung von Hartasphalt und von freiem Kohlenstoff wird nach Angaben aus dem Schrifttum in der Hauptfache durch den Einfluß von Verbindungen einer geringeren Oberflächenspannung als der der jeweiligen Öle, denen sie zugefetzt werden, ausgelöst<sup>1)</sup>. Hierdurch soll je nach den im einzelnen vorliegenden Verhältnissen eine Störung des vorher stabilen kolloidalen Systems hervorgerufen werden können, die nach den Erkenntnissen der Kolloidchemie letzten Endes auf eine Erhöhung der Grenzflächenpannung zurückzuführen ist. Diese Veränderung der Grenzflächenenergie führt im Endzustande zu einer Koagulation der dispergierten Phase. Wie durch Untersuchungen der Löslichkeit von hochpolymeren Stoffen in verschiedenen Lösungsmitteln durch W. L. H. Moll<sup>2)</sup> nachgewiesen werden konnte, gehen der eigentlichen Koagulation unter Umständen Quellungs-, Solvations- und andere Vorgänge voraus, die sich alle mit unterschiedlicher Geschwindigkeit abspielen können. Erst nachdem diese Zwischenzustände durchlaufen sind, setzt die Ausflockung ein.

Abgesehen von der exakten und reproduzierbaren Feststellung von bereits unmittelbar nach der Mischung erfolgten Ausfällungen sollte daher besonders für solche Fälle, bei denen erst in geraumer Zeit nach der Mischung eine Ausflockung eintritt, versucht werden, als Ersatz der schwierig durchzuführenden Lagerveruche auch die der Ausflockung vorangehenden Zustände reproduzierbar nachzuweisen. Dabei war es uns von vornherein klar, daß eine solche Messung — aus noch später zu erörternden Gründen — nur qualitativer Natur sein konnte. Bei näherer Betrachtung liegt jedoch in dieser Tatsache keine Einschränkung der Auswertungsmöglichkeit eines Meßverfahrens begründet, da, zumal bei höher viskosen Mischungen von Kohlenwasserstoffölen, im Falle einsetzender Koagulation meist nicht mehr von einer mehr oder weniger klaren Trennung einer festen und flüssigen Phase, d. h. der Möglichkeit, eine quantitative Bestimmung genau durchzuführen, gesprochen werden kann.

Da bekanntlich die meisten Heizöle kolloidale Systeme sind, lag es auf der Hand, die bei der Mischung verschiedener Öle miteinander unter gegebenen Um-

ständen eintretende Ausflockung und die dadurch im Endzustand bedingte Inhomogenisierung mit Verfahren festzustellen, die hierauf besonders ansprechen. Da es sich ferner bei der eintretenden Ausflockung größtenteils um physikalische Vorgänge handelt, versprach die Anwendung eines physikalischen Meßverfahrens von vornherein hier am ehesten Aussicht auf Erfolg.

Neuere Untersuchungen aus bisher unveröffentlichten gemeinsam mit Herrn Dr. Porfeh durchgeführten Arbeiten<sup>3)</sup> haben gezeigt, daß eine Koagulation nicht allein durch eine Erniedrigung der Oberflächenpannung erklärt werden kann. Es wurde vielmehr gefunden, daß in Mischungen von Kohlenwasserstoffölen, bei denen eine Komponente die Oberflächenpannung des Gemisches unter die Oberflächenpannung der anderen Mischungs-komponente senkt, teils keine, teils starke Ausflockungen hervorgerufen werden. Der genaue Nachweis hierfür konnte, wie Zahlentafel 1 zeigt, dadurch erbracht werden, daß einem hartasphalthaltigen Heizöl im gleichen Mischungsverhältnis jeweils verschiedene Öle mit unterschiedlichen Oberflächenpannungen zugegeben wurden. In jedem Falle tritt eine Erniedrigung der Oberflächenpannung des Gemisches unter die Oberflächenpannung der einen Komponente ein. Alle zugegebenen Öle müßten im umfassenderen Sinne als kapillaraktiv bezeichnet werden. In einem Falle erfolgte Hartasphaltausfällung, in den beiden anderen aufgeführten Fällen nicht.

Die aus diesen bisher unveröffentlichten Arbeiten sich ergebenden Erkenntnisse lassen darauf schließen, daß neben der Oberflächenpannung die chemische Natur und die Dielektrizitätskonstanten der an einer Mischung beteiligten Öle eine beachtliche Rolle bei der etwa eintretenden Koagulation spielen. Hierbei läßt besonders die Änderung der Dielektrizitätskonstante der Mischung gegenüber der der Komponenten, wenn auch keine völlige, so doch eine wesentlich weniger durchbrochene Gesetzmäßigkeit erkennen, als dies bei der Oberflächenpannung der Fall ist. Trotzdem ist es bisher noch nicht gelungen, die Änderung dieser physikalischen Größen in eine klare Beziehung zu einer bereits eingetretenen oder in meßbarer Zeit eintretenden Ausflockung einer Ölmischung zu bringen.

Es ist nun aus dem Schrifttum bekannt, daß die Viskosität besonders unter Kolloiden eine sehr empfindliche Größe ist, die sich schon bei geringfügiger Änderung der Systembedingungen, insbesondere der Struktur, meßbar verändert<sup>4)</sup>. Es war daher zu vermuten, daß von allen Meßverfahren ein geeignetes viskosimetrisches Verfahren am ehesten die Möglichkeit

<sup>1)</sup> Vergleiche auch H. Porfeh: Technische Mitteilungen Krupp, Forschungsberichte (Steinkohle 11) 6 (1943) S. 57.

<sup>2)</sup> W. L. H. Moll: Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1912, S. 181; W. L. H. Moll: Kolloid-Z. 12 (1913) S. 213/22.

<sup>3)</sup> F. J. Nellensteyn: Chem. Weekbl. 36 (1939) S. 362/66.  
<sup>4)</sup> W. L. H. Moll: Kolloid-Beil. 49 (1939) S. 1/79.

56A

für eine genaue Verfolgung der Zustandsänderungen kolloidaler Systeme bieten würde, wie sie bei Heißöl-mischungen schon vor Beginn der Ausflockung, d. h. Inhomogenisierung, wahrscheinlich sind. Von allen bisher in der Praxis erwähnten Zähigkeitsmessern erwies sich nach eingehenden Vorversuchen mit verschiedenen marktgängigen Geräten das von F. Höppler<sup>2)</sup> entwickelte Gerät hierfür am besten geeignet. Es beruht auf dem Grundfatz des Kugelfalles in einem geneigten Rohr. Aus der Laufzeit der Kugel läßt sich durch die Eichfaktoren die dynamische und kinematische Viskosität der zu untersuchenden Flüssigkeit bestimmen. Bisher ist es noch nicht gelungen, zu einer genauen mathematischen Ableitung der im Höppler-Viskosimeter stattfindenden Vorgänge zu gelangen. Zum besseren Verständnis des Nachfolgenden soll nun hier der Versuch unternommen werden, unter Anwendung bewußter Vereinfachungen eine Ableitung für die Zähigkeitsmessung nach dem Kugelfallverfahren zu geben, die trotz der oben gemachten Einschränkungen ausreicht, wenigstens die sich bei diesem Meßverfahren abspielenden Vorgänge inngemäß mathematisch verständlich zu machen.

