

Forschungsaktivitäten der Dresdner MVT

Prozesse – Produkte – Partikel

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick

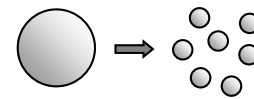
PVT-Seminar, 28. Oktober 2022

Mechanische Verfahrenstechnik (MVT)

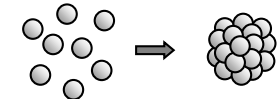
= Partikeltechnologie

= Veränderung und Handhabung disperser Systeme

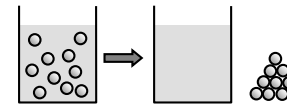
- Ziel:
 - definierte Produkteigenschaften
- Gegenstand:
 - mechanische Grundprozesse
 - Partikelsynthese
 - Lagerung, Transport, Dosierung
 - Partikelgrößenanalyse
- erfordert u.a.:
 - Beschreibung der Partikelmerkmale
 - Verständnis des physikalischen Verhalten von Partikelsystemen



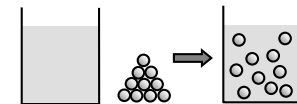
Zerkleinern



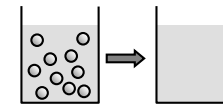
Agglomerieren



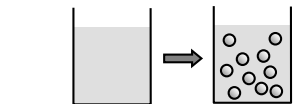
Trennen



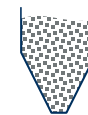
Mischen



Lösen



Fällen/Kristallisieren

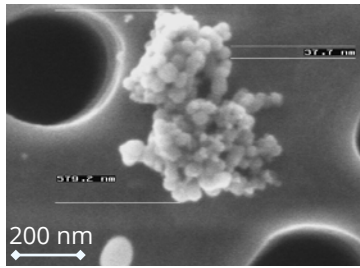


Handhabung

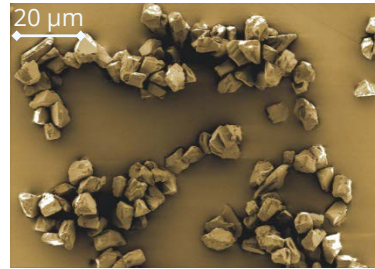


Partikelanalyse

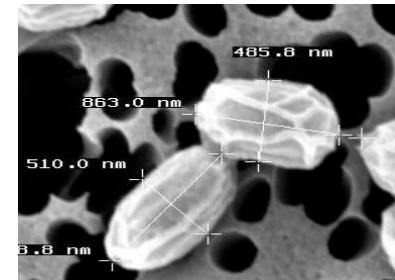
Gegenstand der Partikeltechnologie: Partikelsysteme



Dieselrußaggregat



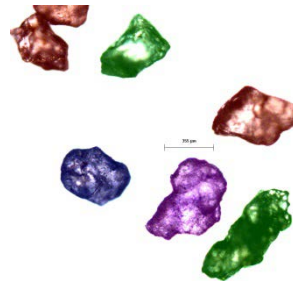
Diamantteilchen



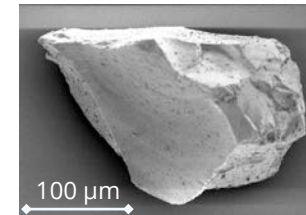
Bacillus subtilis
biologisches Fungizid



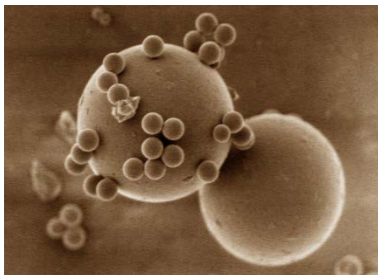
rote Blutkörperchen



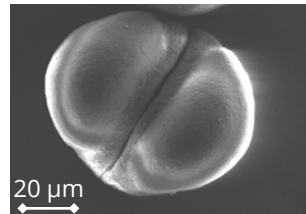
Sandkörner



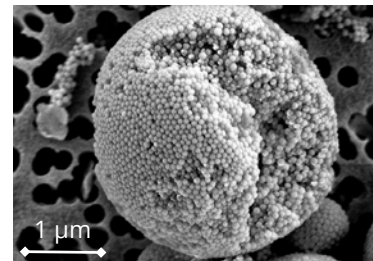
Schleifpartikel



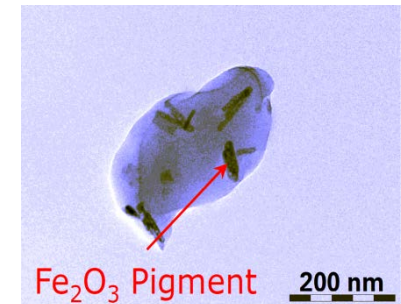
Glaskugeln zum
Sandstrahlen



Fichtenpollen



Trocknungsagglomerat

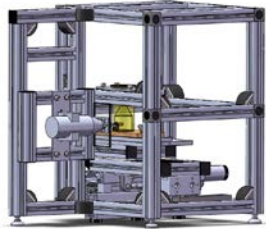


Fe_2O_3 Pigment 200 nm

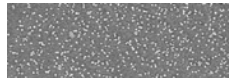
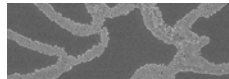
Lackabrieb mit
Buntpigment

Forschungsthemen der Dresdner MVT

Methoden zur Partikelcharakterisierung

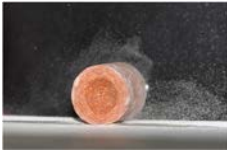


Anfertigung von
Mikroskopie-
präparaten



Nachstellen der Feinstaubbildung

Partikel-
freisetzung
aus Pulvern

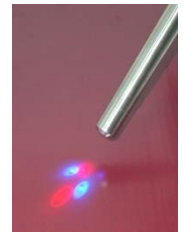
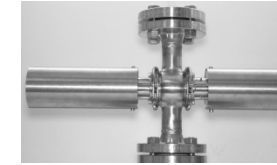


Entwicklung von Partikelsensoren

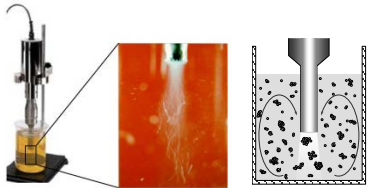


Messgeräte für
Umweltaerosole und
Verbrennungsabgase

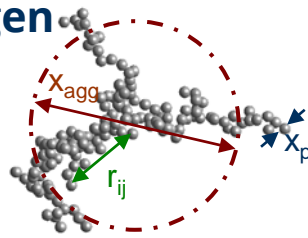
akustische und optische
inline-Sensoren zur
Partikelgrößenanalyse



Physikalische Grundlagen



definiertes Dispergieren
von Partikelagglomeraten



Eigenschaften fraktaler
Partikelagglomerate



optische Eigenschaften
von Partikelsystemen

Partikelbasierte Prozesse

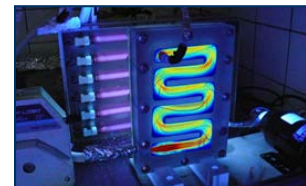
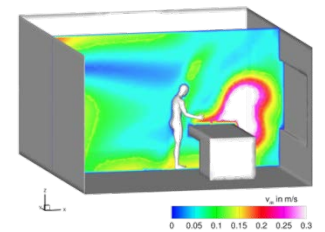
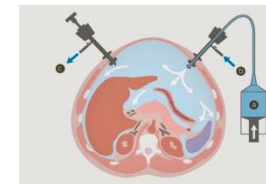


Photo-
katalytische
Abwasser-
behandlung

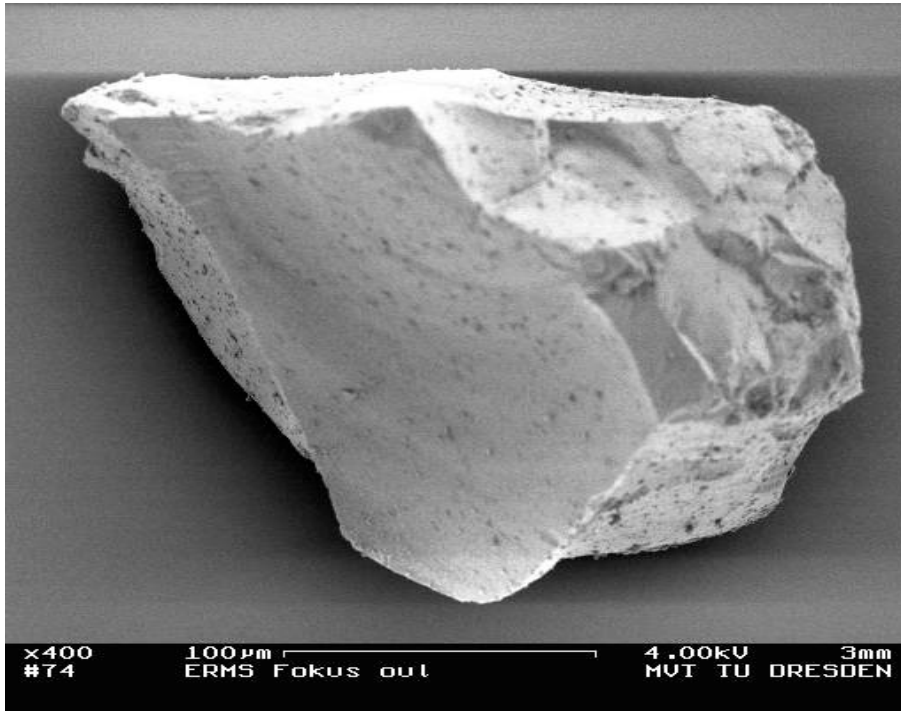
aerosolbasierte
Chemotherapie
für Bauch- und
Brustraum



Nanopartikel-
ausbreitung
an Arbeitsplätzen

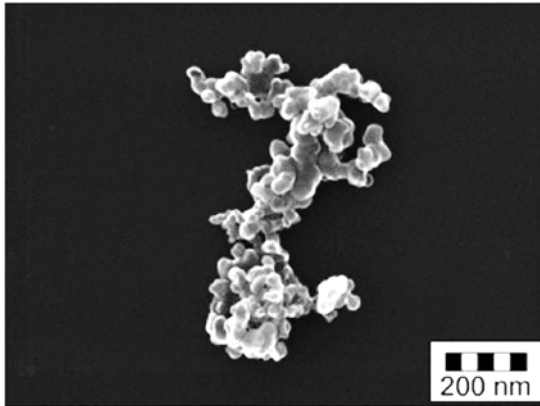
1. Produkte und Partikel

Schleifpartikel



Industrieruße (*Carbon Black*)

21



Albers et al., *Cryst. Res. Technol.*, 50(11):846-865, 2015



elektrisch leitende Schläuche



Druckpasten



Farbpigmente



Verstärkung von Elastomeren

Emulsionen



Sonnencreme



Milch



Lotions und Cremes



Getränke



Herbizite



parenterale Emulsionen

Anstrichfarben und Pigmente



Produkteigenschaften

- inhärente Materialeigenschaften
 - physiko-chem. Eigenschaften, die nur von thermodynam. Zustandsgrößen abh.
 - z.B. Dichte, dielektrische Funktion, Elastizitätsmodul, Schmelztemperatur
- milieubestimmtes Materialverhalten
 - physiko-chem. Eigenschaften, die vom umgebenden Milieu abhängen
 - z.B. Löslichkeit; Streuvermögen, Reflektivität
- verarbeitungsbedingte Materialeigenschaften
 - physiko-chem. Eigenschaften, die von der Herstellung & Verarbeitung abhängen
 - z.B. Dispersitätszustand, Mischungszustand
- Grenzflächeneigenschaften
 - physiko-chem. Eigenschaften der Grenzfläche, abh. von der Materialpaarung
 - z.B. Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie, Lyophilie, isoelektrischer Punkt
- Reaktion der Umwelt auf das Material
 - toxikologische, ökotoxikologische, sensorische Eigenschaften
- anwendungsbezogene Stoffeigenschaften
 - Stabilität, Explosionsgrenzen

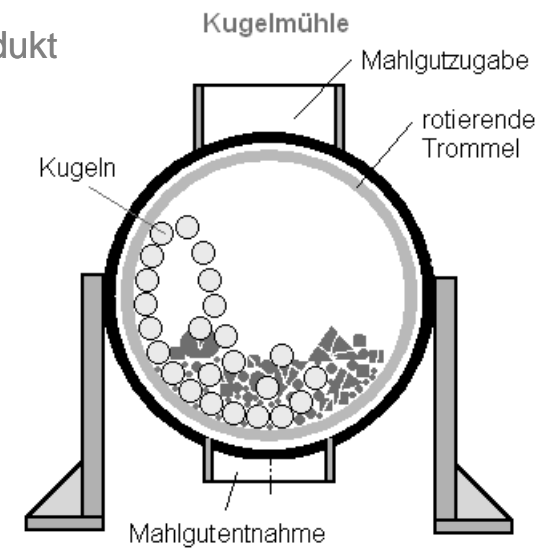
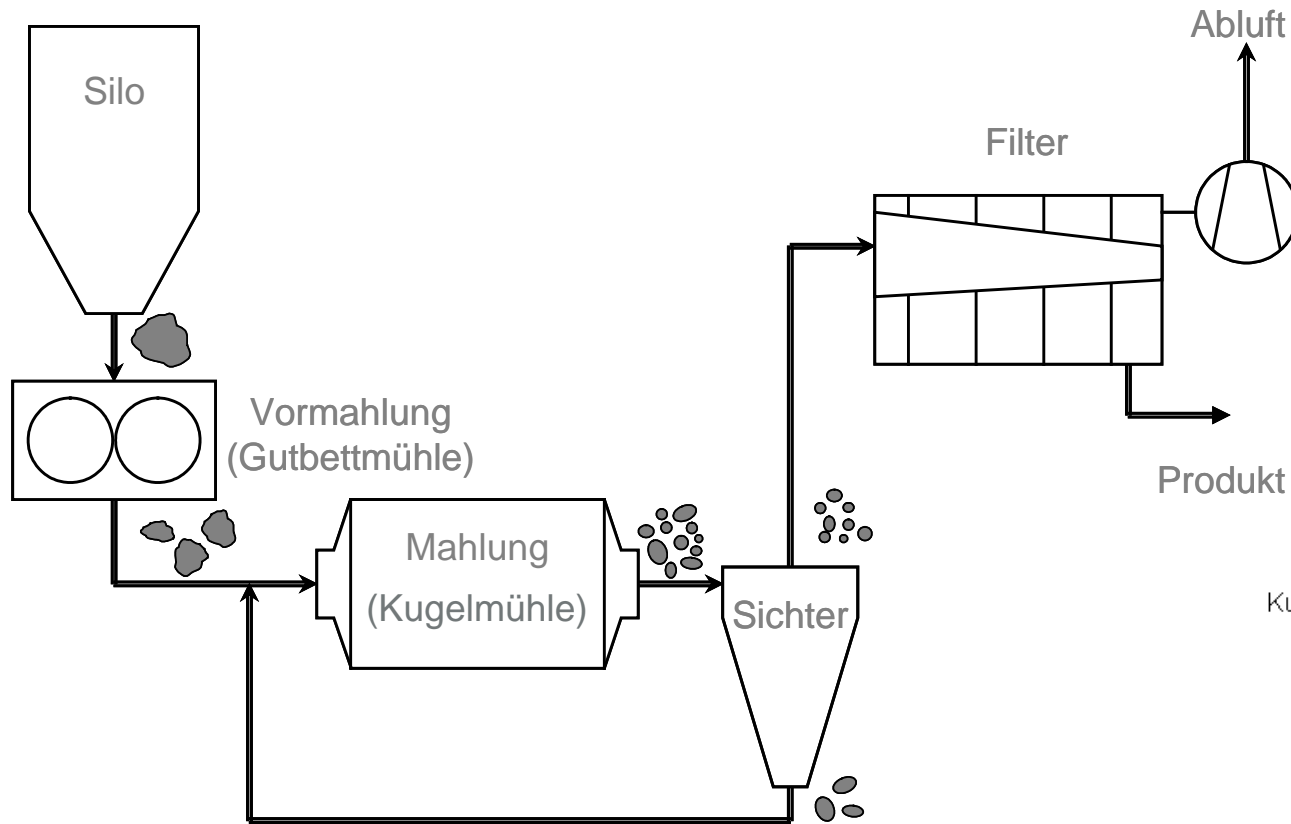
Anwendungsbezogene Stoffeigenschaften

