

Reaktionstemperatur von 0 °C auf 60 °C erhöht, so dass auf eine Kühlung der Reaktionslösung verzichtet werden kann.

Wir danken Herrn Dipl.-Ing. ULRICH FÖRTER-BARTH vom Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie in Pfinztal für die Bestimmung der Tropfengrößenverteilung mittels Laserstreuung und der Volkswagen-Stiftung für die finanzielle Unterstützung (I/75 682).

Eingegangen am 26. Februar 2004 [B 6170]

Literatur

- [1] T. Nisisako, T. Torii, T. Higuchi, in *Proceedings of the 16th Annual International Conference on MEMS*, **2003**, 331.
- [2] D. R. Link, S. L. Anna, D. A. Weitz, H. A. Stone, *Physical Rev. Let.* **2004**, 92, 54503.
- [3] C. Cramer, B. Berüter, P. Fischer, E. J. Windhab, *Chem. Eng. Technol.* **2002**, 25 (5), 499.
- [4] J. Eggers, *Rev. Mod. Phys.* **1997**, 69 (3), 865.
- [5] J. Branebjerg, P. Gravesen, J. P. Krog, C. R. Nielsen, in *Proceedings of the IEEE-MEMS'96*, San Diego CA, USA, February 12–15, **1996**, 441.
- [6] J. Branebjerg, U. D. Larsen, G. Blankenstein, in *Proceedings of the 2nd International Symposium on Miniaturized Total Analysis Systems, μ TAS96 – Special Issue of Analytical Methods & Instrumentation AMI*, (Eds: E. Widmer, E. Verpoorte, S. Banard), Basel, Schweiz, **1996**, 228.
- [7] H. Löwe, W. Ehrfeld, V. Hessel, T. Richter, J. Schiewe, in *Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 4*, Atlanta, USA, March 5–9, **2000**, 31.
- [8] W. Ehrfeld, K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe, T. Richter, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38 (3), 1075.
- [9] K. Benz, K.-J. Regenauer, K.-P. Jäckel, J. Schiewe, W. Ehrfeld, H. Löwe, V. Hessel, *Chem. Eng. Technol.* **2001**, 24 (1), 11.
- [10] C. de Bellefon, N. Pestre, T. Lamouille, P. Grenouillet, V. Hessel, *Adv. Synth. Cat.* **2003**, 345 (1+2), 190.
- [11] V. Haverkamp, W. Ehrfeld, K. Gebauer, V. Hessel, H. Löwe, T. Richter, C. Wille, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 364, 617.
- [12] S. Freitas, A. Walz, H. P. Merkle, B. Gander, *J. Microencapsulation* **2003**, 20 (1), 67.
- [13] V. Hessel, W. Ehrfeld, V. Haverkamp, H. Löwe, J. Schiewe, in *Dispersion Techniques for Laboratory and Industrial Production* (Eds: R. H. Müller, B. H. L. Böhm), Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **2001**, 42, 45.
- [14] J. Schiewe, W. Ehrfeld, V. Haverkamp, V. Hessel, H. Löwe, C. Wille, M. Altvater, R. Rietz, R. Neubert, in *Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 4*, Atlanta, USA, March 5–9, **2000**, 467.
- [15] A. Freitag, T. R. Dietrich, in *Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 4*, Atlanta, USA, March 5–9, **2000**, 48.
- [16] W. Ehrfeld, K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe, T. Richter, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 1075.

- [17] S. Hardt, F. Schönfeld, F. Weise, C. Hofmann, W. Ehrfeld, in *Technical Proceedings of the 2001 International Conference on Modeling and Simulation of Microsystems MSM 2001*, Hilton Oceanfront Resort SC, USA, March 19–21, **2001**, 223.
- [18] T. Herweck, S. Hardt, V. Hessel, H. Löwe, C. Hofmann, F. Weise, T. Dietrich, A. Freitag, in *Microreaction Technology. IMRET 5: Proceedings of the Fifth International Conference on Microreaction Technology* (Eds: M. Matlosz, W. Ehrfeld, J. P. Babelt), Springer-Verlag Berlin, **2002**, 215.
- [19] T. Bayer, H. Heinichen, T. Natelberg, in *Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 4*, Atlanta, USA, March 5–9, **2000**, 167.
- [20] IMM, unpublished results.
- [21] *Organikum*, 18. berichtigte Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1990**, 194.