In den nachstehenden Formeln bedeuten:

- m = Maße der Meßkugel.
- s = spezifisches Gewicht der Meßkugel.
- $\rho$  = spezifisches Gewicht der Flüssigkeit.
- r = Halbmesser der Meßkugel.
- g = Erdbeschleunigung.
- v = Geschwindigkeit der Meßkugel.
- a = Meßweg.
- $\alpha$  = Neigungswinkel des Fallrohres.
- $\mu$  = dynamische Viskosität.
- t = Laufzeit der Kugel.

Beim Eingeben der Kugel in das Rohr wirkt auf sie die Kraft

$$(1) \quad K_1 = m \cdot g \cdot \sin \alpha.$$

Dieser Kraft ist der Auftrieb, den die Kugel im Medium erfährt, entgegengerichtet, so daß die an der Meßkugel tatsächlich angreifende Kraft sich zu

$$(2) \quad K = \frac{4}{3} r^3 \pi (s - \rho) \cdot g \cdot \sin \alpha$$

berechnet.

Da sich die Meßkugel in einem viskosen Medium bewegt, ist die aus der Stokeschen Formel sich ergebende Widerstandskraft  $K_w$

$$(3) \quad K_w = 6 \mu \cdot v \cdot r \cdot v$$

zu berücksichtigen. Es ergibt sich somit

$$(4) \quad \frac{4}{3} r^3 \pi (s - \rho) \cdot g \cdot \sin \alpha = 6 \mu \cdot r \cdot v \cdot v$$

und daraus

$$(5) \quad \mu = \frac{2 r^2 (s - \rho) \cdot g \cdot \sin \alpha}{9 v}$$

Im Höppler-Viskosimeter wird nun die Sinkgeschwindigkeit der Kugel zwischen eingeritzten Marken, d. h. also der von der Kugel zurückgelegte Weg a in der Zeiteinheit t, bestimmt. Da die Kugel sich in der Meßstrecke mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegt, ergibt sich für v der Ausdruck  $v = a/t$ . Setzt man diesen Ausdruck für v in die Gleichung (5) ein, so erhält man

$$(6) \quad \mu = \frac{2 r^2 g \sin \alpha}{9 a} \cdot (s - \rho) \cdot t.$$

Der erste Quotient besteht nur aus Konstanten, nämlich dem Kugelhalbmesser r, der Erdbeschleunigung g, dem Sinus des Neigungswinkels und dem Sinkweg a. Der letztere wird durch eingeritzte Marken auf dem Meßrohr ebenfalls zur Apparatekonstante.

Setzt man für den Ausdruck  $\frac{2 r^2 g \cdot \sin \alpha}{9 a}$  den konstanten

Wert A, so ergibt sich die Gleichung:

$$(7) \quad \mu = A (s - \rho) \cdot t.$$

Der Ausdruck zeigt, daß die Sinkzeit der Kugel direkt proportional der dynamischen Zähigkeit ist, multipliziert mit der Apparatekonstante A und der Auftriebskorrektur  $(s - \rho)$ . Eine Dimensionsbetrachtung der obigen Gleichung führt zum richtigen Dimensionenswert für die dynamische Viskosität:  $(g \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec.}^{-1})$ .

Die dem Höppler-Viskosimeter beigegebenen Meßkugeln überschneiden sich in der Aufeinanderfolge in ihren Meßbereichen. Bei Untersuchung eines homogenen Systems werden unter Anwendung zweier in ihrem Meßbereich sich überschneidender Kugeln innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende dynamische Viskositäten erhalten. Voraussetzung bei dieser Messung ist jedoch, daß die Gleitzeit der jeweils angewendeten Kugeln nicht unter 30 Sekunden liegt, da sonst das der Messung zugrunde liegende Stokesche Gesetz seine Gültigkeit verliert (Übergang von laminarer zur turbulenten Strömung). Eine derartige Messung mit zwei sich im Meßbereich überschneidenden Kugeln bezeichnen wir mit „Kugelschnitt“. Dieser Ausdruck wird der Kürze halber im nachfolgenden Text angewandt werden.

Anders liegen jedoch die Verhältnisse bei Anwendung des Kugelschnittes im inhomogenen System innerhalb eines Bereiches, der es grundsätzlich gestattet, von einer Zähigkeitsmessung überhaupt noch zu sprechen. In einem solchen System ergibt die Messung mit zwei aufeinanderfolgenden Kugeln unterschiedlicher Gleitzeit, d. h. Kugeln mit verschiedenem Durchmesser, nicht mehr übereinstimmende, sondern verschiedene Zähigkeitswerte.

Ein Schnitt durch Fallrohr und Kugel des Höppler-Viskosimeters zeigt, daß die zu messende Flüssigkeit durch einen sichelförmigen Ringspalt an der Kugel vorbeiströmt. Die Größe dieses Ringspaltes ist abhängig vom Verhältnis des Rohrdurchmessers zum Kugeldurchmesser, und zwar besteht umgekehrte Proportionalität, d. h. je größer der Kugeldurchmesser, desto kleiner der sichelförmige Ringspalt. Ist die durch diesen Spalt hindurchtretende Flüssigkeit homogen, so werden sich bei der Laufzeiten zweier Meßkugeln Werte ergeben, die, gemäß der Eichung des Gerätes, beim Einsatz in die Gleichung (7) in der Fehlergrenze gleiche Zähigkeiten liefern. Ist dagegen das durch den Ringspalt hindurchströmende Medium inhomogen, so werden sich diese Inhomogenitäten beim kleineren Ringspalt, d. h. also für die größere Kugel, stärker bemerkbar machen als beim größeren Ringspalt. Es tritt somit bei der größeren Kugel ein stärkerer Anstieg der Laufzeit t ein als bei der kleineren, was rechnerisch nach Formel (7) für die größere Kugel zu einer stärkeren Zähigkeitszunahme führt. Im Grenzfall kann sogar durch Inhomogenitäten des zu

<sup>2)</sup> F. Höppler: Z. techn. Phys. 14 (1933) S. 165.

57A

messenden Systems die größere Kugel im Rohr streckenbleiben, also ihre Laufzeit  $t_{\infty}$  werden, während die kleinere Kugel beim gleichen System noch meßbare Laufzeit aufweist. Nach diesen Ausführungen ist es einleuchtend, daß die Empfindlichkeit des Verfahrens vom Unterschied der Halbmesser der verwendeten Meßkugeln abhängt. Sie steigt mit steigendem Unterschied der Kugelhalmesser, wobei jedoch zu beachten ist, daß die jeweils kleinere Kugel keine Laufzeit unter 30 Sekunden aufweisen darf.