- Stabilität (bzgl. Entmischung, Agglomeration, Oxidation, Schimmel, ...)
- Stresstoleranz (bzgl. dynamischer Belastung, Wechsel der Umgebungsbedingungen)
- Dispergierbarkeit
- Dosierbarkeit, Rieselfähigkeit, Wandhaftung
- Staubung und Partikelfreisetzung
- Schalldämmung
- Deckkraft und Farbton
- Homogenität (einer Beschichtung, Suspension, Pulvermischung, ...)
- Besonderheiten der Messung
 - i.d.R. physiko-chemische Kenngrößen
 - anwendungs- bzw. produktspezif. Anforderungen und Toleranzen
 - mehrdeutige bzw. mehrdimensionale Begriffe (z.B. Stabilität, Dispergierbarkeit; auch Frequenzabh. der Schalldämmung)
 - standardisierte Methoden nicht immer verfügbar

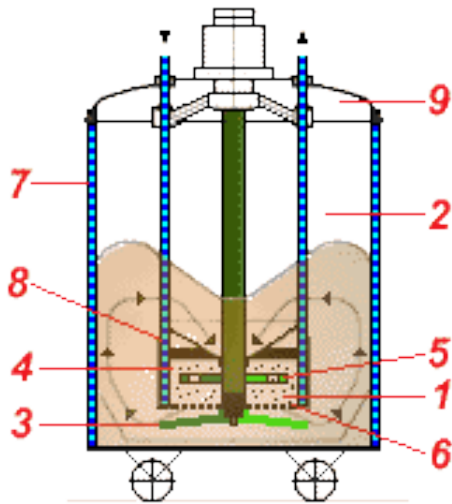


2. Prozesse

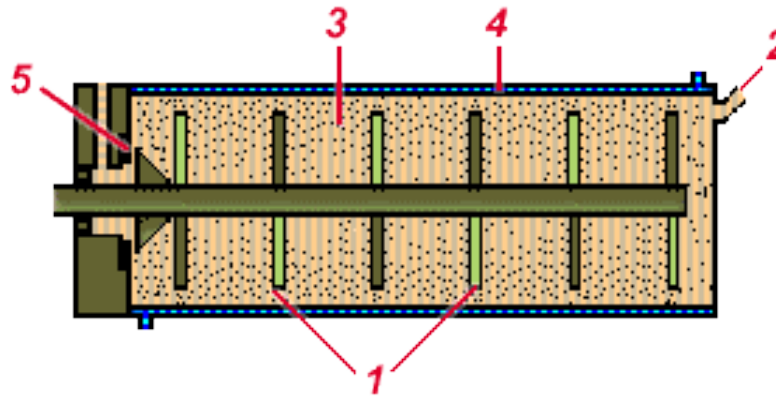
Trockenmahlung von Farbpigmenten



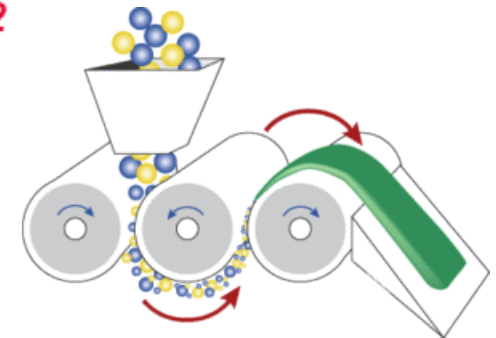
Nassmahlung von Farbpigmenten



Scheibendispergierer
(Dissolver)



Rührwerkskugelmühle

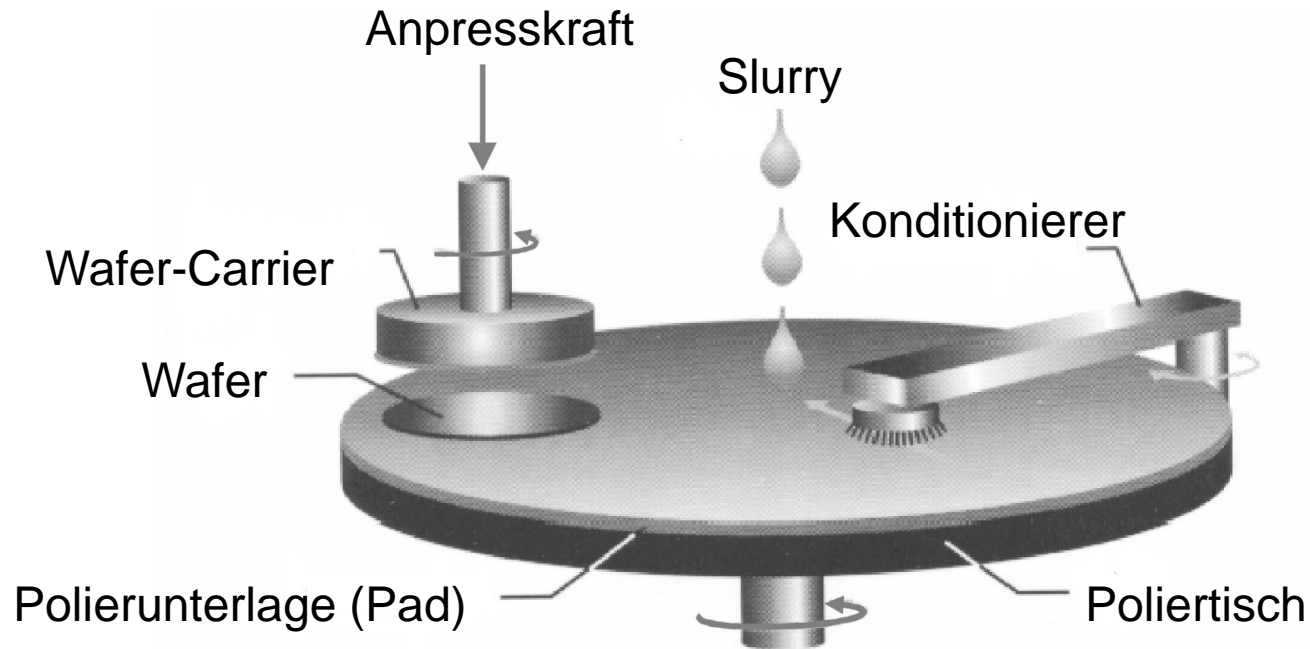


3-Walzen-Stuhl

http://www.exakt.de/uploads/RTEmagicC_illu_dww.gif

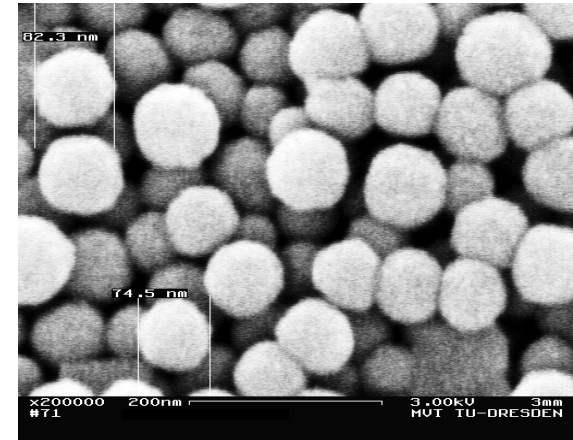
http://berufschule.com/druck/d_a_c_e.htm

Chemisch-Mechanisches Polieren (CMP)

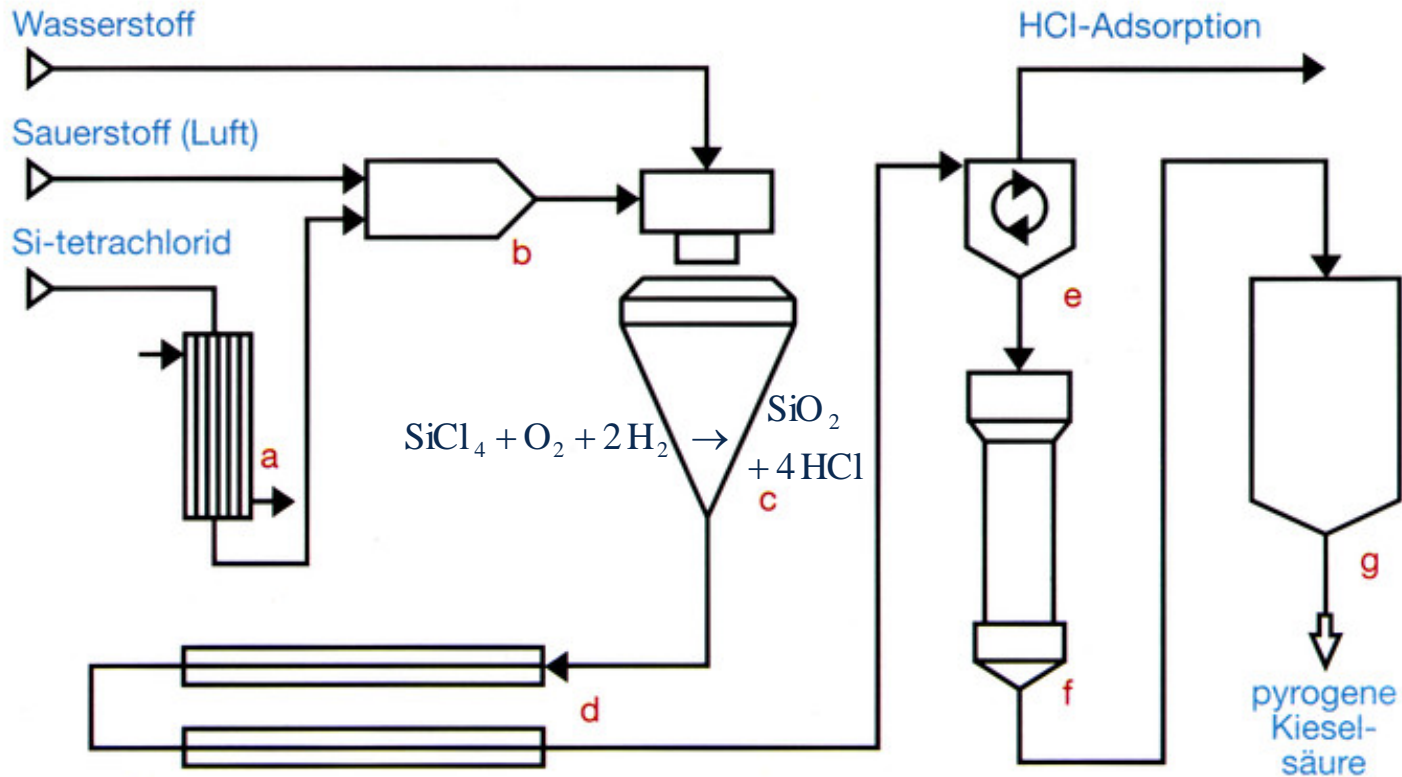


CMP-Suspensionen / CMP-Slurries

- **Partikel:**
 - Siliziumdioxid, Ceroxid, Al_2O_3
 - Partikelgröße: 20 - 200 nm
 - Feststoffgehalt: 1 - 30 Ma.-%
- **Chemikalien:**
 - Oxidationsmittel (H_2O_2 , NO_3^- , ...)
 - Inhibitoren
 - Komplexbildner (NH_3 , Amine, ...)
 - Stabilisatoren (Polyelektrolyte)
 - pH-Puffer (KOH , NH_4OH ; Azetate, ...)
 - Bakterizide, Fungizide