Dispergierung feindisperser Agglomerate mit Mikro-Dispergier-elementen

ROBERT WENGELER*, FRANKY RUSLIM,
HERMANN NIRSCHL UND TILL MERKEL

1 Problemstellung

Homogen verteilte Partikeln und Agglomerate im Mikro- und Nanometer-Maßstab spielen in Nanomaterialien eine zunehmende Rolle. Diese können in Lacken, Kunststoffen und Beschichtungen für verschiedenste Funktionalitäten sorgen, die vielfach durch Form und Größe der Partikeln und Agglomerate determiniert werden. Beispielsweise rufen sie eine Änderung der mechanischen Festigkeit, der Permeabilität sowie der elektrischen oder thermischen Leitfähigkeit hervor.

Der entsprechende Prozess zur Homogenisierung des Kompositmaterials ist derzeit nur unbefriedigend gelöst. In der prozesstechnischen Umsetzung kommen in industriellen Prozessen häufig Rührwerkskugelmöhlen und Rotor-Stator-Dispergatoren zum Einsatz, um die notwendigen hohen spezifischen Energien zur Dispergierung feindisperser Agglomerate aufzubringen. Diese Verfahren ermöglichen jedoch nur eine undefinierte Beanspruchung der Partikeln. Hochdruckdispergierverfahren hingegen ermöglichen, sehr hohe lokale Leistungsdichten und Spannungen zur Zerstörung von Agglomeraten in die Suspension einzubringen. Dazu ist die Gestaltung der Dispergierwerkzeuge an die jeweiligen Produkthanforderungen anzupassen.

* Dipl.-Wi.-Ing. R. WENGELER, (Robert.Wengeler@mvm.uka.de), Dipl.-Ing. F. RUSLIM, Prof. Dr.-Ing. habil. H. NIRSCHL, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe (TH), D-76128 Karlsruhe, Germany; Dr. T. MERKEL, Ehrfeld Mikrotechnik AG, Mikroforum Ring 1, D-55234 Wendelsheim, Germany.

2 Grundlagen

Bei Hochdruckverfahren erfolgt die Dispergierung durch Strömungskräfte. Daraus resultieren Scher- und Dehnspannungen, die das umgebende Dispergiermedium auf die Partikeln überträgt. Die Desagglomeration in rheologischen Scherströmungen zur Erzeugung stabiler feindisperser Suspensionen wurde mit einer Couette-Apparatur bereits von KREKEL [1] und REICHERT [2] untersucht. Sie wird durch die Übertragung von Schub- und Druckspannungen der Flüssigkeit auf die Oberfläche der suspendierten Agglomerate hervorgerufen, die zum Ablösen kleinerer festerer Agglomerate bzw. einzelner Primärteilchen von der Oberfläche führen. Eine rheologische Dehnströmung hingegen ist nicht in einfachen Versuchsapparaturen und technischen Apparaten realisierbar. Theoretische Untersuchungen [3, 4] zeigen aber, dass die Partikelbeanspruchung durch die Strömung im Hinblick auf den Aufbruch von Agglomeraten in einer Dehnströmung effektiver ist als in einer Scherströmung.

Zum Aufbruch feindisperser Agglomerate sind sehr hohe Spannungen nötig, um die attraktiven interpartikulären Wechselwirkungen zu überwinden. Bei nanoskaligen Partikeln, die in Flammensynthese-Verfahren großtechnisch produziert werden und die einen weiten Anwendungsbereich besitzen, sind zudem Sinterbrücken zwischen den einzelnen Nanopartikeln aufzubrechen, um die spezifischen nanoskaligen Eigenschaften der Partikeln zu erhalten. Die für diese Prozesse notwendigen sehr hohen Energiedichten lassen sich durch rheologische Strömungen nicht erzeugen. Jedoch erreicht man mit technischen Strömungen die benötigten hohen Energiedichten zum Beispiel in Hochdruckverfahren.

3 Versuchsaufbau

Herzstück der Versuchsapparatur ist ein Mikromischer. Zur Kompression der Suspension dient eine hydraulische Presse, aus der die Suspension über eine Hochdruckleitung zu einem Strömungsteiler geleitet und in zwei Suspensionsströme aufgeteilt wird. Diese Teilströme werden im Mikromischer zusammengeführt und homogenisiert (s. Abb. 1).