Wie schon eingangs bemerkt, stellt die Viskosität eines Kolloids eine auf die geringsten Veränderungen der Systembedingungen aufsprechende Größe dar. Will man nun auf Grund vorhandener Abweichungen im Kugelschnitt Rückschlüsse auf den Homogenitäts- bzw. Inhomogenitätsgrad der zu untersuchenden Flüssigkeit ziehen, so werden folgende Gesichtspunkte richtunggebend sein. Vor allem muß das zu messende Öl oder Ölgemisch frei oder weitgehend frei von körnigen Verunreinigungen sein, da diese, obwohl sie systemfremd sind, eine Inhomogenität vortäuschen, die in Wirklichkeit — im Sinne einer Inhomogenisierung durch Ausfällungen von Hartasphalten oder freiem Kohlenstoff — nicht vorliegt. Zur Ausschaltung dieser Fehlerquellen sind alle zu untersuchenden Öle einer vorhergehenden Filtration durch Glasfritten zu unterziehen. Weiterhin kann eine Inhomogenität durch einen zu hohen Wassergehalt der Mischungs-komponenten bedingt sein. Da es sich jedoch bei der Beurteilung der Mißbarkeit nicht um die Erkennung eines Inhomogenitätszustandes im allgemeinen Sinne handelt, sondern vielmehr um den besonderen Fall der Inhomogenisierung durch Ausfällungen, wird man zweckmäßigerweise, wie eingehende Versuche ergeben haben, den Wassergehalt der Öle unter 1% senken.

Neben den oben besprochenen Einflüssen von Fremdkörpern und Wassergehalt auf die Größe der Viskositätsabweichungen im Kugelschnitt sind noch folgende Punkte zu berücksichtigen. Jedes Gerät weist eine bestimmte Meßgenauigkeit auf, die beim Höppler-Viskosimeter unter Einhaltung der Arbeitsbedingungen etwa  $\pm 0,5\%$  beträgt. Diese Genauigkeit gilt für die normale Messung, die mit einer Kugel durchgeführt wird. Beim Kugelschnitt steigt, wie wir ermitteln konnten, die Fehlergrenze auf  $\pm 1\%$ . Abweichungen im Kugelschnitt in dieser Größenordnung fallen somit von vornherein in den Fehlerbereich des Gerätes und können nicht eindeutig auf eine Inhomogenität des zu untersuchenden Öles zurückgeführt werden. Weiterhin ist zu bedenken, daß technische Heizöle, um deren Mißbarkeitsbestimmung es sich hier vornehmlich handelt, keine homogenen Systeme in des Begriffes strengster Auslegung darzustellen brauchen. Viele dieser Öle werden schon bei ihrer Herstellung mit Fremdkörpern beladen, die in so fein verteilter Form vorliegen, daß sie auch durch ein vorheriges Filtrieren nicht zu entfernen sind. Neben diesen Fremdstoffen können Inhomogenitäten durch fein verteilte Paraffinblöckchen und entsprechend auch durch hochdisperser Wassertropfen, wobei im letzteren Falle der Wassergehalt auch unter 1% liegen kann, hervorgerufen werden. Diese hierdurch bedingten meßbaren Inhomogenitäten sind jedoch im Falle einer Beurteilung der Mißbarkeit von Heizölen praktisch zu vernachlässigen. Um sie

bei der Bewertung auszuschalten, hat es sich im Laufe unserer Arbeiten herausgestellt, die zulässige Grenze für die Abweichung im Kugelschnitt zweckmäßigerweise auf 2% festzulegen. Alle Systeme, die Abweichungen unterhalb dieses Wertes zeigen, können, wie sehr eingehende Versuche gezeigt haben, hinfort für technische Zwecke als homogen gelten. Steigt die Abweichung im Kugelschnitt dagegen über 2%, so ist dieses ein eindeutiges Zeichen für das Vorliegen einer für die Beurteilung der Mißbarkeit nicht zu vernachlässigenden Inhomogenisierung.

Der Grad der Abweichungen der mit beiden Kugeln beim Kugelschnitt gefundenen Zähigkeitswerte stellt nun, wie durch zahlreiche Versuchsreihen belegt werden konnte, ein qualitatives, genau reproduzierbares Maß für den Inhomogenitätsgrad der vorliegenden Mischung dar. Die geschilderte Erscheinung gibt somit ein Mittel an die Hand, um den Beginn und den Fortschritt einer Inhomogenisierung von Gemischen zweier oder mehrerer Heizöle festzustellen. An dieser Stelle sei bemerkt, daß die gleiche Erscheinung auch bei Erreichung der Trübungszone zum Beispiel von Benzol und Anilin und ähnlichen Systemen zu beobachten ist.

Es ist zweckmäßig, zur Kennzeichnung der Mißbarkeit von Heizölen oder ihres Gegenteils den Beginn der Inhomogenisierung in Abhängigkeit einer in gleichen Intervallen erfolgenden Veränderung des Mischungsverhältnisses zu ermitteln. Auf diese Versuchssystematik wird später noch näher eingegangen werden.

Außerdem besteht selbstverständlich die Möglichkeit, durch die Zähigkeitsmessung eines bestimmten Mischungsverhältnisses zweier oder mehrerer Heizöle zu erkennen, ob ein homogenes oder ein inhomogenes Gemisch vorliegt. Bei nicht miteinander mischbaren Heizölen läßt sich hierbei neben der der Ausflockung vorangehenden Inhomogenisierung auch die Ausflockung in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bestimmen. Der Beginn der Inhomogenisierung sagt, daß bei diesem Mischungsverhältnis nach längeren Lagerzeiten Ausflockung eintritt. Für die gebräuchlichsten Fälle genügt es, wenn zu diesem Zwecke Mischungsprüngen von 20:20 Anteilen gewählt werden. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Viskositätsmischungsbeziehung von Ubbelohde und Walther ist folgendes zu bemerken:

In dem Viskositätstemperaturmeßblatt nach Ubbelohde und Walther<sup>1)</sup> ist auch ein Feld zur Berechnung der Mischungsviskosität zweier Öle enthalten, bei dessen Anwendung sich die „errechneten“ Viskositäten aller Mischungen durch die gradlinige Verbindung der Viskositäten der Ausgangskomponente über dem Parameter des Mischungsverhältnisses ergeben. Trägt man in dieses Koordinatennetz die gefundenen Viskositätswerte der einzelnen Mischungen ein, so ergibt sich folgendes: Die Viskositätswerte eines homogenen, d. h. also mischbaren Systems von zwei Komponenten liegen entweder auf der obengenannten theoretisch geforderten geraden Linie oder aber meistens schwach darunter, wobei letzteres u. E. durch eine gegenfeitige Auflösung von kristalloiden Anteilen, wie z. B. von Paraffinen und dergleichen, erklärt werden kann. Auf

<sup>1)</sup> Verlag S. Hirzel, Leipzig.

58A

jeden Fall ist aber bei Anwendung des Kugelfehnmittels, solange keine im Zeitpunkt der Messung vorhandene Inhomogenisierung oder gar Ausflockung vorliegt, eine Abweichung der gemessenen Viskositäten mit beiden Kugeln über den im vorhergehenden erläuterten Bereich von 2% hinaus nicht festzustellen (Voraussetzung ist völlige Temperaturbeständigkeit während der Messung).