Flammensynthese von SiO₂ (Aerosilprozess)



a: Verdampfer

b: Mischkammer

c: Brenner

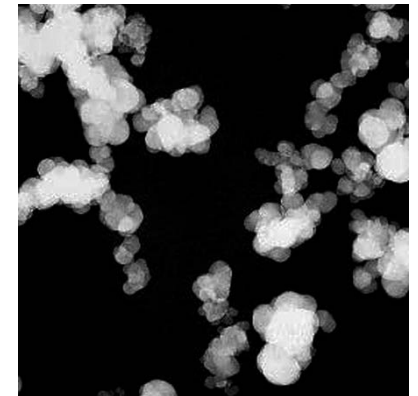
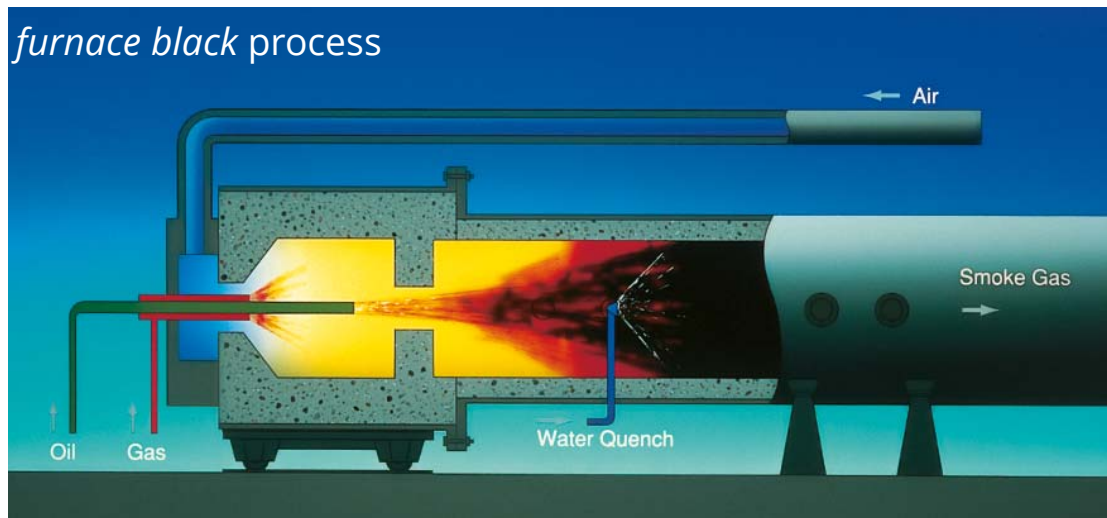
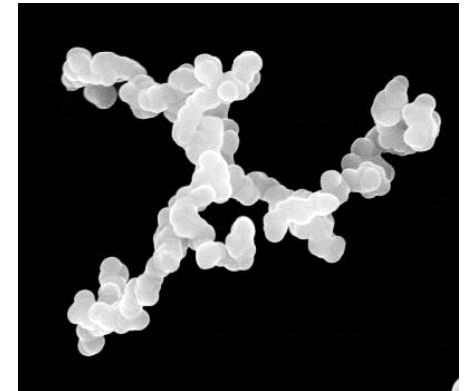
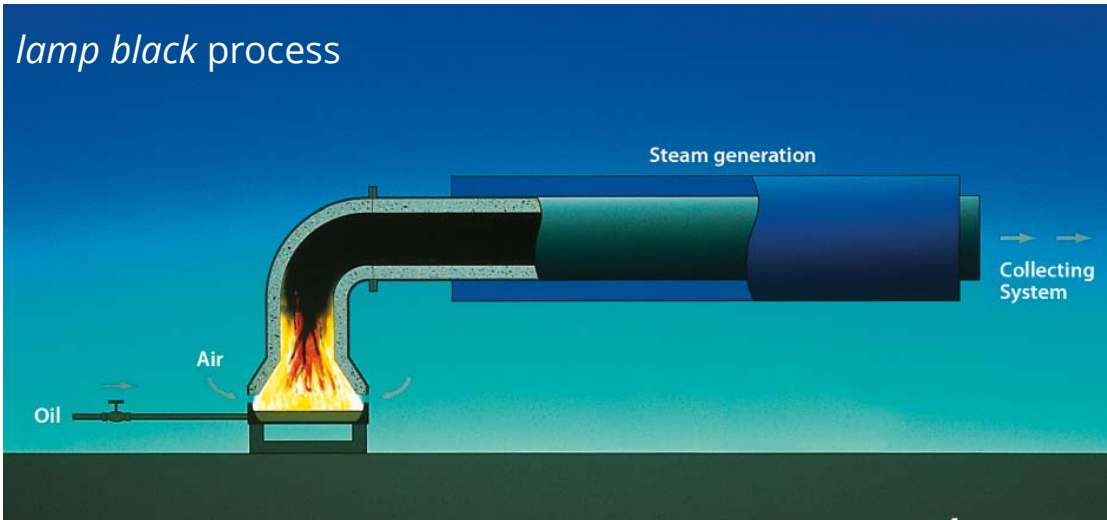
d: Kühlstrecke

e: Abscheidung

f: Entsäuerung

g: Silo

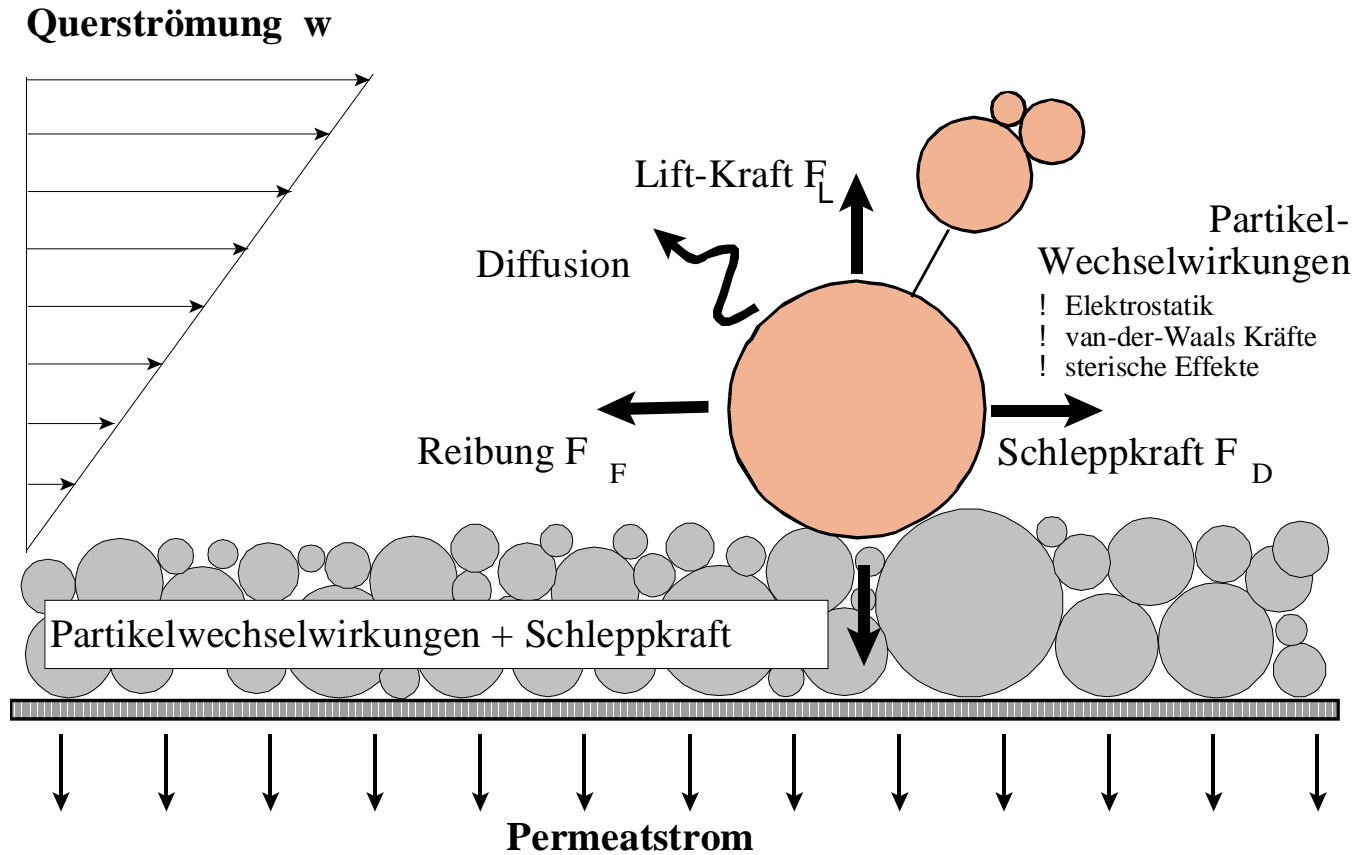
Synthese von Industrieruen



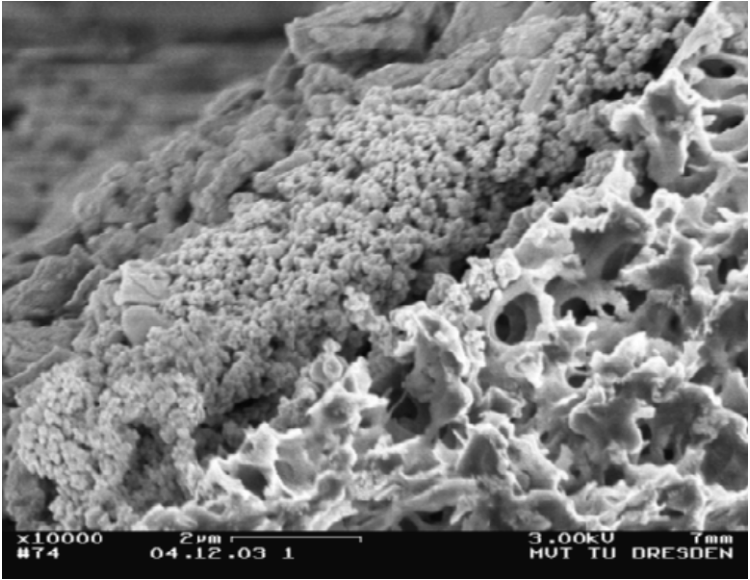
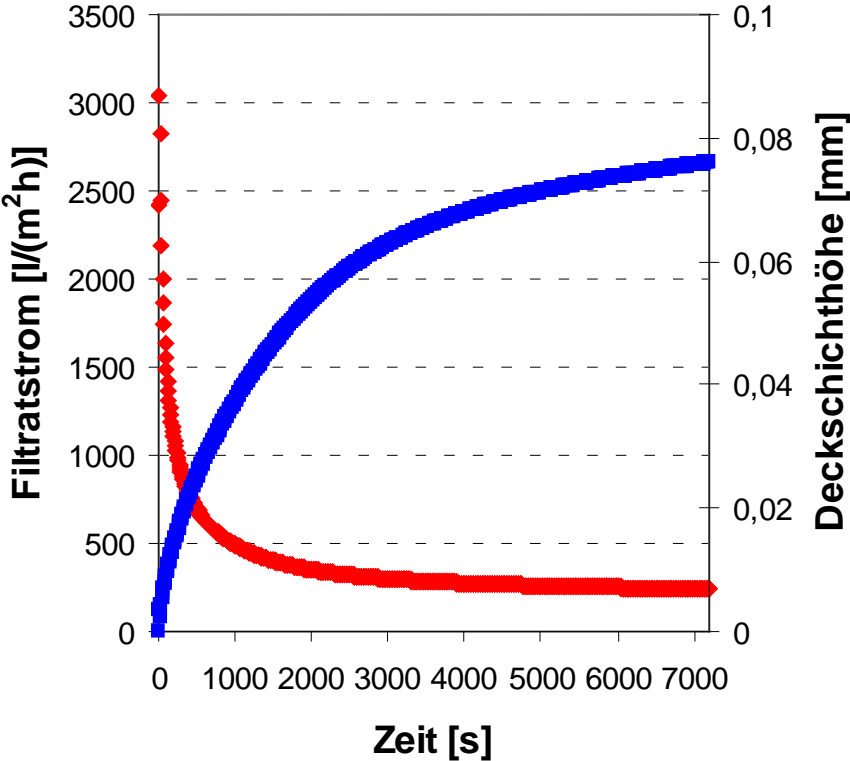
3. Modellbildung

- Beispiel Querstromfiltration -

Querstromfiltration



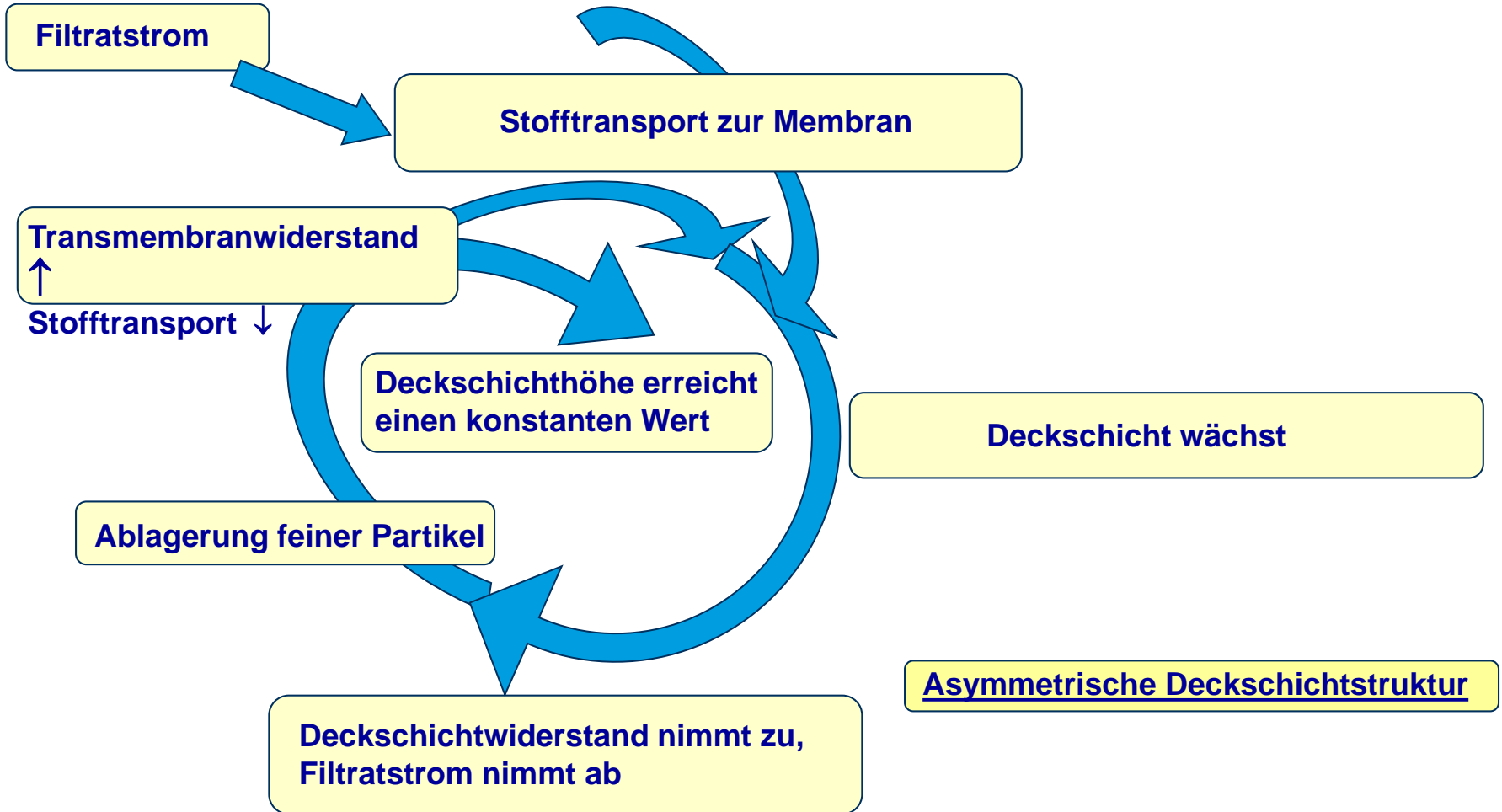
Deckschichtbildung bei der QS-Filtration



Modellbildung für die Querstromfiltration

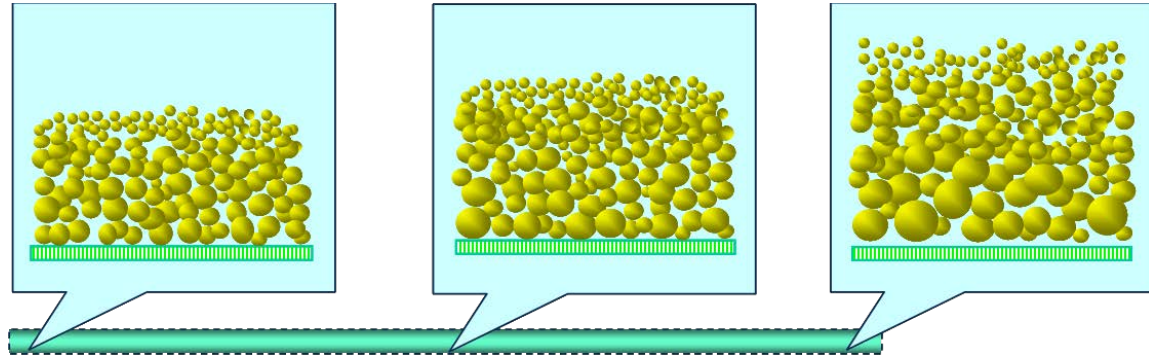
- Welche Fragen soll das Modell beantworten?
- Wie gelangt man zu entsprechenden Modellen?

