

Untersuchungen zur thermischen Stabilität von Nanopartikeln in Laborflammen

N. Teuscher, W. Baumann, M. Hauser, Schunck, A., H.-R. Paur, D. Stapf

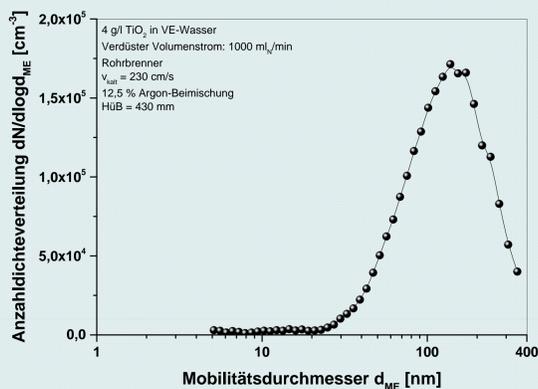
Motivation

Nanopartikel sind in vielen Produkten enthalten, wie z.B. Ruß in Autoreifen, TiO₂ in Wandfarben und Kosmetika und SiO₂ in PET-Flaschen und man geht davon aus, dass künftig immer mehr Konsum-Güter Nanomaterialien enthalten (Walser et al., 2012). Das Deponieren von unbehandeltem Abfall in Deutschland ist seit 2005 verboten, weshalb letzten Endes nur die energetische Verwertung in einer Verbrennungsanlage in Frage kommt. Bisher gibt es nur wenige Studien, die sich mit dem Verhalten der Nanopartikel in diesen Anlagen und einer möglichen Freisetzung beschäftigen.

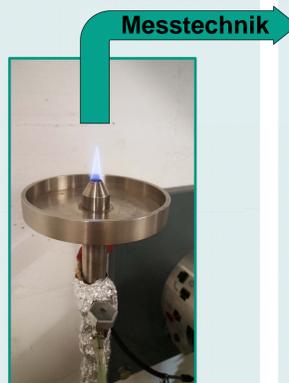


Aufbau und Messtechnik

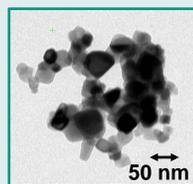
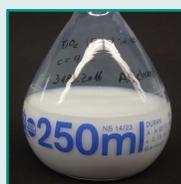
Der Einfluss einer Flamme auf die Partikelgrößenverteilung soll in Abhängigkeit der Temperatur untersucht werden. Hierzu wird eine Suspension aus TiO₂-Nanopartikeln (Aeroxide® P25 von Evonik) erzeugt, zerstäubt und gemeinsam mit der Brenngasmischung Ethylen und Luft in einen Rohrbrenner geleitet. Der Rohrbrenner wird stöchiometrisch betrieben, sodass kein Ruß entsteht. Durch Zugabe von Inertgas (Argon) kann die Flammentemperatur abgesenkt werden. Über der Flamme kann Messtechnik, wie ein Mobilitätsanalysator (SMPS), ein elektrischer Niederdruckimpaktor (ELPI) oder eine TEM-Probenahme installiert werden. Um eventuelle Veränderungen des Aerosols messen zu können, muss zunächst der Ausgangszustand charakterisiert werden. Die zugehörige SMPS-Messung ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



Partikelgrößenverteilung über dem Rohrbrenner bei nicht gezündeter Flamme



Messtechnik



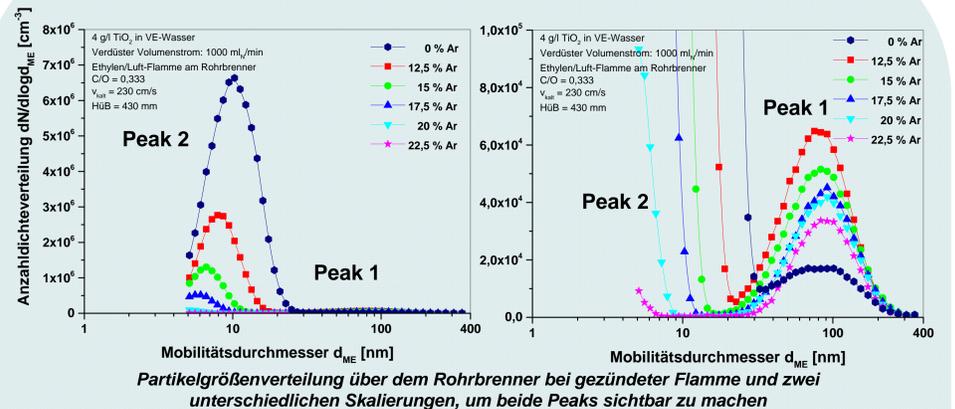
Suspendieren

Zerstäuben

Versuchsaufbau zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Nanopartikeln

Ergebnisse

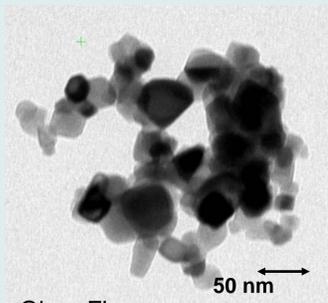
Wenn die Flamme gezündet wird, verändert sich die Partikelgrößenverteilung erheblich. Der Modalwert, der zuvor bei ca. 140 nm lag, liegt nun bei ca. 10 nm und die Anzahlkonzentration ist stark gestiegen. Wird zusätzlich Argon hinzugegeben, wodurch die Flamme abgekühlt wird, so verschiebt sich der Modalwert von Peak 2 zu kleineren Partikeldurchmessern, während die Anzahlkonzentration sinkt. Aufgrund des großen Unterschieds in den Anzahlkonzentrationen ist im linken Diagramm nicht zu sehen, dass der Peak 1 nach wie vor vorhanden ist (siehe rechtes Diagramm).