Bei den inhomogenen Systemen liegen die Verhältnisse grundsätzlich anders. Innerhalb einer Mischungsreihe von zwei Komponenten tritt vor Erreichung der Mischungslücke, d. h. beim Beginn des Inhomogenitätsgebietes, meist ein Anstieg der gemessenen Viskosität über die Mischungsviskositätskurve nach Ubbelohde und Walther ein. Hierbei ist u. U. bei dem gleichen Mischungsverhältnis eine Abweichung der mit beiden Kugeln bei Anwendung des Kugelfehnmittels gemessenen Viskositäten über 2% zunächst noch gar nicht feststellbar. Dies deutet darauf hin, daß eine der Ausflockung vorausgehende Quellung oder unter Umständen auch eine Solvatbildung eintritt, die nach neueren Feststellungen in vielen Fällen mit einer entsprechenden Veränderung des spezifischen Gewichtes parallel geht. Da diese Erscheinung als Vorläufer einer Inhomogenisierung im Sinne einer fortschreitenden Erhöhung der asphaltfallenden Komponente in dem betreffenden Mischungs-system anzusehen ist, ergibt sich nach unseren Versuchsergebnissen hieraus die Möglichkeit, in derartigen Fällen umständliche Lagerproben durch Viskositätsmessungen zu ersetzen. Denn in allen Fällen, in denen die gemessene Viskosität über die Mischungsviskositätskurve nach Ubbelohde und Walther steigt, liegen Mischungen vor, die, wenn auch unmittelbar nach der Mischung beim Kugelfehnmittel noch keine unzulässigen Abweichungen festzustellen sind, später inhomogen werden.

Nach Überföhrung dieses Bereiches, der nur bei höher viskosen Mischungs-systemen nachgewiesen werden kann, folgt die sogenannte Mischungslücke, d. h. das Gebiet der eigentlichen Inhomogenisierung. Von hier ab tritt beim Kugelfehnmittel sofort eine Abweichung der mit zwei Kugeln gemessenen Viskositäten über 2% in mehr oder minder starkem Ausmaß ein. Ferner kann der zeitliche Fortschritt der Ausflockung vielfach noch dadurch erkannt werden, daß bei Wiederholung der Messung nach einiger Zeit die Reproduzierbarkeit der mit einer bestimmten Kugel erhaltenen Viskositätswerte nicht mehr vorhanden ist. In diesem Falle ist mit fortschreitender Zeitdauer ein Absinken oder Ansteigen der Viskositätswerte festzustellen, wobei aber die Abweichung der mit aufeinanderfolgenden Kugeln erhaltenen Werte generell, jedoch nicht größenordnungsmäßig bestehen bleibt. Dies deutet darauf hin, daß man es im ersten Falle mit dem Ausdruck einer je nach den vorliegenden Verhältnissen unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeit der jeweiligen Ausflockungen zu tun hat. Je schneller diese ansteigt, desto mehr bzw. desto schneller wird bei einem bestimmten Mischungsverhältnis die mit einer bestimmten Kugel gemessene Viskosität absinken. Das Absinken der gemessenen Viskosität ist in bezug auf die entsprechenden Punkte der Viskositätsmischungs-kurve nach Ubbelohde und Walther in diesem Falle jedoch bedeutend größer als bei mischbaren Systemen, in denen eine gegenseitige Lösung von vorher kristalloiden oder mikrokristalloiden

Anteilen vorliegt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß — und dies sehrfränkt, wie eingangs gesagt, die Anwendbarkeit des hier beschriebenen Verfahrens ein — nach vollkommen beendeter Sedimentation fämllicher ausgeflockter Anteile der Kugelfehnmittel keine Abweichungen über 2%, mehr zeigen kann. Die Messung ergibt unter diesen Umständen Werte, die man im Idealfalle auch bei Entfernung der ausgeflockten Bestandteile, z. B. durch Filtration, erhalten würde. Diese Verhältnisse, die durch verschiedene Untersuchungen bestätigt werden konnten, liegen vornehmlich bei niedrigviskosen, nicht mischbaren Systemen vor, bei denen die Sedimentationsgeschwindigkeit der ausgeflockten Anteile so groß sein kann, daß sie sich innerhalb kürzester Zeit (während der Messung) am Boden oder an der Oberfläche der jeweiligen Mischungen absetzen.

Im zweiten Falle, d. h. beim Anstieg der Viskosität nach zeitlicher Wiederholung der Messung, was nach den bisherigen Erkenntnissen nur bei höher viskosen Ölen eintritt, liegt u. E. ein mit meßbarer Reaktionsgeschwindigkeit ablaufender Ausfällungsvorgang vor, der im weiteren Verfolg einem Höchstmaß zutreibt und dann, je nach Größe der Sedimentationsgeschwindigkeit, auf diesen Wert verbleibt oder einem zeitlich bedingten Mindestmaß sich nähert. Unter Umständen kann die Reaktionsgeschwindigkeit bei 20° C so klein sein, daß eine Ausfällung von Hartasphalten oder freiem Kohlenstoff in meßbarem Maße erst nach vielen Stunden eintritt. In solchen Fällen wird unmittelbar nach dem Ansatze der zu untersuchenden Mischung der Kugelfehnmittel in der zulässigen Grenze übereinstimmen oder so geringe Abweichungen darüber zeigen, daß man das vorliegende System noch als mischbar bezeichnen dürfte. Um diesem Trugschluß nicht ausgesetzt zu werden, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, durch Erhöhung der Meßtemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der u. U. auftretenden Fällungsreaktion zu vergrößern. Eingehende Messungen haben gezeigt, daß bei 50° die Auscheidung von Hartasphalten oder freiem Kohlenstoff in jedem Falle so rasch verläuft, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit so groß wird, daß die Kugelfehnmittel im entsprechenden Rahmen voneinander abweichen.

An dieser Stelle wäre noch ein Sonderfall zu erwähnen, der besonders bei paraffinhaltigen Heizölen eintreten kann. Bei derartigen Ölen wurde beobachtet, daß bei 20° Meßtemperatur ohne Zusatz einer anderen Mischungs-komponente erhebliche Abweichungen bis zu 9%, im Kugelfehnmittel auftreten können. Wird das gleiche Heizöl ohne jede weitere Behandlung bei 50° gemessen, so sinken die Abweichungen im Kugelfehnmittel unter 2%, d. h. also, sie bewegen sich in einer von uns erkannten, durchaus zulässigen Grenze. Es handelt sich hier um eine typische Inhomogenisierung durch Paraffinauscheidungen, die bei höheren Temperaturen wieder in Lösung gehen. Liegen asphaltische oder Ausfällungen von freiem Kohlenstoff vor, so würden bei Erhöhung der Meßtemperatur nach dem vorher Gesagten die Abweichungen im Kugelfehnmittel entweder bestehen bleiben oder noch größer werden. Bei derartigen Heizölen kann man von einer hebbaren Inhomogenisierung sprechen, wobei in Gegenüberstellung asphaltische oder Auscheidungen von freiem Kohlenstoff als unhebbare Inhomogenität angesprochen werden müssen.