Modellbildung für die Querstromfiltration

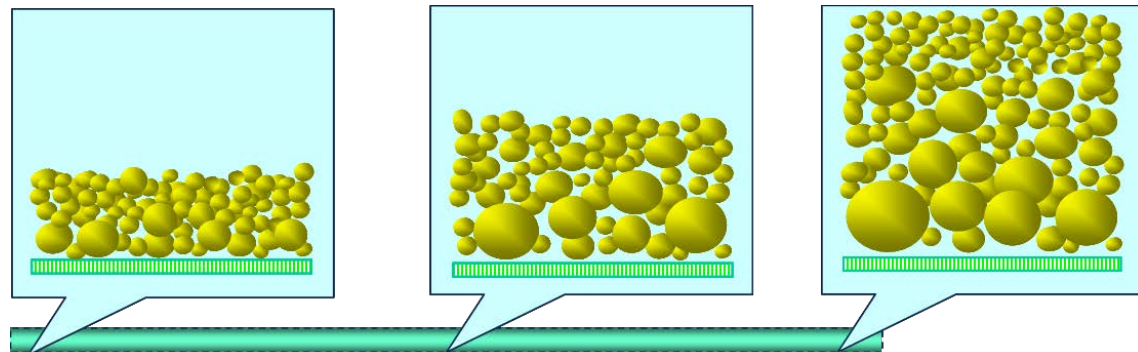


Deckschichtstrukturen entlang der Kapillarmembran

**Fein und eng
verteiltes
Stoffsystem**



**Grob und breit
verteiltes
Stoffsystem**

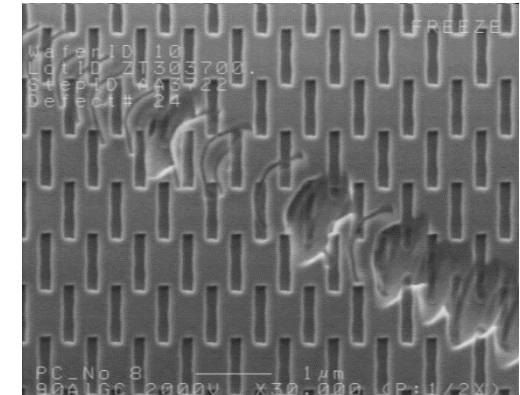
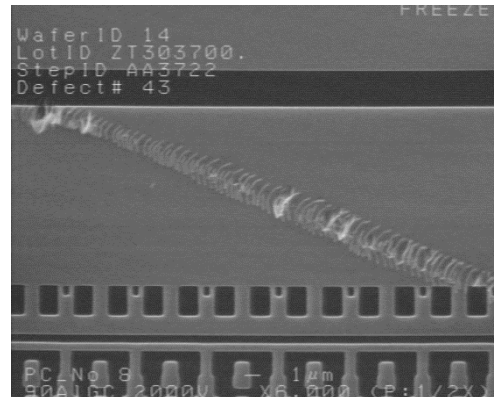
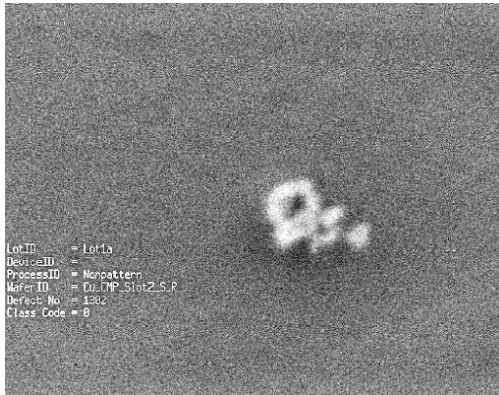
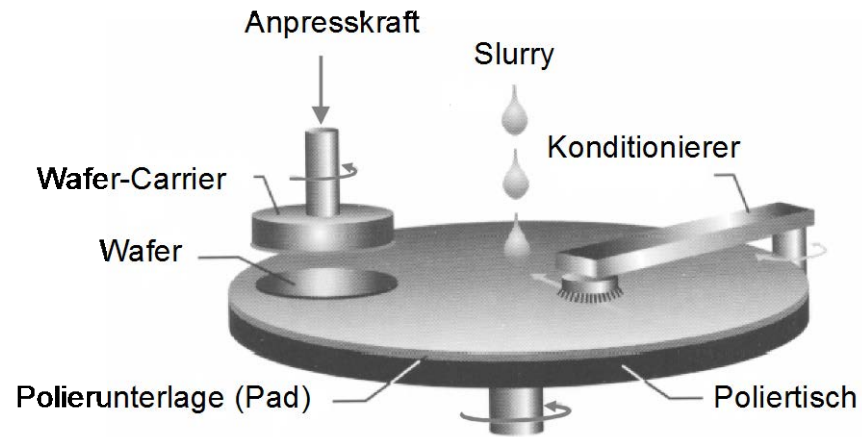


4. Online-Messtechnik

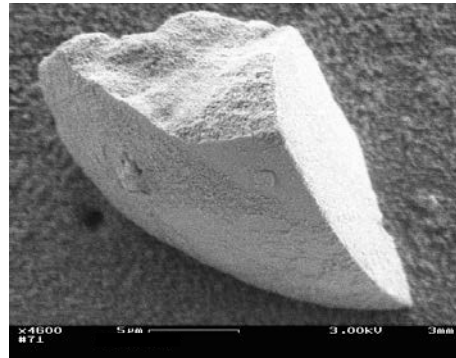
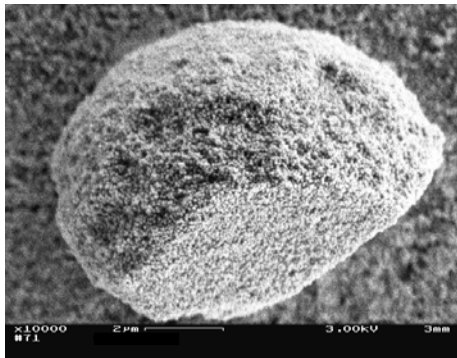
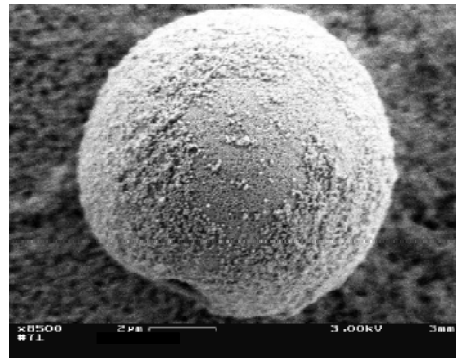
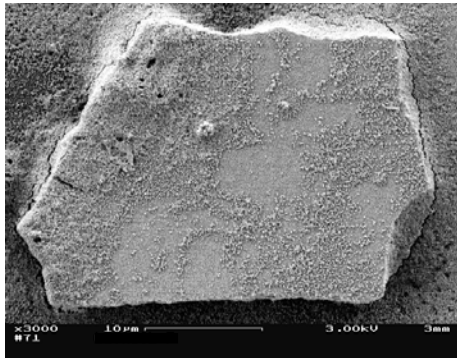
Was heißt Online-Messtechnik?

- off-line
 - Messung in Raum & Zeit deutlich vom Prozess getrennt
 - Probenahme, Probenkonservierung und – vorbereitung
- on-line / in-line
 - Messung nah am / im Prozess, in „Echtzeit“
 - on-line: Probenahme, eventuell Probenvorbereitung
 - keine Wiederholungsmessung
 - typische Probleme:
 - i.d.R. strömende bzw. bewegte Medien
 - Temperaturen, Drücke, pH-Werte etc.: erhebliche Variation oder extreme Werte
 - relevante Modellparameter sind unbekannt
 - allmähliche Verschmutzung der Messzone / Messfenster
 - Abrasion der Messsonden oder Probenahmesonden
 - unsachgemäßer Gebrauch (z.B. als Trittbrett) → *monkey-proofed design*
 - ¡Messtechnik muss an Prozess angepasst werden!

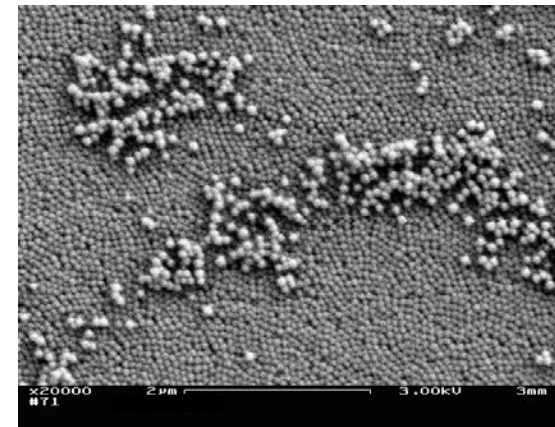
Warum Online? – Beispiel: CMP-Prozess



Großpartikeln in CMP-Slurries



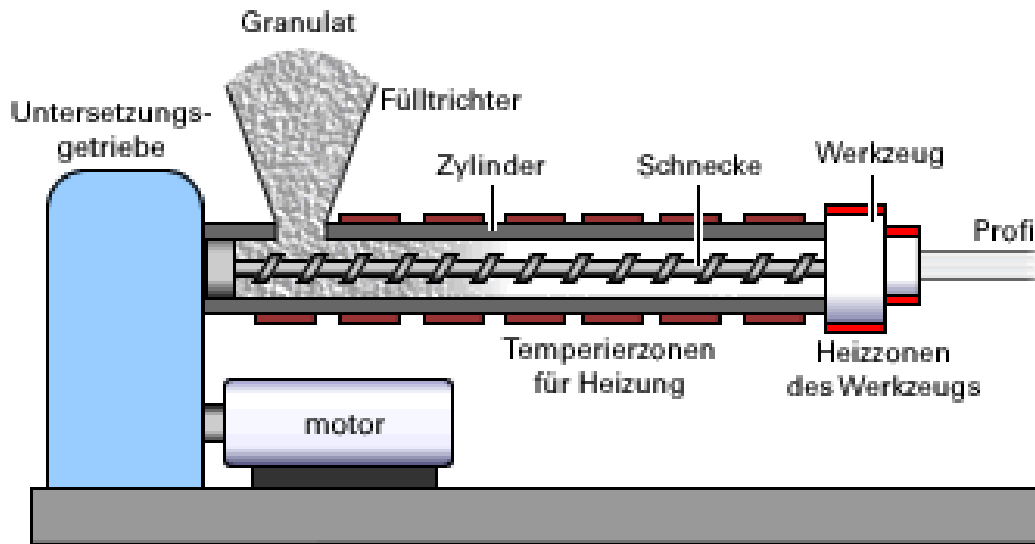
Vergrößerung der Agglomeratoberfläche



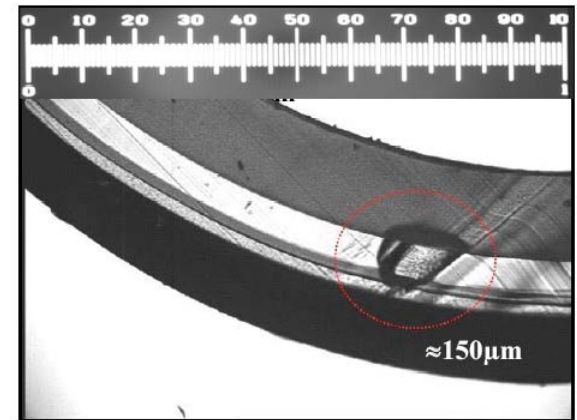
Slurry-Agglomerate (Kieselsol, Grobputz 5 µm-Sieb)

Großpartikelgehalt:
ca. 10 ppm aller Feststoffpartikel

Beispiel: Grobpartikeldetektion am Extruder



http://www.gealan.de/unternehmen/kernkompetenzen_1.html



Fremdpartikel in einem extrudierten Mehrschichtrohr
→ potenzielle Bruchstelle

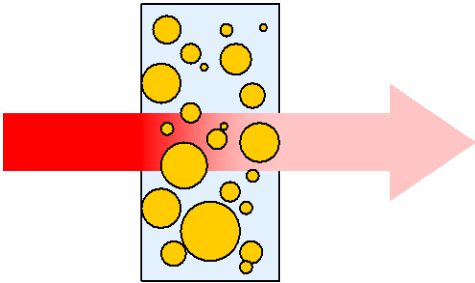
Überwachung von Partikelprozessen

- Welche physikalischen Prinzipien scheinen Ihrer Ansicht nach geeignet zu sein?