Abbildung 1.
Verfahrensfließbild zur Versuchsapparatur.

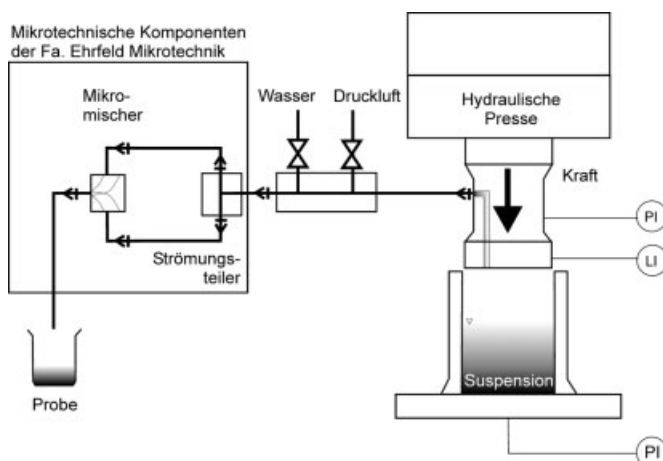


Abbildung 2.
Mikromischer der Firma EHRFELD MIKROTECHNIK AG.



Für die Untersuchungen kommt ein Mikromischer der Firma EHRFELD MIKROTECHNIK AG zum Einsatz [5]. Dieser ist aus 60 konvergenten Kanälen aufgebaut, deren Querschnitt sich von $50 \times 2000 \mu\text{m}$ auf $50 \times 200 \mu\text{m}$ verringert (s. Abb. 2). Die Kanäle sind durch Formätzen auf Stahlplättchen von $100 \mu\text{m}$ Dicke aufgebracht und als Stapel übereinander angeordnet. Dieser Mikromischer ist zusammen mit den nötigen Anschlusselementen als Baukastensystem auf einer Grundplatte montiert. Bei den Untersuchungen kam es bei keinem Versuch zu Verstopfungen der Mikrokomponenten.

Die Partikelgrößen der dispergierten Agglomerate werden mit der Laserlichtbeugungsspektrometrie bestimmt.

4 Experimentelle Ergebnisse

Als geeignetes Versuchsprodukt zur Dispergierung in demineralisiertem Wasser erwies sich das Quarzmehl Silmikron VP 795 der QUARZWERKE GMBH, Frechen. In einer elektronenmikroskopischen Aufnahme sind Agglomerate und auch Primärpartikeln zu erkennen (s. Abb. 3). Dies drückt sich in der bimodalen Partikelgrößenverteilung (PGV) aus (s. Abb. 4), die durch die Dichtefunktion $q_{3,\log}(x)$ der logarithmischen Verteilung repräsentiert ist.

Die Dispergierung lässt sich durch die Auswertung der PGV gut charakterisieren (s. Abb. 4). Die Erhöhung der Druckdifferenz auf 26,3 bar und 45 bar führt zu einer Zerstörung der Agglomerate mit einer Ausgangsgröße von $15 \mu\text{m}$, die sich in der Verringerung des entsprechenden Modus in der Dichtefunktion der PGV und in einer Verschiebung zu kleineren Agglomeraten ausdrückt. Außerdem entstehen dispergierte Primärpartikeln, was in der Ausbildung eines Modus bei einer Partikelgröße von $1 \mu\text{m}$ resultiert. Das untersuchte Hochdruckverfahren ermöglicht

Abbildung 3.
Elektronenmikroskopische Aufnahme der Versuchssubstanz Silmikron VP 795 der QUARZWERKE GMBH, Frechen.