59A

Diese z. T. aus den vorliegenden Ergebnissen des Schrifttums entwickelten Gesetzmäßigkeiten und Tatsachen könnten durch umfangreiche Versuche bestätigt werden. Aus der Vielzahl der vorliegenden Versuchsergebnisse würden im nachfolgenden einige typische Fälle ausgewählt, auf die sich alle vorkommenden Erscheinungen im besprochenen Rahmen zurückführen lassen.

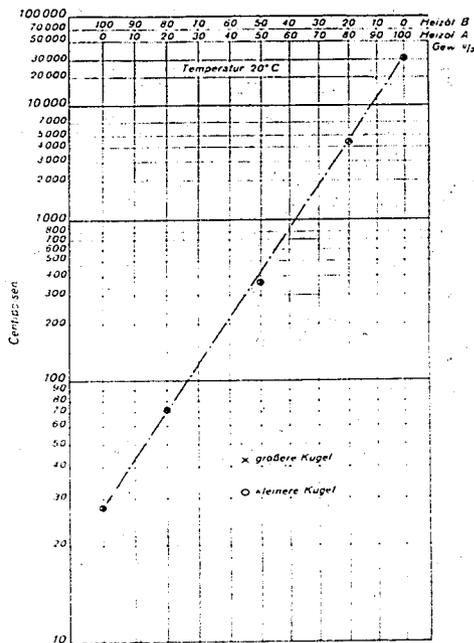
Nachdem nun die theoretischen Grundlagen des neuen Untersuchungsverfahrens besprochen wurden, sollen im nachfolgenden, an Hand einiger Mischungs-systeme, die aus den vorhandenen Untersuchungsergebnissen so ausgewählt wurden, daß sie als Schulbeispiele für die meisten in der Praxis vorkommenden Fälle dienen können, die experimentellen Grundzüge des Verfahrens dargestellt werden.

In Zahlentafel 2 sind die zum Ansatz der im nachfolgenden beschriebenen Mischungsreihen verwendeten Ölkompontenten übersichtshalber mit ihren wichtigsten Analysen zusammengefaßt.

Bei der ersten zu besprechenden Versuchsreihe handelt es sich um die Mischung von Heizöl A mit Heizöl B. Von diesen beiden Ölen wurde sowohl die Viskosität jedes einzelnen als auch die ihrer Mischungen 80:20, 50:50, 20:80 bei 20° im Höppler-Viskosimeter bestimmt und bei jeder Zähigkeitsmessung ein Kugelschnitt durchgeführt. Die erhaltenen Werte sind in Zahlentafel 3 in den Spalten 4 und 5 zusammengefaßt. Die letzte Spalte jeder Zahlentafel enthält die prozentualen Abweichungen  $\Delta C_p$  zwischen den jeweils mit zwei Kugeln gemessenen Viskositätswerten.

Abbildung 1 zeigt die graphische Darstellung der gefundenen Werte im log-log-System nach Ubbelohde und Walther, in dem die Ordinate die Viskositäten in Centipoisen und die Abszisse die Zusammenfassung der Mischung nach Gewichtsprozenten trägt. Die Ver-

bindungslinie der Viskosität von 100 Gewichtsprozent A und 100 Gewichtsprozent B (strichpunktiert) stellt die theoretische Mischungsviskositätskurve beider Öle dar. Die Zähigkeitswerte aus der Messung mit der



Abbild. 1. Ölmischungen Heizöl A mit Heizöl B.

Zahlentafel 2.

Heizöl	Hartasphaltgehalt in %	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	$\Delta C_p$ in %
A	6,84	0,964	1479,4	1492,3	0,87
B	0,56	1,009	15,65	15,81	1,01
C	13,99	1,016	13,32	13,48	0,18
D	0,00	0,832	2,39	2,41	0,82
E	9,46	0,972	231,17	233,81	1,12
F	0,40	0,851	4,92	4,96	0,81
G	8,24	0,957	77,56	78,28	0,92
H	0,47	0,956	7,20	7,31	1,48

Zahlentafel 3.

Gewichts-% Heizöl A	Gewichts-% Heizöl B	Spezifisches Gewicht bei 20° C	Viskosität in Cp bei 20° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 20° C (größere Kugel)	$\Delta C_p$ in %
100	0	0,983	32685,56	33026,00	1,03
80	20	0,989	1409,70	1449,38	0,89
50	50	0,998	372,92	374,60	0,45
20	80	1,009	71,28	71,73	0,63
0	100	1,013	27,26	27,39	0,47

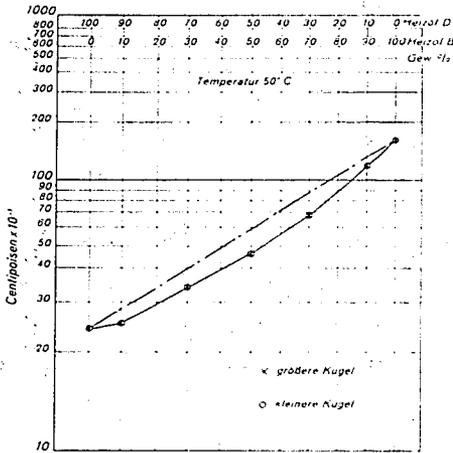
60A

größeren Kugel sind durch Kreuze, die aus den Messungen mit der kleineren Kugel durch Kreise dargestellt.

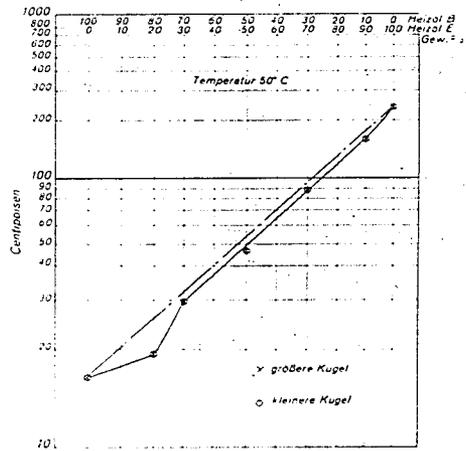
Wie Zahlentafel 3 (Seite 47) zeigt, bewegen sich die Abweichungen beim Kugelschnitt, d.h. also die  $\Delta C_p$ -Werte sämtlicher Mischungen, unter 2%, was auch in der graphischen Darstellung durch die Deckung der Viskositätswerte beider Kugeln zum Ausdruck kommt. Ferner liegen alle Mischungsviskositäten auf der theoretischen Viskositätskurve. Die zeichnerische Deckung der Kugelschnitte und ihre wertmäßige Größe unter 2% bedeuten nach den eingangs gemachten Angaben, daß es sich hier um zwei unbefränkt mit-

einander mischbare Öle handelt, die in jedem Mischungsverhältnis ein „homogenes“ System darstellen, das frei von Ausscheidungen an Hartasphalt oder freiem Kohlenstoff ist. Den gleichen Befund lieferten an den vorgenannten Ölmischungen durchgeführte Lagerverfuche.

Die Abbildungen 2 und 3 stellen zwei weitere Beispiele für den Kurvenverlauf unbefränkt miteinander mischbarer Systeme dar. Es handelt sich hier um die Mischungen von Heizöl B mit Heizöl D bzw. Heizöl E mit Heizöl B. In den zugehörigen Zahlentafeln 4 und 5 sind die Viskositätswerte für beide Kugeln und die zugehörigen prozentualen Abweichungen  $\Delta C_p$



Abbild. 2. Ölmischungen Heizöl B mit Heizöl D.