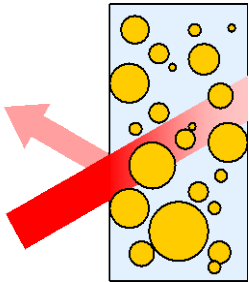
Photometrische Messprinzipien

Beobachtungswinkel

Transmission

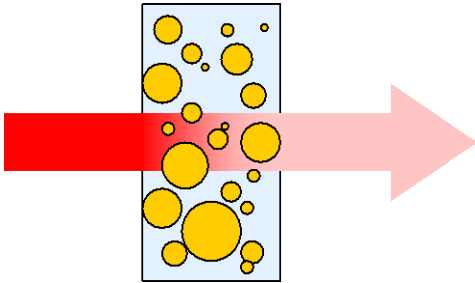


Rückstreuung

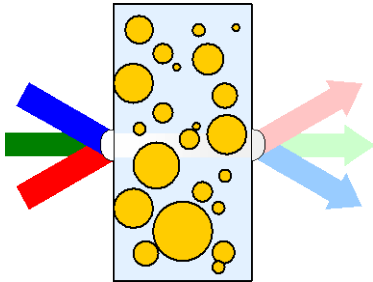


Lichtquelle

monochromatisch

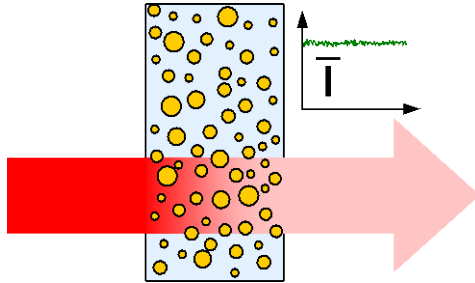


spektral

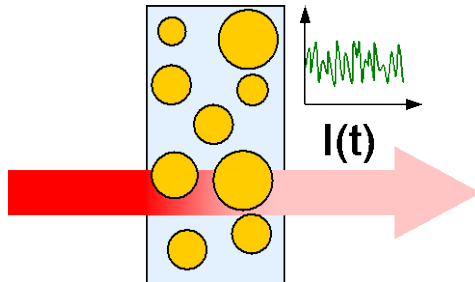


Signalverarbeitung

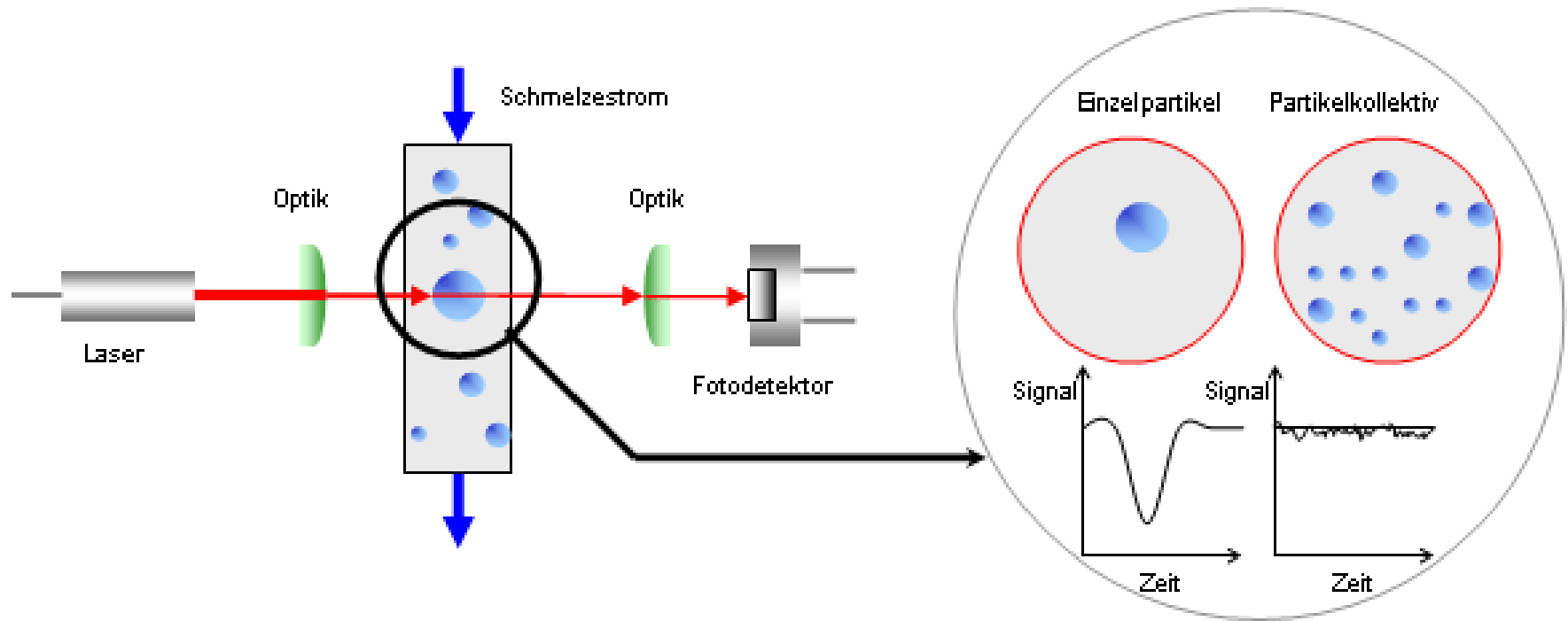
statisch (zeitgemittelt)



dynamisch (zeitaufgelöst)

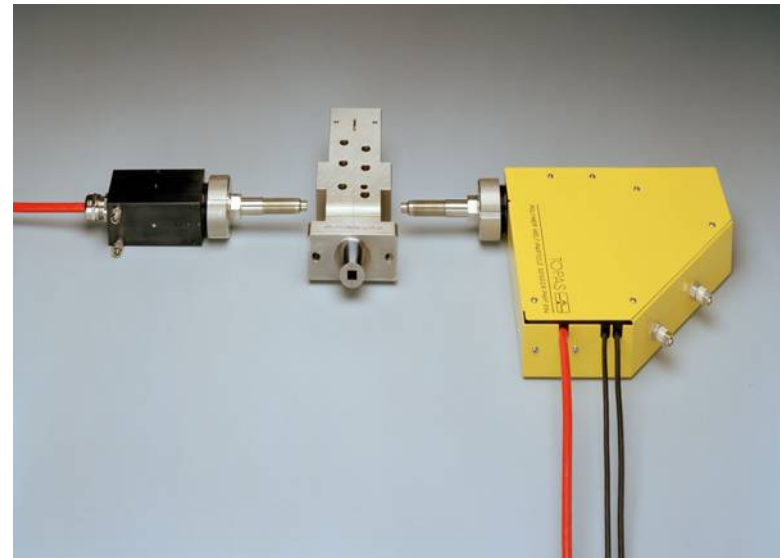
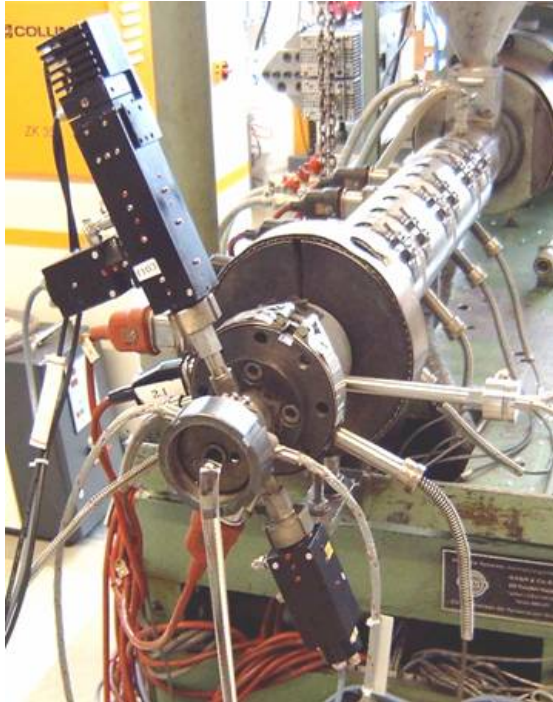


Prozessmikrophotometer 694- Topas GmbH



Quelle: www.topas-gmbh.de

Prozessmikrophotometer 694- Topas GmbH

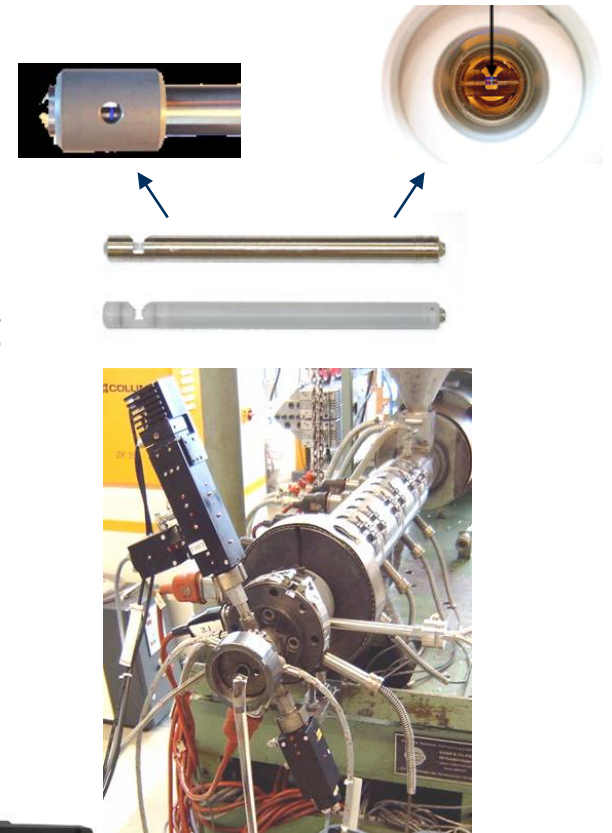


Sensorsystem mit Adapter für den Extruderausgang

Quelle: www.topas-gmbh.de

Optische Prozesssensoren von der MVT Dresden

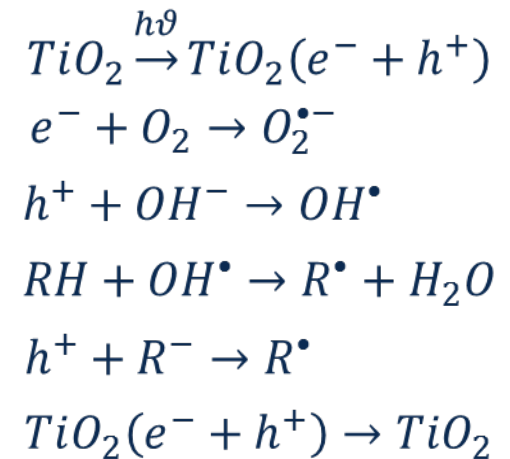
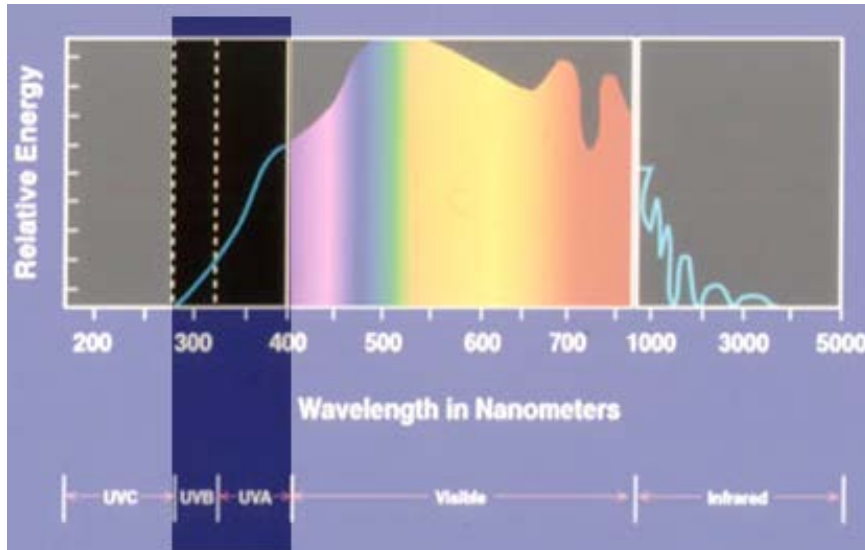
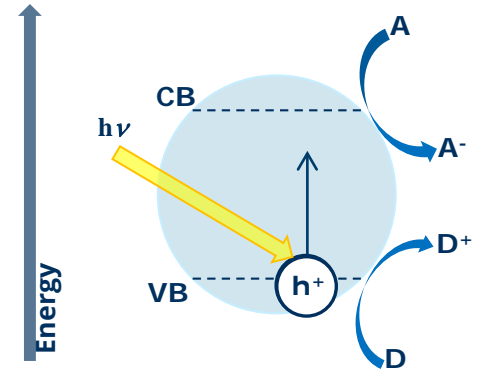
- In-line-Sensoren für Suspensionen
 - basierend auf dynam. und spektraler Extinktion (in Zusammenarbeit mit *Aello*)
 - basierend auf dynam. und spektraler Rückstreuung (in Zusammenarbeit mit *Aello*)
- On-line-Sensors für Polymerschmelzen
 - basierend auf dynam. Extinktion und Rückstreuung (in Zusammenarbeit mit *Topas*)
- Staubmonitor
 - basierend auf dynam. und spektraler Extinktion (in Zusammenarbeit mit *Saxon Junkalor*)