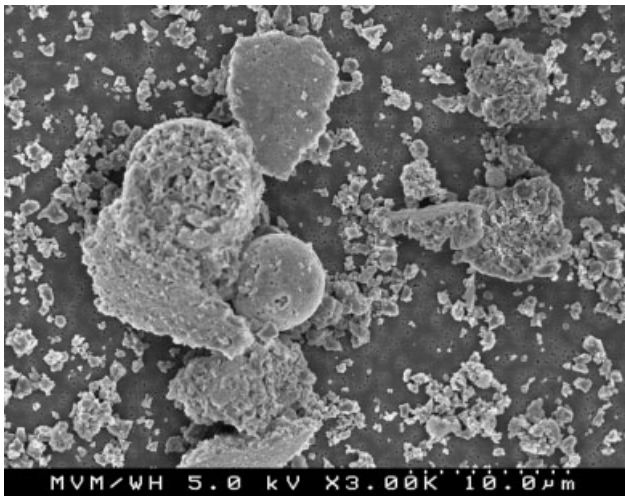
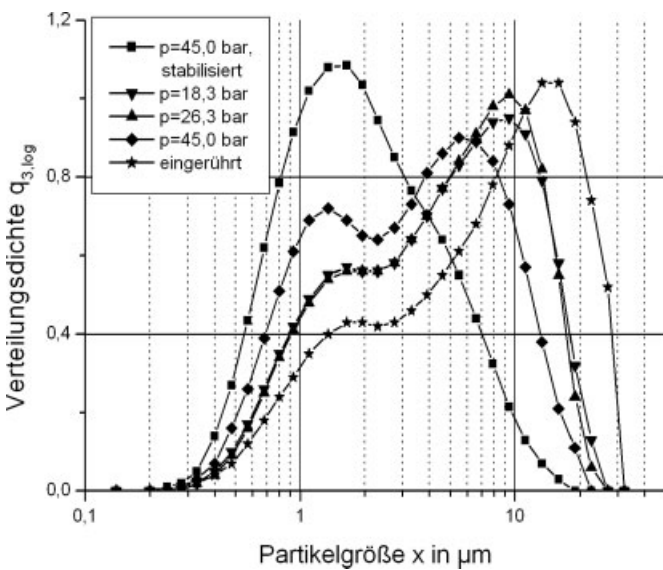


Abbildung 4.
Entwicklung der Partikelgrößenverteilung bei der Dispergierung von Silmikron VP 795 mit unterschiedlichen Druckstufen und unter Verwendung eines Dispergiermittels.



keine vollständige Dispergierung der Agglomerate im zugänglichen Druckbereich.

Diese ist jedoch durch die Unterstützung der Dispergierung mit einem Dispergiermittel zu erreichen. Die entsprechende Kurve in Abb. 4 repräsentiert somit die Partikelgrößenverteilung der Primärpartikel. Die Dispergierung lässt sich mit einem anionischen Dispergiermittel verbessern. Dieses verstärkt die negative Oberflächenladung der Silmikron-Partikeln und führt so zu einer Erhöhung des Zeta-Potenzials, einem Maß für die interpartikulären Abstoßungskräfte.

Dispergierprozesse lassen sich durch eine Abhängigkeit zwischen dem mittleren Durchmesser x der Partikeln und dem volumenspezifischen Energieeintrag E_v bezogen auf das dispergierte Suspensionsvolumen mit den Anpassungsparametern b und C beschreiben [6 – 8]¹⁾.

1) Eine Zusammenstellung der Formelzeichen befindet sich am Schluss des Beitrags.

$$x = C E_v^{-b} \tag{1}$$

Diese Abhängigkeit ist auch für Agglomerate feindisperser Partikeln bei der Dispergierung mit einem Hochdruckverfahren nachweisbar (s. Abb. 5). Dabei vereinfacht sich die Berechnung dadurch, dass die spezifische Energiedichte der am Dispergierwerkzeug anliegenden Druckdifferenz entspricht.

$$E_v = \Delta p \tag{2}$$

Die lineare Abhängigkeit bei logarithmischer Auftragung der Größen ist im Rahmen der Messungenauigkeit gut reproduzierbar und entspricht den Modellvorstellungen für Emulgierprozesse [8]. Eine Erhöhung der Energiedichte erreicht man durch die Erhöhung der Druckdifferenz, wobei Proben mit unterschiedlichen Druckdifferenzen entspannt und vermessen wurden (Druckkurve). Des Weiteren lässt sich die Energiedichte durch die Anzahl der Durchläufe der Suspension durch das Dispergierwerkzeug variieren. In der Umlaufkurve sind Versuche mit 1, 2, ... und 5 Durchläufen zusammengestellt. Dabei zeigt die erste Methode eine stärkere Verringerung der Partikelgröße entsprechend einem betragsmäßig größeren Parameter b . Gegenüber der eingerührten Probe mit einer Ausgangspartikelgröße von $x_{50,3} = 7,8 \mu\text{m}$ zeigt sich zunächst eine Abnahme der Partikelgröße auf $4,8 \mu\text{m}$ (s. Abb. 5). Diese ist auf Sedimentation in der Probenvorlage zurückzuführen, wodurch insbesondere große Agglomerate zurückbleiben, und somit unabhängig von der Druckdifferenz. Eine Zerkleinerung setzt erst bei einer volumenbezogenen Energiedichte von ca. 2 MJ/m^3 ein, was einer Druckdifferenz von 20 bar entspricht. Da sich der Druck fast ausschließlich über die Kanäle des Mikromischers abbaut, ist eine Untersuchung der Zerkleinerungswirkung der Strömung im Mikromischer möglich. Beispielsweise lässt sich mit einer Energiedichte von 9 MJ/m^3 entsprechend einer Druckdifferenz von 90 bar eine Zielpartikelgröße von $3 \mu\text{m}$ erreichen.