Abbild. 3. Ölmischungen Heizöl E mit Heizöl B.

Zahlentafel 4.

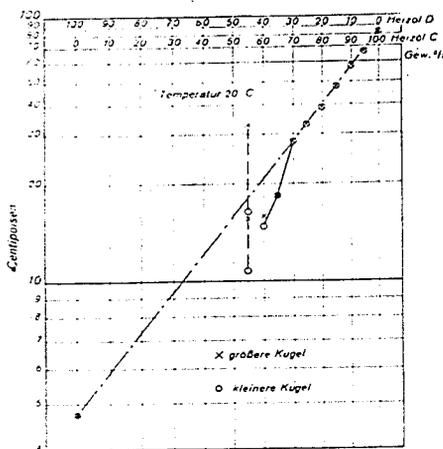
Gewichts-% Heizöl B	Gewichts-% Heizöl D	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	$\Delta C_p$ in %
100	0	1,009	15,65	15,81	1,01
90	10	0,999	11,48	11,61	1,11
70	30	0,951	6,84	6,90	0,86
50	50	0,915	4,60	4,65	1,08
30	70	0,883	3,31	3,35	1,19
10	90	0,851	2,48	2,50	0,80
0	100	0,832	2,39	2,41	0,82

Zahlentafel 5.

Gewichts-% Heizöl E	Gewichts-% Heizöl B	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	$\Delta C_p$ in %
100	0	0,972	231,17	233,81	1,12
90	10	0,976	158,76	160,12	1,34
70	30	0,982	84,42	85,85	1,60
50	50	0,990	45,37	45,88	1,11
30	70	0,998	28,83	29,01	0,28
10	90	1,003	18,90	19,09	0,99
0	100	1,009	15,65	15,81	1,01

61A

eingetragen. Wie die Abbildungen 2 und 3 erkennen lassen, kommen in der graphischen Darstellung die mit zwei Kugeln gemessenen Viskositäten, d. h. also die Kugelfschnitte, zur Deckung. Die zugehörigen Zahlentafeln weisen in keinem Falle ein  $\Delta Cp$  über 2% auf. Dieser Befund deutet auf eine im praktischen Sinne vollkommene Homogenität aller vorkommenden Mischungsverhältnisse hin. Was jedoch diese Kurven von der in Abbildung 2 unterscheidet, ist die Tatsache, daß diesmal keine Übereinstimmung der theoretischen mit den gemessenen Viskositäten besteht, vielmehr liegen letztere in allen Fällen unterhalb der Kurven nach Ubbelohde und Walther. Dieser an sich geringe Abfall der gemessenen Viskositäten unter die theoretisch geforderten kann u. E. durch eine gegenseitige Auflösung von kristalloiden und mikrokristallinen Ölbestandteilen erklärt werden. Hierdurch wird jedoch die Homogenität der Mischung keinesfalls beeinträchtigt, da, wie aus den Kurven und den Zahlentafeln zu entnehmen, die Kugelfschnitte keine Abweichungen über 2% aufweisen. Vergleichsversuche an bisher allen aufgeführten Mischungen zeigten nach sechsmonatiger Lagerzeit keinen über das übliche Maß bei den reinen Mischungskomponenten hinausgehenden Bodensatz.



Abbild. 4. Ölmischungen Heizöl C mit Heizöl D.

Zahlentafel 6.

Gewichts-% Heizöl C	Gewichts-% Heizöl D	Spezifisches Gewicht bei 20°C	Viskosität in Cp bei 20°C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 20°C (größere Kugel)	$\Delta Cp$ in %
100	0	1.036	81.03	81.85	1.01
95	5	1.031	65.22	66.07	1.28
90	10	1.018	56.76	57.23	0.82
85	15	1.006	46.48	46.57	0.19
80	20	0.997	38.22	38.42	0.52
75	25	0.987	32.96	33.20	0.72
70	30	0.976	28.01	28.13	0.36
65	35	0.951	18.06	18.24	0.99
60	40	0.940	14.38	15.22	5.52
55 <sup>4</sup>	45	0.933	10.72	15.24	29.66
55 <sup>11</sup>	45	0.933	15.98	32.59	50.96
0	100	0.858	4.73	4.73	0.00

Nachdem in den Abbildungen 1 bis 3 Beispiele für absolut mischbare Systeme vorlagen, zeigen die Abbildungen 4 bis 8 sämtlich Mischungsviskositätskurven von Systemen, die nicht unbefristet miteinander mischbar sind.

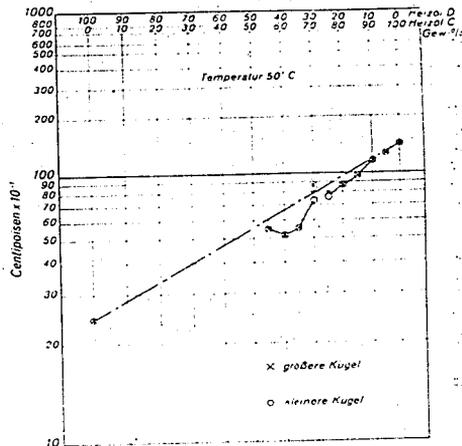
Das in Abbildung 4 dargestellte Mischungspaar Heizöl C mit Heizöl D verhält sich bis zu einem Mischungsverhältnis von 70 C zu 30 D durchaus homogen. Die Kugelfschnitte der einzelnen Mischungsverhältnisse, d. h. also die  $\Delta Cp$ -Werte, liegen gemäß Zahlentafel 6 alle unter der zulässigen Grenze von 2%. Ferner kommen in der graphischen Darstellung die Kugelfschnitte zur Deckung. Beim Überfahren des obengenannten Mischungsverhältnisses sinkt jedoch die gemessene Viskosität unter die theoretische, während die Kugelfschnitte noch übereinstimmende Werte zeigen. Beim weiteren Anwachsen der Heizölkomponente D auf 40 Gewichtsprozent tritt erstmalig eine Abweichung der mit zwei Kugeln gemessenen Viskositätswerte von 5,52% auf. Bei weiterer Steigerung der D-Komponente, d. h. beim Mischungsverhältnis

55 C zu 45 D, werden die Abweichungen im Kugelfschnitt ganz erheblich und vor allem auch zeitlich inkonstant. Es ergaben sich in diesem Punkte der Mischungsreihe mit der größeren Kugel gemäß Zahlentafel 6 Unterschiede bis zu rund 17 Cp, d. h. bezogen auf die theoretische Viskosität von etwa 18 Cp eine Abweichung von 94,4%. Vom Mischungsverhältnis 60 C zu 40 D beginnt also die Mischungslücke des vorliegenden Systems und somit die Ausfällung von Hartasphalten. Ein Verfolgen des Kurvenverlaufs über das Mischungsverhältnis 55 C zu 45 D hinaus ist abgefallen davon, daß in einem solchen Gebiet streng genommen von einer exakten Viskositätsmessung nicht mehr gesprochen werden kann, auch unzweckmäßig, weil eine Zähigkeitsmessung in diesem Bereich der Inhomogenität für die Praxis keinerlei verwertbare Ergebnisse zeitigen könnte.