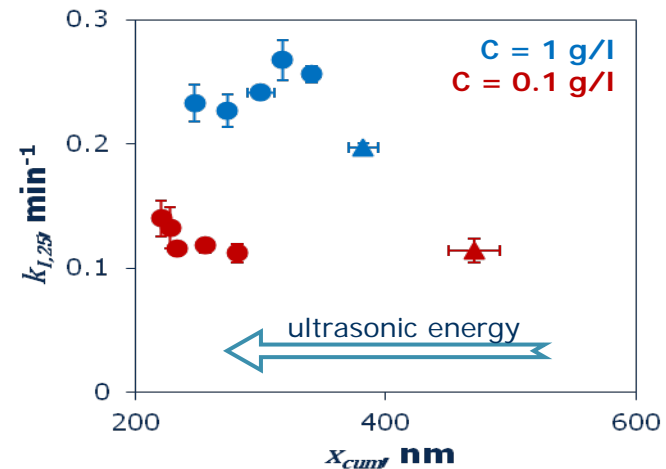
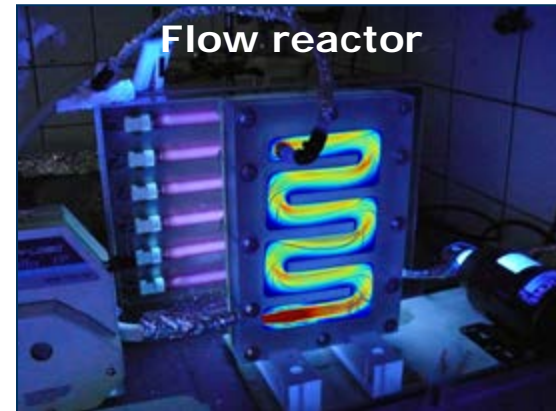
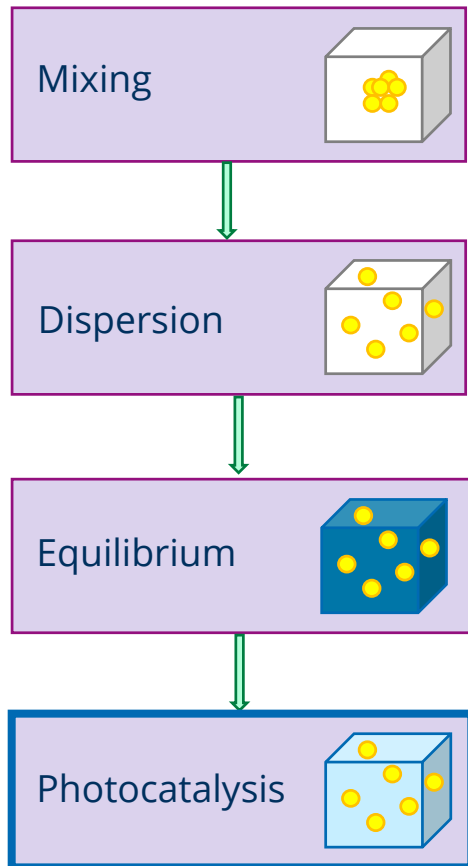
5. Umweltschutz/Arbeitssicherheit

– Fokus: Neue Prozesse –

Photokatalyse



Neuartiger Versuchsreaktor zur Photokatalyse



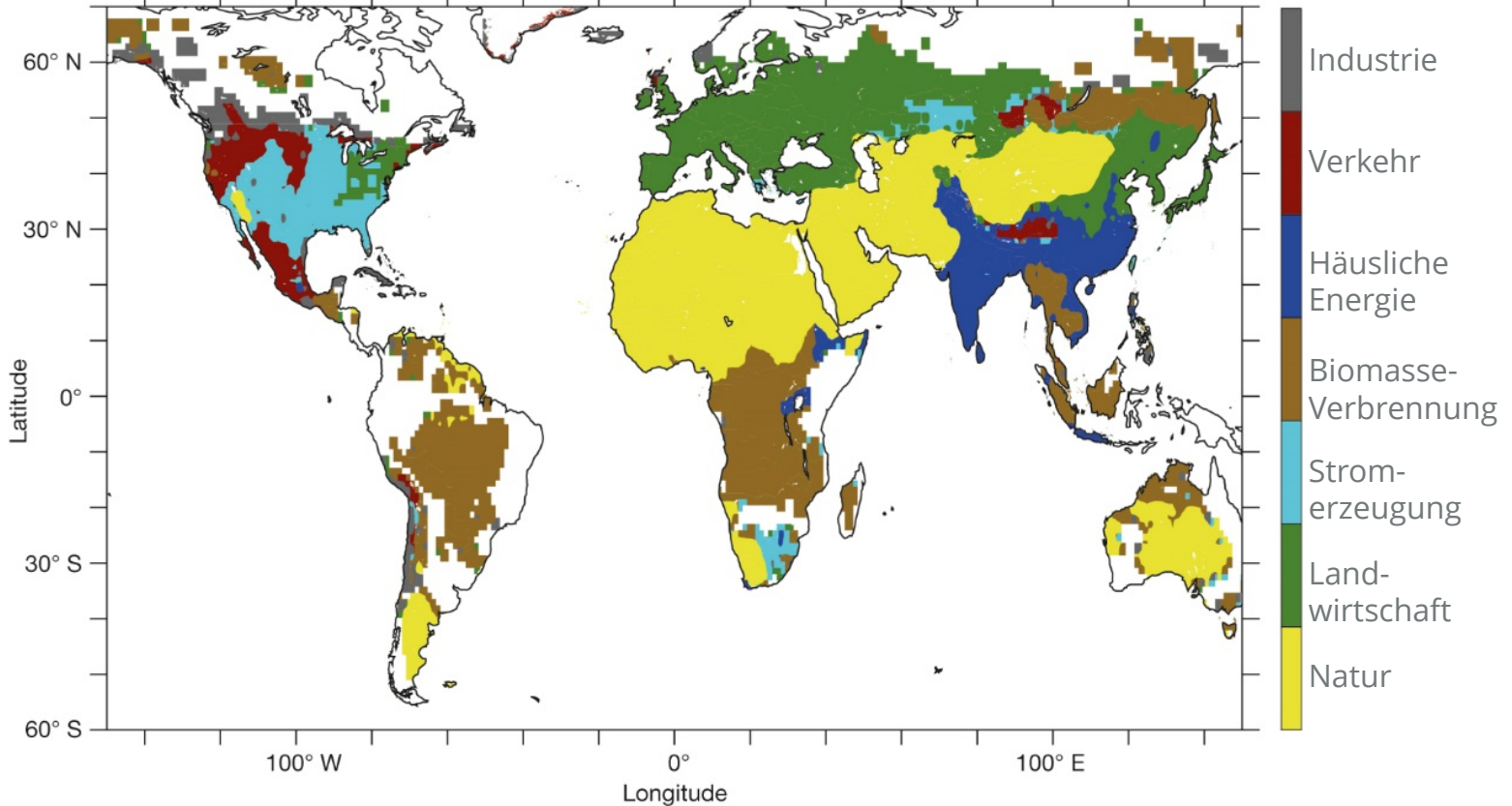
Reaktionsrate vs. Aggregatgröße

6. Umweltschutz/Arbeitssicherheit

- Fokus: Partikelcharakterisierung -

Sterblichkeitsrate infolge atmos. Luftverschmutzung

Lelieveld et al., *Nature*, 525, 367-371, 2015; doi:10.1038/nature15371



- Verschmutzung: mineral. & kohlenstoffhaltiger Feinstaub, NO_x , SO_2 , O_3
- partikuläre Verschmutzung relevant: auch am Arbeitsplatz und im Haushalt

Messung von Umweltaerosolen



- Rußaggregate mit auf der Oberfläche adsorbierten Organika

UFIPOLNET Project - Ultrafine Particle Monitor

- EU-Projekt “UFIPOLNET” – Entwicklung eines neuen Messgerätes für Umweltaerosol in Luftüberwachungssystemen
- Anforderungen:
 - einfache Integration in bestehende Monitoringsysteme
 - kontinuierliche Überwachung (24 h / 365 d)
 - geringe Kosten für Anschaffung und Unterhaltung
- Ergebnis:
 - Kommerzielles Messgerät (TSI)
 - Partikelgröße: 20 nm ... >200 nm, 6 Kanäle
 - Zeitauflösung: 15 min
 - Konzentration: 50 ... 106 particles/cm³ at 200 nm
 - keine radioaktive Quelle
 - nachgewiesene Langzeitstabilität



Staubung und Freisetzung von feinen Partikeln

(Göhler & Stintz, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 617:012029, 2015)

- “Staubung”sverhalten
 - beliebte Kenngröße für Pulver
 - Messgrößen, Messbedingungen & Pulverbeanspruchungen variieren
 - oft basierend auf Massenanteilen und dem aerodynamischen Äquivalentdurchmesser
- MVT Dresden:
 - *Staubungskennwert* aus Partikelgrößenverteilung
 - bei definierter schwacher Beanspruchung und moderater Partikelkonzentration
 - nicht-invasive Partikelgrößenanalyse
 - muss ergänzt werden um anzahlbasierte Quantifizierung freigesetzter Feinstaubpartikel
 - **generell**: reale Beanspruchungsszenarien müssen bei Freisetzungsanalyse abgebildet werden



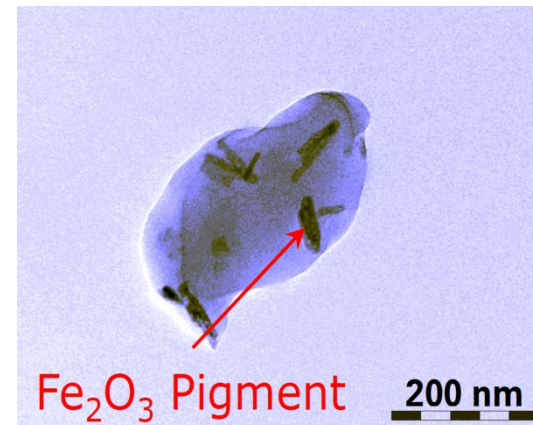
Quantitative Bewertung des Staubungsverhaltens von Pulvern

- Wie würden Sie vorgehen?

Freisetzung von Nanopartikeln (bei Beanspruchung von Oberflächen)

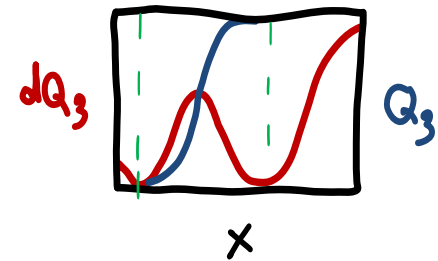
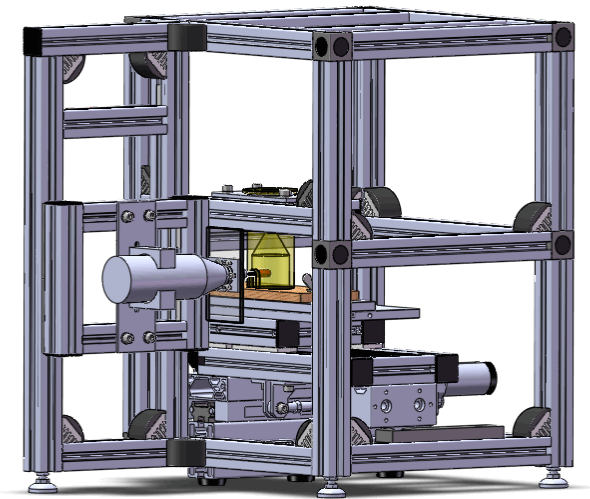


- Nanopartikel enthalten in
 - Autolacken
 - Anstrichfarben
 - Kompositwerkstoffen
- mögliche Freisetzung durch
 - Abrieb
 - Bohren, Fräsen, ...
 - Verwitterung der Matrix
- relevant weil
 - Gefährdung durch Nanopartikel noch nicht verstanden



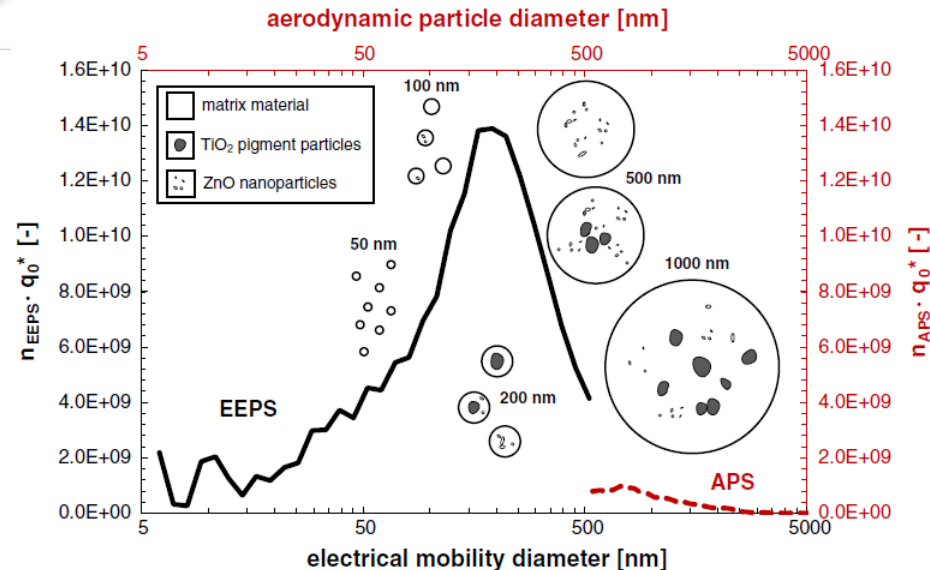
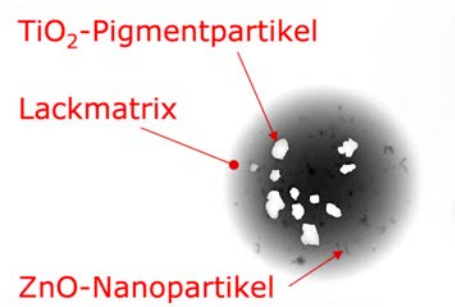
Nachstellung von Beanspruchungsszenarien

- Versuchsaufbau:
 - Freisetzung + Aerosolmesstechnik



Freisetzung von Partikeln beim Versprühen von Lacken

(Göhler & Stintz, *J. Nanopart. Res.*, 16:2520, 2014)



- Versprühen von Lacken mit nanopartikulären Additiven und Farbpigmenten
- Aerosolpartikel: Kompositpartikel aus Matrixmaterial und partikulären Zuschlägen

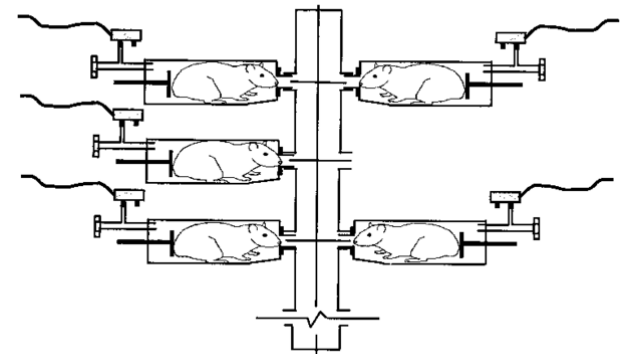
7. Verbraucherschutz/Medizinische Nutzung