Abbildung 5.
Vergleich der Abhängigkeit zwischen dem mittleren Partikeldurchmesser $x_{50,3}$ und spezifischem Energieeintrag E_v für ein Hochdruckverfahren mit einem Rotor-Stator-Dispergator „Ultraturrax“.

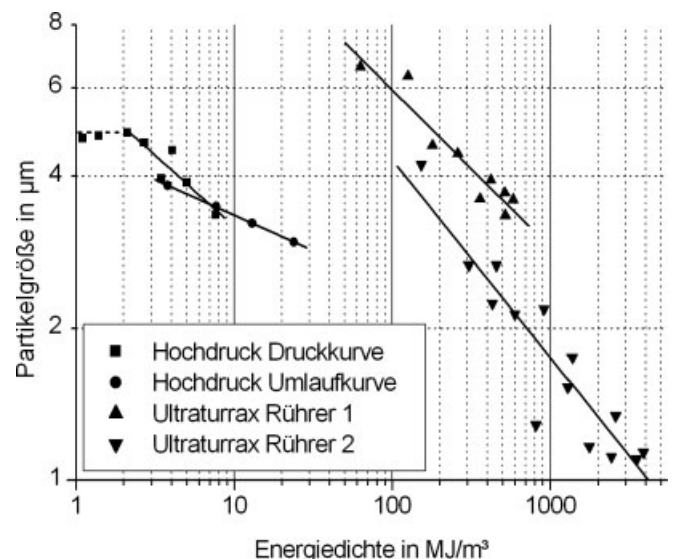
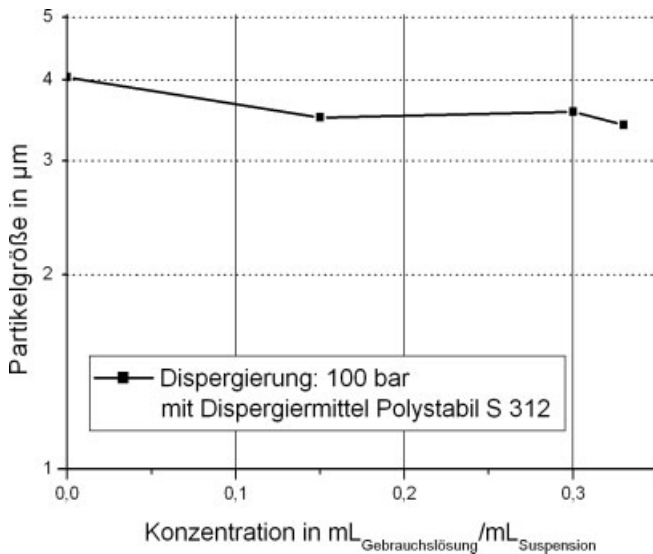


Abbildung 6.
Einfluss der Zugabe eines Dispergiermittels auf das Dispergierergebnis.



Die Ergebnisse lassen sich bezüglich dem Energieeinsatz mit etablierten Verfahren über Versuche mit einem Labordispergator, dem Rotor-Stator-Dispergator „Ultraturax“ der Firma IKA-WERKE GMBH, vergleichen. Bei dem eingesetzten Dispergator werden die Partikeln beim Ein- und Austritt aus den Spalten des Rotors und des Stators mit Dehnspannungen und im Spalt zwischen Rotor und Stator mit einer Scherspannung beansprucht. Die Dispergierung erfolgt absatzweise in einem Suspensionsgefäß.