Wurde nun beim Mischungsverhältnis 55 C zu 45 D, wie schon oben erwähnt, die Viskositätsmessung nach einiger Zeit nochmals durchgeführt, so zeigte die kleinere Kugel gemäß Zahlentafel 6 im

6212

Gegenatz zur ersten Messung mit 10.72 Cp jetzt den Wert von 15,98 Cp. Ähnlich liegen die Verhältnisse für die größere Kugel, bei der im Falle der ersten Messung 15.24 Cp, bei der zweiten Messung jedoch schon 32.59 Cp gefunden wurden. Die Vermutung lag nahe, daß es sich hier um einen mit meßbarer Reaktionsgeschwindigkeit verlaufenden Ausfällungsvorgang handelt. War diese Vermutung zutreffend, so mußte nach den vorhergehenden Erläuterungen bei Anwendung einer höheren Temperatur eine Beschleunigung der Ausfällungsreaktion eintreten. Die Temperatur wurde gegenüber der ersten Messung von 20° auf 50° gesteigert. Die erhaltenen Meßwerte sind in Zahlentafel 7 zusammengefaßt, und der Kurvenverlauf ist in Abbildung 5 graphisch dargestellt. Man erkennt, daß durch Steigerung der Temperatur die Mischungslücke nach rechts verschoben wird, d. h. während bei 20° eine Mischung von 80 Heizöl C mit 20 Heizöl D als praktisch homogen anzusehen ist, beginnt in der gleichen Mischungsreihe, jedoch bei 50°, in diesem Punkte schon eine Quellung oder Solvatbildung. Der Eintritt der eigentlichen Ausfällung von Hartasphalten liegt gemäß Abbildung 5 beim Verhältnis 75 C zu 25 D, was sich durch die Abweichung des Kugelfchnittes



Abbild. 5. Ölmischungen Heizöl C mit Heizöl D.

Zahlentafel 7.

Gewichts-% Heizöl C	Gewichts-% Heizöl D	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	1 Cp in %
100	0	1,016	13,32	13,48	1,18
95	5	1,009	12,22	12,37	1,21
90	10	0,999	10,90	11,08	1,62
85	15	0,988	9,61	9,71	1,02
80	20	0,979	8,65	8,76	1,25
75	25	0,966	7,72	7,91	2,40
70	30	0,957	7,30	8,01	8,86
70	30	0,957	7,36	8,63	15,19
70	30	0,957	7,36	8,63	15,19
65	35	0,931	5,12	5,15	0,92
60	40	0,922	5,10	5,11	0,20
60	40	0,922	5,10	5,36	1,12
55	45	0,913	5,30	2,41	0,82
0	100	0,832	2,30		

über 2%, eindeutig zu erkennen gibt. Beim fortschreitenden Zusatz der asphaltfallenden Komponente D werden die Abweichungen im Kugelfchnitt größer, um bei einem Mischungsverhältnis 70 C zu 30 D mit 15,19% ein Maximum zu erreichen. Nach Überschreitung dieses Mischungsverhältnisses bewegen sich jedoch gemäß Zahlentafel 7 die Kugelfchnitte wieder unter 2%, und kommen somit in der graphischen Darstellung zur Deckung. Dieser Befund ist an sich überraschend. Er findet seine Erklärung jedoch darin, daß durch die Erhöhung der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit des Ausfällungsvorganges beschleunigt wird. Dies kommt durch die Verchiebung der Mischungslücke in Richtung eines geringeren Anteiles der Heizölkomponente D, d. h. also vom Mischungsverhältnis 60 C zu 40 D bei 20° zum Mischungsverhältnis 75 C zu 25 D bei 50°, zum Ausdruck. Außerdem wird durch die Erhöhung der Meßtemperatur die Sedimentationsgeschwindigkeit der Ausfällungen so gesteigert, daß sich diese schon während der Messung am Boden des Viskosimeters absetzen. Die über den

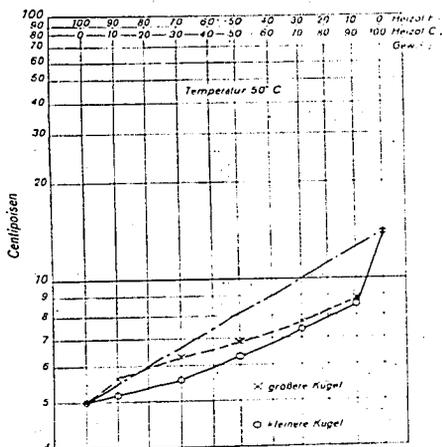
sedimentierten Auscheidungen stehende Mischung ist somit praktisch wieder homogen geworden. Da nun die Kugeln während der Messung nur den Raum über den sedimentierten Auscheidungen durchlaufen, d. h. also nur durch ein homogenes Medium sinken, müssen die Kugelfchnitte in diesen Fällen wieder Werte unter 2% ergeben. Somit findet der Rückgang der 1 Cp-Werte unter die zufällige Grenze bei den Mischungsverhältnissen 65 C zu 35 D, 60 C zu 40 D und schließlich 55 C zu 45 D eine natürliche Aufklärung.

Abbildung 6 und Zahlentafel 8 (Seite 51) zeigten die Meßergebnisse einer Mischungsreihe von Heizöl C mit Heizöl F. Die graphische Darstellung ähnelt bei oberflächlicher Betrachtung der Abbildung 2, und zwar liegen auch hier die gemessenen Viskositäten größtenteils unterhalb der theoretisch geforderten. Nur ist der Unterschied zwischen theoretischer und gemessener Viskosität wesentlich stärker. Ferner beginnen die Kugelfchnitte schon beim Mischungsverhältnis 90 C zu 10 F anfänglich geringe, um dann mit steigendem Zusatz an Heizölkomponente F

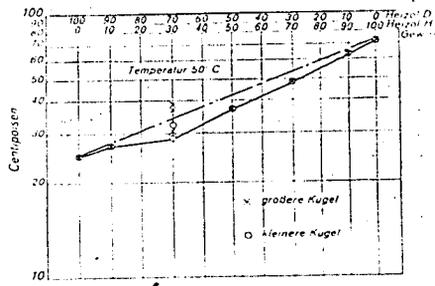
größere Unterschiede zu zeigen. Nach den bisherigen Beispielen ist die Abweichung beim Kugelfchnitt über die zulässige Grenze von 2%, immer die Folge einer eintretenden Inhomogenisierung, die jedoch in diesem Falle, d. h. beim Mischungsverhältnis, wo die mit beiden Kugeln gemessenen Viskositäten unterhalb des theoretischen Kurvenverlaufs liegen, noch nicht bis zum Endzustand der Ausfällung geführt hat. Bei den genannten Mischungen kann man mit dem Auge noch keinerlei Ausfällung feststellen. Erst beim Mischungsverhältnis 70 C zu 30 F wird die Koagulation von ausgefallenen Stoffen sichtbar. Das

in Abbildung 6 gezeigte System stellt somit ein Schulbeispiel für eine Mischungsreihe dar, bei der bis zu einem bestimmten Mischungsverhältnis, in diesem Falle 70 C zu 30 F, mit dem Auge anfänglich keinerlei Ausfällungen festzustellen sind. Wie eingehende Lagerverfuche an dergartigen Systemen zeigten, treten jedoch bei den benannten Mischungsverhältnissen nach längerer Standzeit mit Sicherheit Ausfällungen ein. Die Koagulations- bzw. Sedimentationsgeschwindigkeit ist in dergartigen Systemen gegenüber dem in Abbildung 4 dargestellten sehr gering und die Erkennung von Ausfällungen bzw. die Beurteilung der Mischbarkeit solcher Öle mit den bisherigen Verfahren sehr zeitraubend, wenn überhaupt durchführbar.