- Fokus: Stabile Prozessführung und -überwachung -

Prüfung toxikologischer Eigenschaften im Tierversuch

Inhalationsversuche von Stäuben

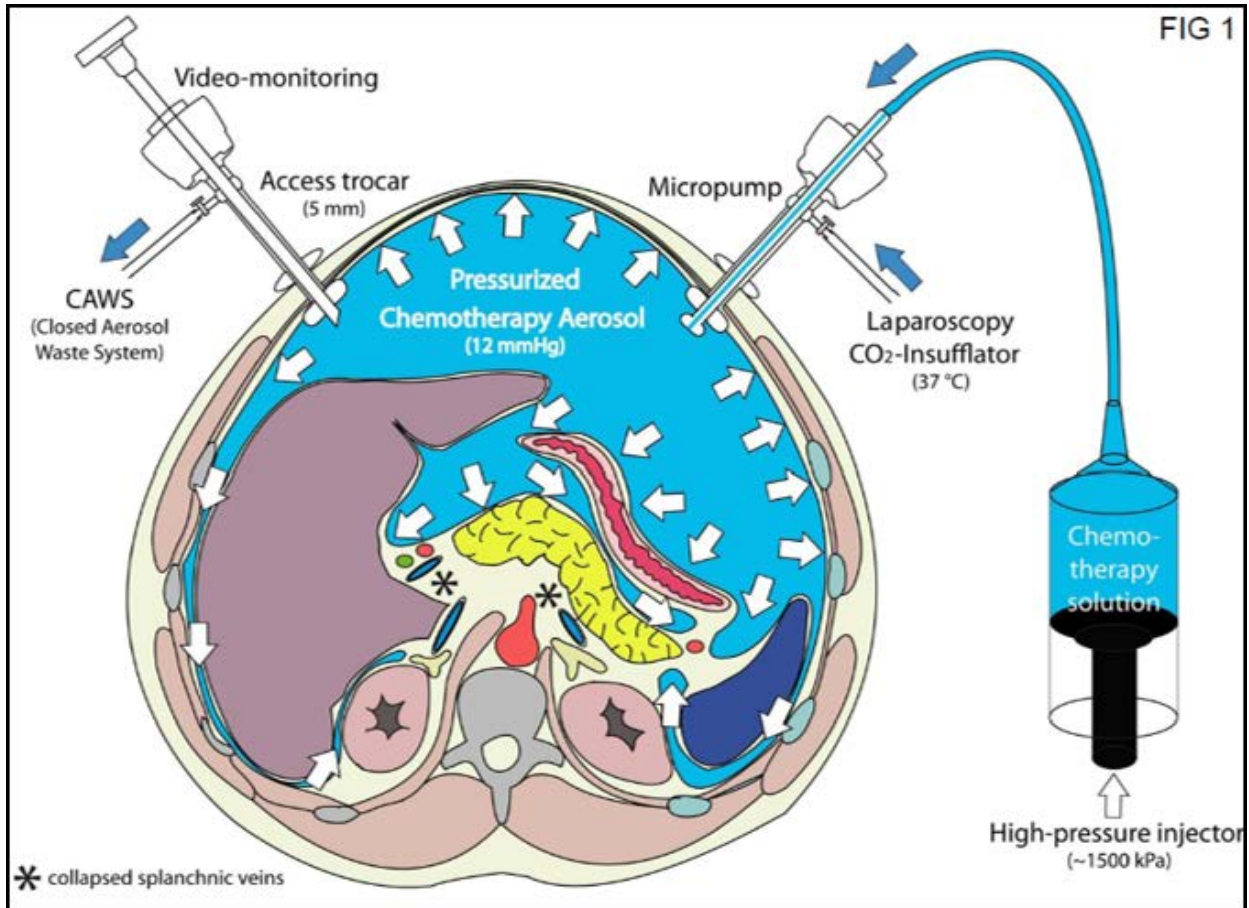
- Inhalationsversuche mit sedierten Nagetieren
 - Aerosolzufuhr bei akuter / chronischer Belastung
- mögliche Gefährdungen
 - reizend / entzündend / giftig
 - mutagen, kanzerogen, reprotoxisch
 - Störung des Hormonhaushaltes
 - bio-akkumulierend
- Anforderungen an den Versuch
 - stabile Aerosolzufuhr (bzgl. Konzentration & Größe)
 - Aerosolpartikel müssen repräsentativ für Anwendung sein
 - grobe Aerosolpartikel müssen entfernt werden
 - Konstanz des Aerosols muss überwacht werden



Inhalationsstation für Nagetiere
Asgharian et al., *Toxikol. Sci.*, 71:104-111, 2003.

Aerosolerzeugung für medizinische Anwendungen

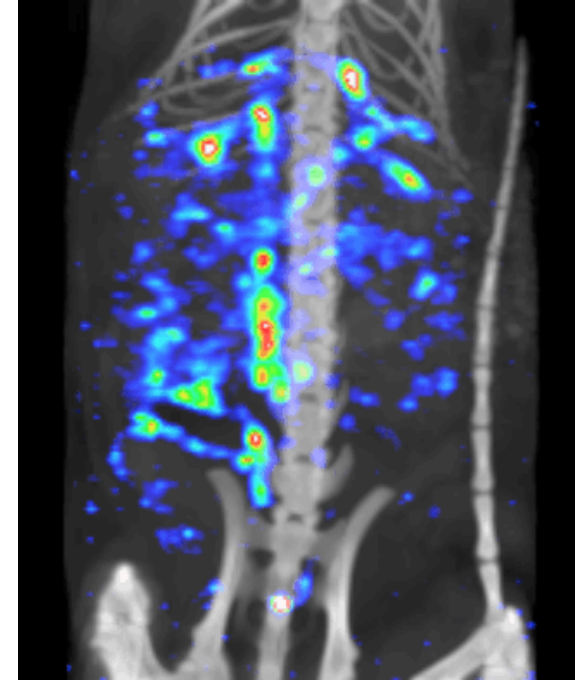
pressurised intraperitoneal aerosol chemotherapy (PIPAC)



Solass et al., *Ann. Surg. Oncol.*, 21:553-559, **2014**; doi:10.1245/s10434-013-3213-1

Aerosolerzeugung für medizinische Anwendungen

Entwicklung einer neuen Düse

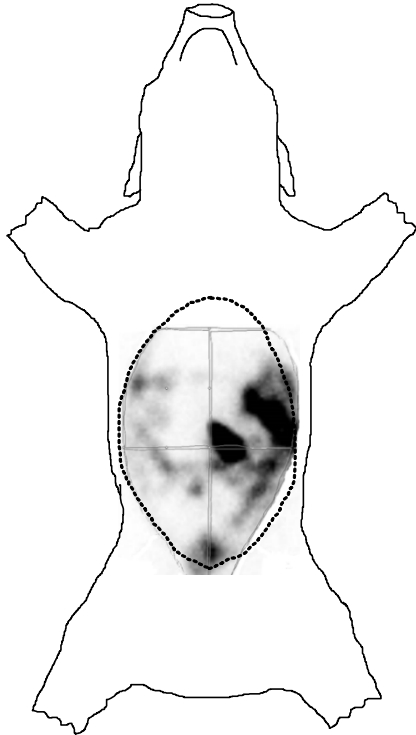


Kooperation mit Prof. Papst-Giger (Uniklinik Münster, FH Düsseldorf)

Aerosolerzeugung für medizinische Anwendungen

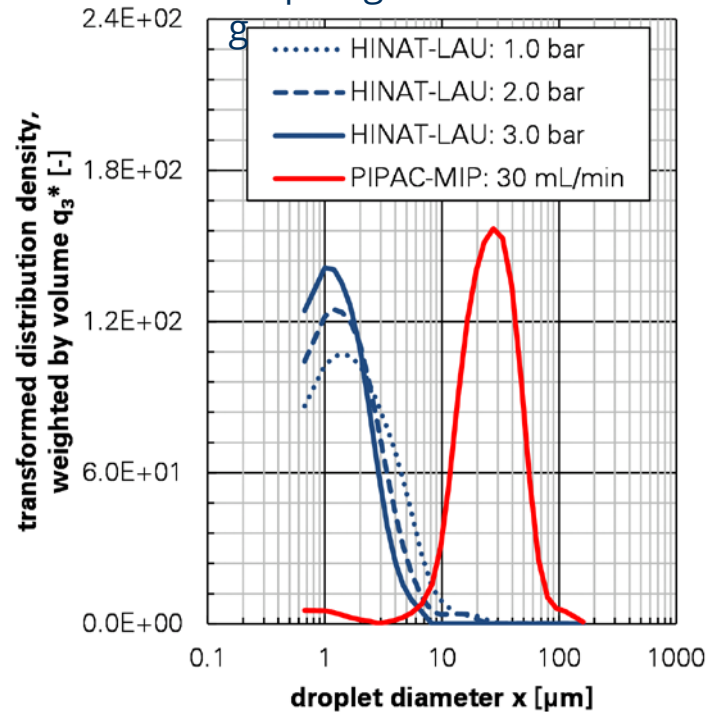
Entwicklung einer neuen Düse

alte Sonde (PIPAC-MIP)

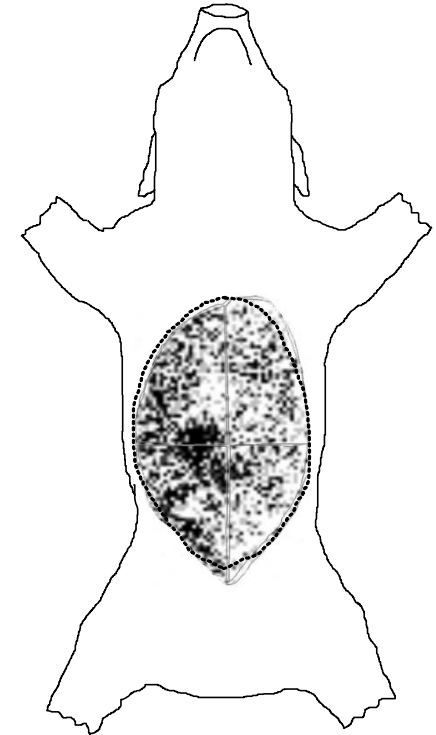


- rel. große Tropfen
- ungleichmäßige Benetzung

Tropfengrößenverteilung



neue Sonde (HINAT-LAU)

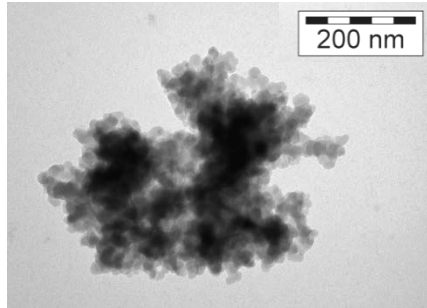


- rel. feine Tropfen
- homogene Benetzung

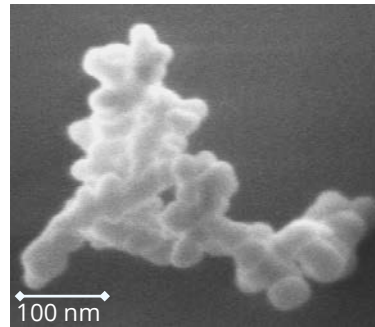
8. Partikelaggregate

- Fokus: Physikalische Grundlagen -

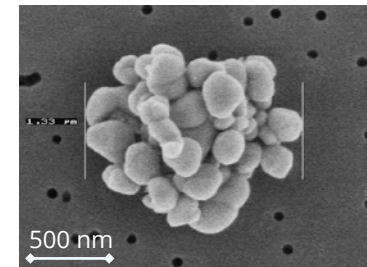
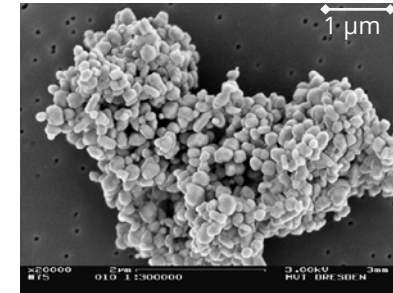
Kolloidale Partikelaggregate



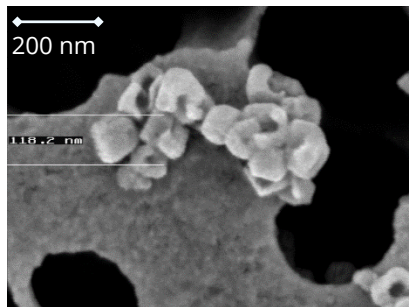
Fällungskieselsäure (SiO_2)



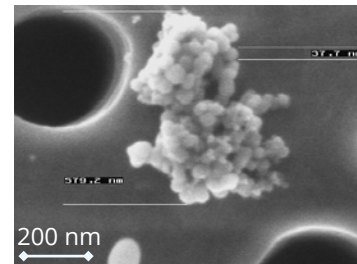
pyrogenes SiO_2



TiO_2 Pigmente

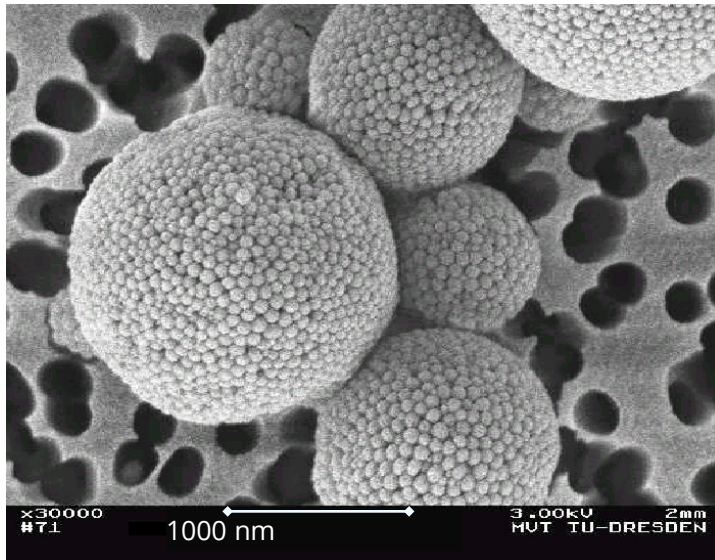


gefälltes CaCO_3

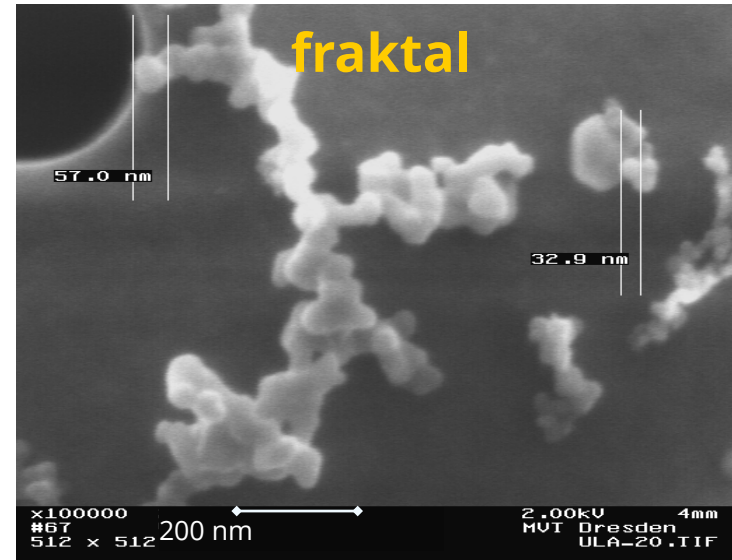


Dieselrußaggregat

Fraktale Partikelaggregate



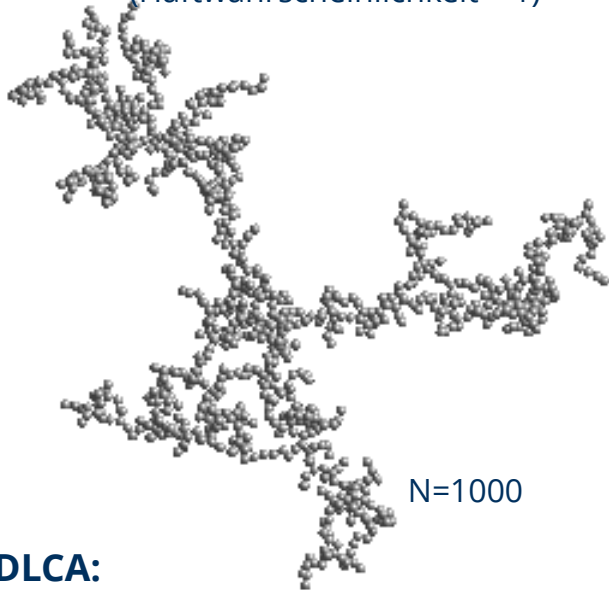
dicht gepacktes Sprühagglomerat aus SiO_2 -Kügelchen



locker gepacktes Ruß-Aggregat eines Verbrennungsabgases

Aggregationskinetik → Aggregatmorphologie

diffusionslimitiert
(Haftwahrscheinlichkeit = 1)