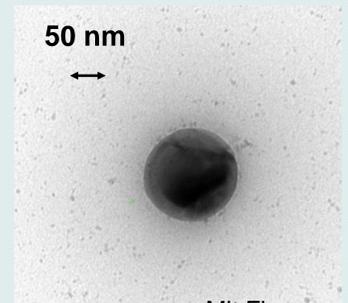
Daten der Lognormal-Fits der oben gezeigten Partikelgrößenverteilung

| Ar-Anteil [%] | gesamt | | | | Peak 1 | | Peak 2 | |
|---------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|------------------|---------------------------|-------------------------|------------------|---------------------------|
| | c _M [mg/m ³] | c _N [cm ⁻³] | d _{modal} [nm] | σ _{geo} | Anteil c _M [%] | d _{modal} [nm] | σ _{geo} | Anteil c _M [%] |
| 0 | 5,35·10 ⁻² | 2,67·10 ⁶ | 78 | 1,8 | 82,93 | 11,6 | 1,49 | 17,07 |
| 12,5 | 9,13·10 ⁻² | 9,20·10 ⁵ | 79 | 1,66 | 98,37 | 8 | 1,35 | 1,63 |
| 15 | 8,87·10 ⁻² | 3,45·10 ⁵ | 82 | 1,67 | 99,68 | 6,5 | 1,3 | 0,32 |
| 17,5 | 7,66·10 ⁻² | 1,29·10 ⁵ | 86 | 1,6 | 99,91 | 5,8 | 1,27 | 0,09 |
| 20 | 6,83·10 ⁻² | 3,29·10 ⁴ | 87 | 1,63 | 99,99 | 5 | 1,23 | 0,01 |
| 22,5 | 5,43·10 ⁻² | 1,76·10 ⁴ | 89 | 1,58 | 100 | 4,7 | 1,2 | 0 |

Auch die Morphologie ändert sich beim Flammendurchgang. Das Ausgangsaerosol ist im linken Bild zu sehen. Die Agglomerate sind ca. 150 bis 200 nm groß und bestehen aus Primärpartikeln, die im Bereich von 25 nm liegen. Das Aerosol nach der Verbrennung ist im rechten Bild zu sehen, wobei teilweise große kugelförmige Partikel, sowie viele kleine Partikel im Größenbereich von 10 nm zu sehen sind, was gut mit den SMPS-Messungen übereinstimmt



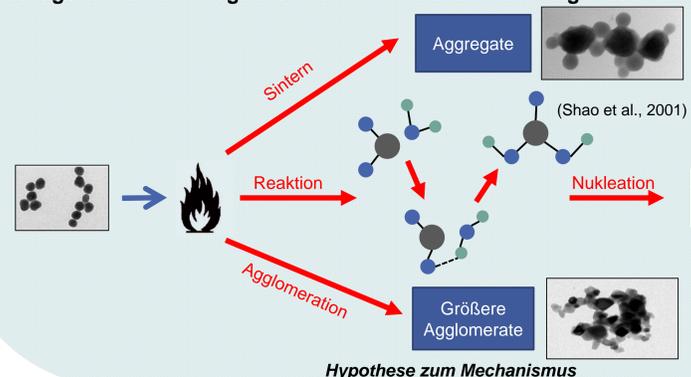
Ohne Flamme



Mit Flamme

TEM-Aufnahmen nach dem Rohrbrenner; links ohne Flamme, rechts mit gezündeter Flamme

Führt man dieselben Versuche in einem Ofen bei gleicher Temperatur und inerte Atmosphäre durch, kann man keine Peakneubildung beobachten. Jedoch ist die Peakneubildung bei Zugabe von Wasserdampf zu sehen, sodass von einer Reaktion auszugehen ist. Ein möglicher Mechanismus ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



Hypothese zum Mechanismus

Zusammenfassung

- Die TiO₂-Partikel sintern in der Flamme, ersichtlich an der Verschiebung von Peak 1 zu kleineren Durchmessern mit steigender Temperatur, sowie an den TEM-Aufnahmen
- Ein neuer Partikelpeak bei ca. 10 nm entsteht (Peak 2), wobei die Anzahlkonzentration und die Masse in diesem Peak mit steigender Temperatur zunimmt
- Ein möglicher Mechanismus zur Reaktion in der Flamme wird gezeigt, wobei TiO₂ bei hohen Temperaturen mit Wasser zu TiO(OH)₂ reagieren kann

Referenzen

- Walser, T. et al. (2012): Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant. In: Nature Nanotech 7, S. 520–524.
Lang, I.-M. et al. (2015): Untersuchungen zur Freisetzung von synthetischen Nanopartikeln bei der Abfallverbrennung. In: K. J. Thomé-Kozmiensky und Michael Beckmann (Hg.): Energie aus Abfall, Band 12. neue Ausg. Nietwerder: TK-Vlg, S. 347–370.
Shao, L. et al. (2001): Reactions of titanium oxides with water molecules. A matrix isolation FTIR and density functional study. In: Chemical Physics Letters 343 (1-2), S. 178–184.