Die Abbildung 7 (Zahlentafel 9) zeigt den Verlauf einer Mischungskurve von Heizöl H mit Heizöl D. Hier geht der Mischungslücke, die bei einem Mischungsverhältnis von etwa 30 H zu 70 D beginnt, eine meßbare Quellungszone voraus. Nach einiger Zeit durchgeführte Viskositätsmessungen an diesem Mischungs-



Abbild. 6. Ölmischungen Heizöl C mit Heizöl F.



Abbild. 7. Ölmischungen Heizöl H mit Heizöl D.

Zahlentafel 8.

Gewichts-% Heizöl C	Gewichts-% Heizöl F	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	ΔCp in %
100	0	1,016	13,32	13,48	1,18
90	10	0,975	8,51	8,81	3,40
70	30	0,946	7,39	7,67	3,65
50	50	0,907	6,32	6,86	7,87
30	70	0,884	5,61	6,25	10,24
10	90	0,862	5,15	5,72	9,96
0	100	0,851	4,92	4,96	0,81

Zahlentafel 9.

Gewichts-% Heizöl H	Gewichts-% Heizöl D	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	ΔCp in %
100	0	0,956	7,20	7,31	1,48
90	10	0,914	6,26	6,34	1,26
70	30	0,918	4,70	4,75	1,05
50	50	0,892	3,55	3,63	2,20
30	70	0,868	2,81	3,05	6,88
30	70	0,868	3,13	3,65	13,97
30	70	0,868	3,18	3,80	16,31
10	90	0,847	2,53	2,61	3,06
0	100	0,832	2,39	2,41	0,82

64A

verhältnis zeigten, daß, wie zu vermuten war, durch die fortschreitende Koagulation ein Anstieg der zeitlich später gemessenen Viskositätswerte eintritt. Also auch hier verläuft die Koagulation von Asphaltstoffen mit meßbarer Geschwindigkeit.

Ähnliche Verhältnisse, wie in Abbildung 7 dargestellt, liegen auch für das in Abbildung 8 und Zahlentafel 10 beschriebene Mischungs-paar Heizöl C mit Heizöl C vor. Wie man erkennen kann, befindet sich für dieses System die Mischungs-lücke beim Verhältnis 10 C zu 90 C. Von 30 Gewichtsprozenten Heizöl C an aufwärts sind alle anderen Mischungsverhältnisse homogen und völlig ausfällungsfrei.

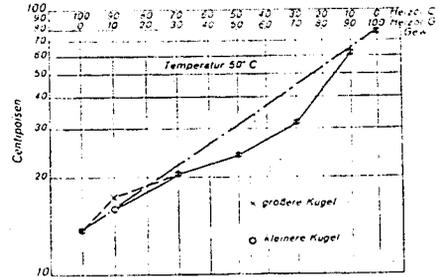


Abbildung 8. Öl-mischungen Heizöl G mit Heizöl C.

Zahlentafel 10.

Gewichts-% Heizöl C	Gewichts-% Heizöl C	Spezifisches Gewicht bei 50 °C	Viskosität in Cp bei 50 °C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50 °C (größere Kugel)	$\frac{1}{\eta}$ Cp in %
100	0	0,957	77,56	78,28	0,92
90	10	0,969	61,21	61,54	0,54
70	30	0,973	30,81	31,12	0,89
50	50	0,995	23,76	23,93	0,71
30	70	1,001	20,43	20,49	0,29
10	90	1,009	15,55	16,98	8,42
0	100	1,016	13,32	13,48	1,18

#### Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren zur Bestimmung der Mißbarkeit von Heizölen beschrieben. Es beruht auf einer Viskositätsmessung im Höppler-Viskosimeter, wobei die Zähigkeitsmessung nicht wie gewöhnlich mit einer, sondern mit zwei sich in ihren Meßbereichen überschneidenden Kugeln durchgeführt wird. Die bei diesem Vorgehen sich ergebenden Abweichungen zwischen den mit in ihrem Durchmesser verschiedenen Kugeln gefundenen Visko-

sitätswerten werden in Zusammenhang mit dem Inhomogenitätsgrad der vorliegenden Öl-mischung gebracht. An Hand von zahlreichen Beispielen wird nachgewiesen, daß sowohl der Beginn als auch der Endzustand einer Koagulation einwandfrei erkennbar ist. Das Verfahren besitzt gegenüber den bisher bekannten, trotzdem es nur qualitativer Natur ist, den Vorteil einer größeren Empfindlichkeit, verbunden mit einer erheblichen Zeiterparnis.

## Die Bestimmung der Pumpfähigkeit von Heizölen

Von H. R. Asbach und J. Tegethoff.

Zur Kennzeichnung des Temperaturverhaltens von Ölen, insbesondere von Heizölen, wird hauptsächlich die Bestimmung des Stockpunktes herangezogen. Obgleich es in Fachkreisen bekannt ist, daß die Stockpunktbestimmung ein durchaus empirisches Verfahren darstellt, dessen Reproduzierbarkeit und Genauigkeit sehr viel zu wünschen übrig läßt, konnte doch bislang auf diese Meßgröße für die Kennzeichnung des Kälteverhaltens von Heizölen nicht verzichtet werden, da eben keine andere bekannte Maßzahl — wie beispielsweise die Viskosität oder die Dichte — Aufschluß über das Temperaturverhalten von Heizölen gibt. Die normale Bestimmung des Stockpunktes beruht bekanntlich auf der Ermittlung derjenigen Temperatur,

bei der das Öl unter Einwirkung der Schwerkraft bei einer Neigung des Meßgefäßes von 30° nicht mehr beweglich oder gerade wieder fließfähig wird. Es handelt sich also hier um die Bestimmung zweier Grenztemperaturen, d. h. entweder um die Temperatur, bei der das zu untersuchende Öl gerade nicht mehr fließt, oder um die Temperatur, bei der es gerade wieder zu fließen beginnt. Beide Temperaturgrößen werden zur Kennzeichnung des Kälteverhaltens verwendet, meistens aber ohne die nähere Angabe, welche von beiden Grenztemperaturen zur Bestimmung herangezogen wurde. Ergeben sich hieraus schon beträchtliche Abweichungen zwischen den Temperaturangaben verschiedener Prüfungsstellen, so bleibt auch bei