DLCA:

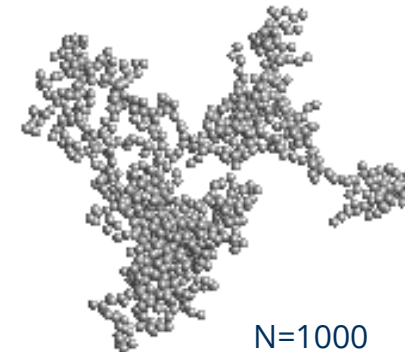
diffusionslimitierte Aggregation von
Subclustern & Partikeln

kaum Abstoßung

sehr poröse Aggregate ($d_f = 1.8$)

Meakin, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983)

reaktionslimitiert
(Haftwahrscheinlichkeit → 0)



RLCA:

reaktionslimitierte Aggregation von
Subclustern & Partikeln

starke Abstoßung

relativ dichte Aggregate ($d_f = 2.1$)

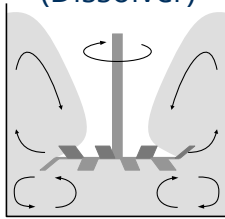
Jullien & Kolb, *J. Phys. A: Math. Gen.* 17(1984)

9. Partikelaggregate

- Fokus: Dispergieren von Partikelsystemen -

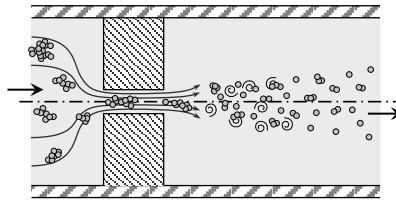
Dispergiertechniken

Scheibensysteme (Dissolver)



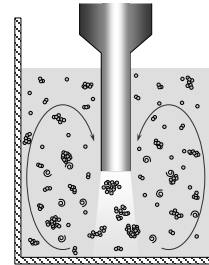
laminare Scherung in hochviskosen Medien

Hochdrucksysteme (Düsen, Blenden, ...)



Dehnströmung in Düse, Turbulenz im Nachlauf (für Emulsionen)

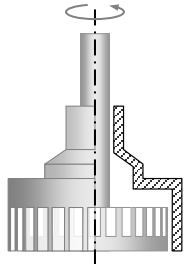
Ultraschalldispersierer



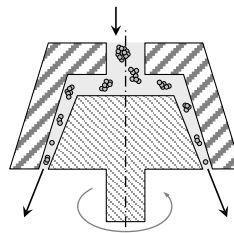
Dispergieren durch Kavitation (Emulsionen & Agglomerate)

Rotor-Stator-Systeme

a) Zahnkranzdispersierer

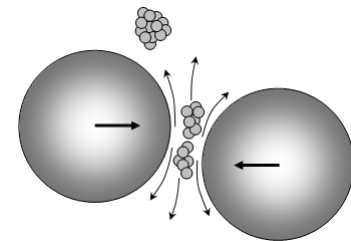


b) Kolloidmühlen



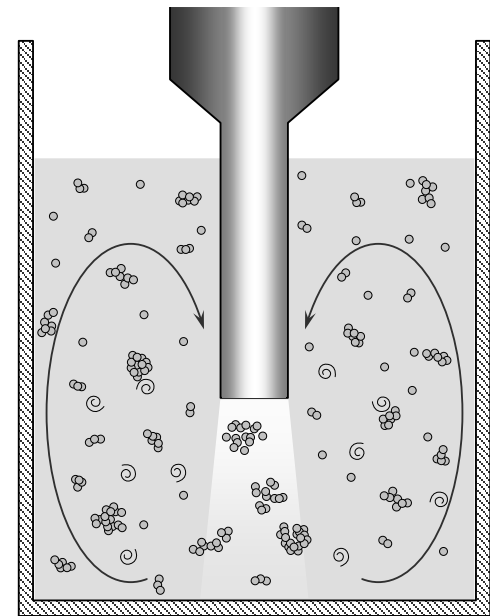
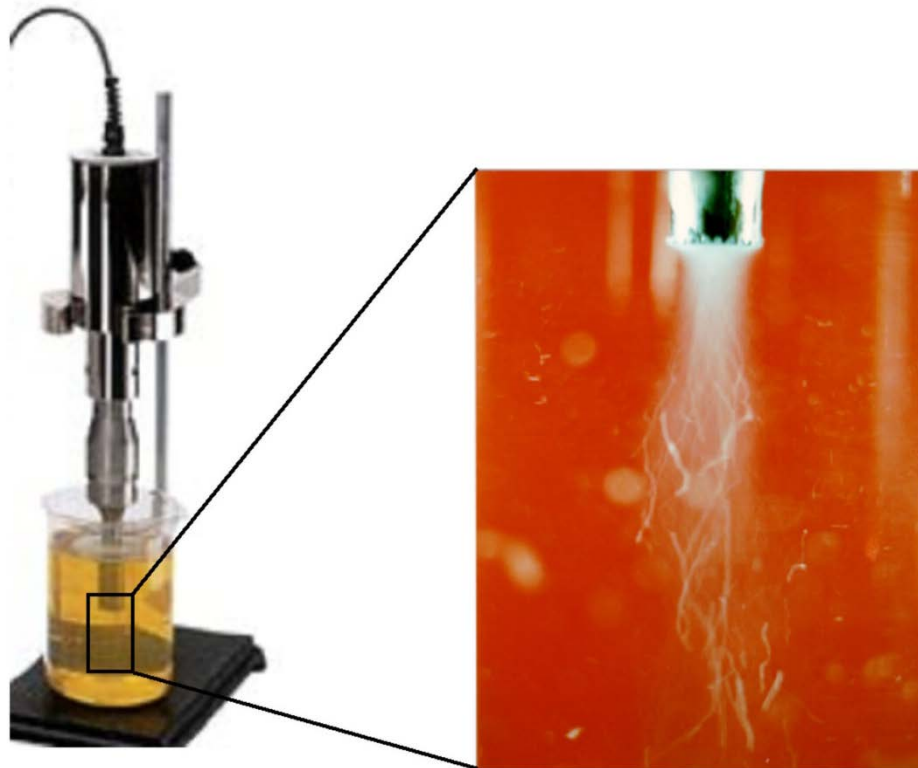
turbulente Strömung von meist niedrig viskosen Medien (Emulgieren & Desagglomerieren)

Rührwerkskugelmöhlen

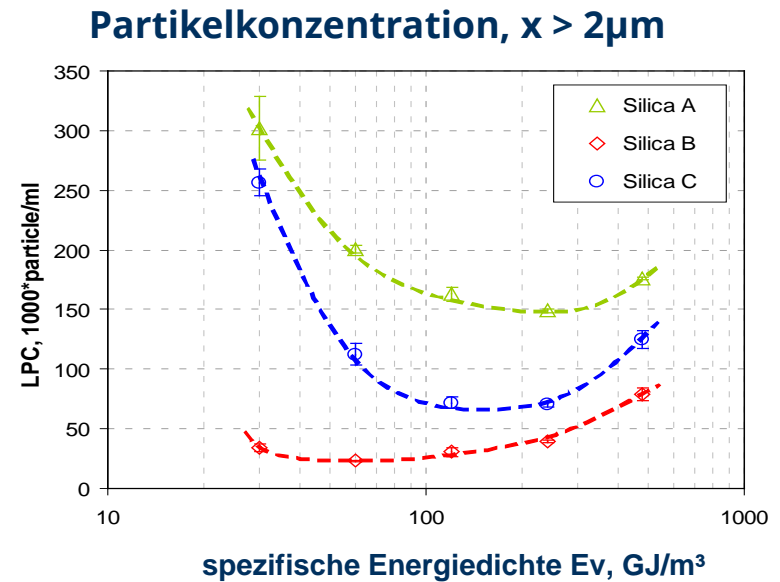
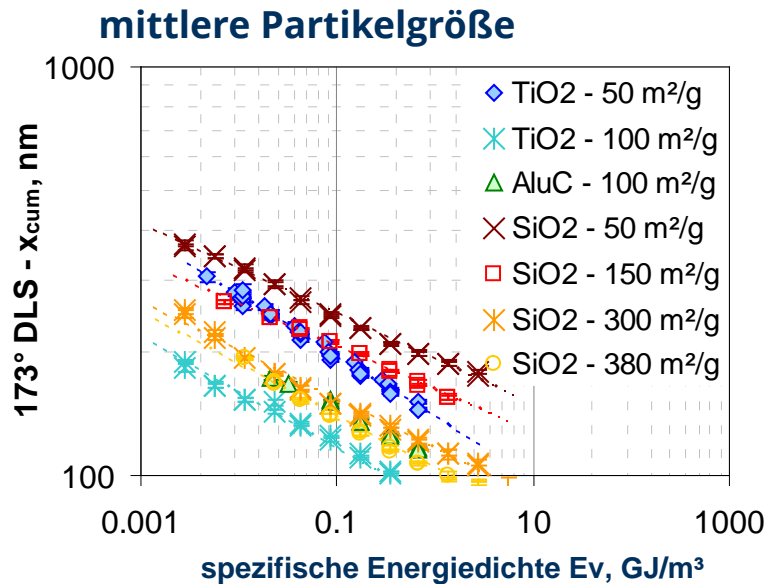


Dehnströmung zur Desagglomeration

Ultraschall-Desintegrator



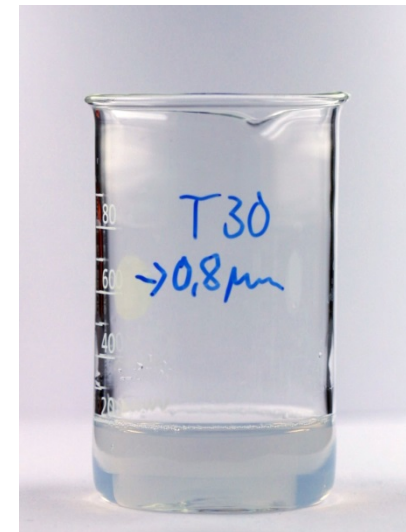
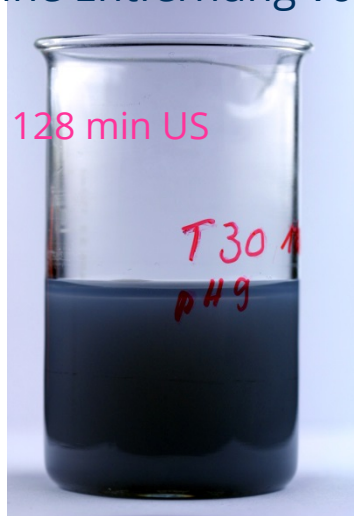
Dispergierung von pyrogener Kieselsäure



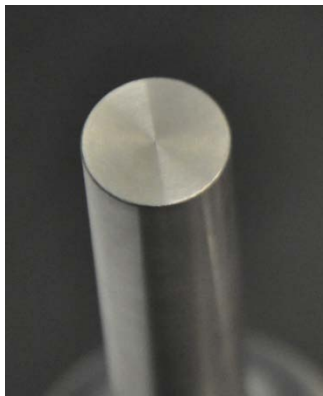
- US-Dispergierung ...
 - verringert mittlere Partikelgröße
 - erzeugt grobe Partikel

(partielle) Entfernung des Abriebes

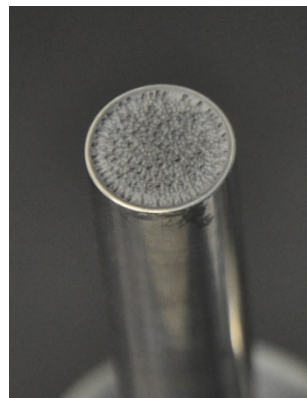
- z.B. durch Spritzenfilter
- Achtung:
 - Hydrophil/hydrophob
 - Abtrennung von nicht-dispergierten Agglomeraten?
 - Wahl der „cut-size“!
 - Kuchenfiltration bei hohen Partikelkonzentrationen
 - Keine Entfernung von feinen Abriebpartikeln!



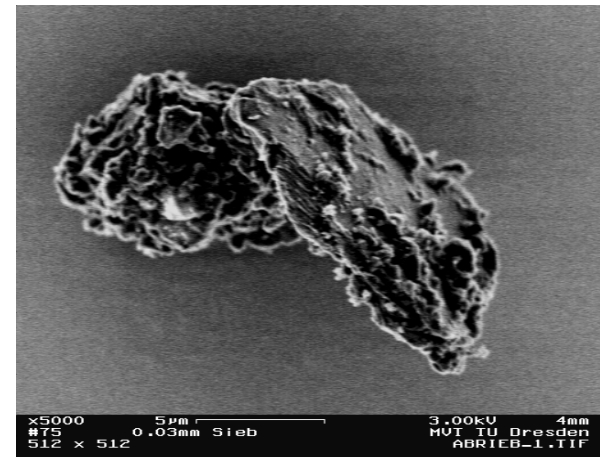
Verbrauch der Sonotrode - Abrieb



unbenutzt



benutzt



Abrieb