Hierbei wird beispielsweise zum Erreichen der oben genannten Zielpartikelgröße von 3 µm eine Energiedichte von 260 MJ/m³ benötigt. Die in Abb. 5 dargestellten Ergebnisse weisen allgemein eine im Vergleich zum absatzweisen Rotor-Stator-Verfahren erheblich höhere Energieeffizienz des untersuchten Hochdruckverfahrens auf. Um eine bestimmte Agglomeratgröße zu erhalten, ist nur ein Zehntel der in Rotor-Stator-Verfahren aufzuwendenden Energiedichte notwendig.

Durch den Einsatz von Dispergiermitteln wird die Reagglomeration der Partikeln in der Suspension während und nach der Dispergierung vermindert. Dazu wurde das anionische Dispergiermittel Polystabil S 312 der Firma STOCKHAUSEN eingesetzt, wobei ein anionisches Dispergiermittel aufgrund des negativen Zeta-Potenzials der suspendierten Partikeln in Höhe von -32 mV die Oberflächenladung verstärkt (Zeta-Potenzial $\zeta < -100$ mV). Die Experimente zeigen eine geringe Reduktion der Partikelgröße von 4 µm auf 3,5 µm bei der Zugabe des genannten Dispergiermittels (s. Abb. 6). Daraus lässt sich schließen, dass nur ein geringer Anteil der Partikeln reagglomeriert bzw. dass auch die Zugabe eines Dispergiermittels eine Reagglomeration im Verfahrensbereich nicht verhindert. Die Unterscheidung beider Mechanismen bedarf weiterer Studien. Der Vergleich mit einem weiteren Dispergiermittel (Na₄P₂O₇) unterstützt die dargestellten Ergebnisse.

5 Bedeutung für die Praxis

Hochdruckverfahren ermöglichen eine effektive Dispergierung der Agglomerate durch einen hohen Leistungseintrag bezogen auf das dispergierte Suspensionsvolumen. Durch die Zwangsführung der Suspensionsströmung durch das Dispergierwerkzeug wird eine hohe Energieeffizienz des Verfahrens erreicht. Die Problematik der Abrasion erschwert die Weiterentwicklung von Hochdruckdispergierverfahren für die Dispergierung nanoskaliger Agglomerate. Durch besonders effiziente Dispergierwerkzeuge, die entsprechend dem untersuchten Mikromischer aus Mikrostrukturen aufgebaut sind, lassen sich die notwendigen Druckdifferenzen und entstehende Abrasion minimieren. Mikroverfahrenstechnische Komponenten besitzen in der Dispergierung ein großes Potenzial, und Formätzen ist ein preiswertes Produktionsverfahren, um derartige Komponenten herzustellen.

Eingegangen am 18. Februar 2004 [K 3391]

Formelzeichen

E_v	[MJ/m ³]	volumenbezogene Energiedichte
b	[-]	Anpassungsparameter
C	[µm ³ /MJ]	Anpassungsparameter
Δp	[Pa]	Druckdifferenz
x	[µm]	Partikelgröße
$q_{3,\log}$	[-]	logarithmische Dichteverteilung der Partikelgröße
ζ	[mV]	Zeta-Potenzial

Literatur

- [1] J. Raasch, Beanspruchung und Verhalten suspendierter Feststoffteilchen in Scherströmungen hoher Zähigkeit, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) 1961.
- [2] J. Krekel, Herstellung und Messung von Scherströmungen mit extrem großer Schubspannung und ihr Einfluss auf die Zerkleinerung von Agglomeraten, *Dissertation* Universität Karlsruhe (TH) 1964.
- [3] S.V. Kao, S. G. Mason, *Nature* 1975, 253, 619.
- [4] K. Higashitani, K. Iimura, H. Sanda, *Chem. Eng. Sci.* 2001, 56, 2927.
- [5] Meyer-Dulheuer, *DE 202 06 371 U1*, München 2002.
- [6] M. Pohl, H. Schubert, vorgetragen bei der GVC-Fachausschusstagung „Partikelmessstechnik“, Freiburg 2003.
- [7] N. Stehr, Zerkleinerung und Materialtransport in einer Rührwerkskugelmühle, *Dissertation*, TU Braunschweig 1982.
- [8] H. Karbstein, Untersuchungen zum Herstellen und Stabilisieren von Öl-in-Wasser-Emulsionen, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) 1994.