

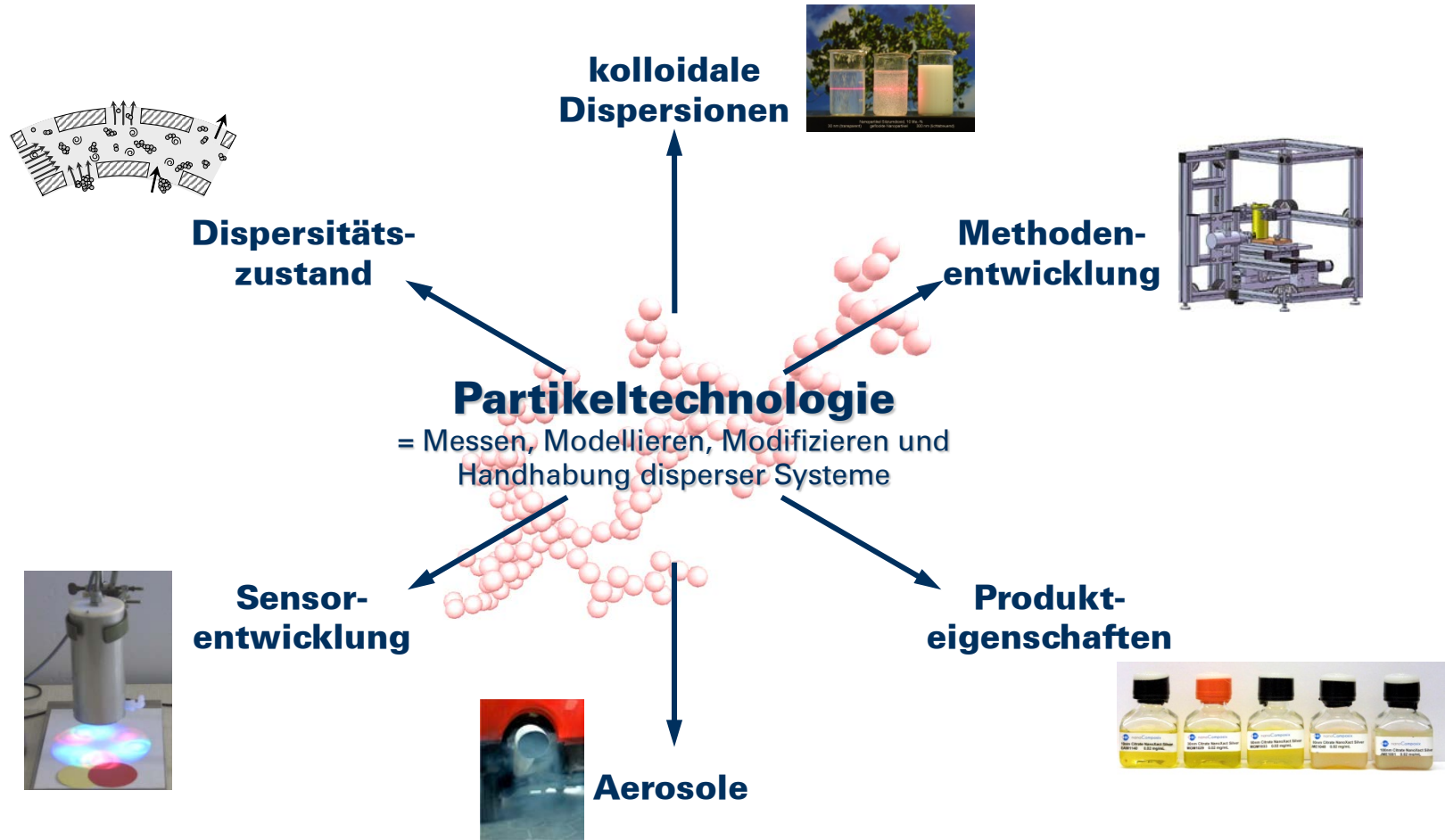
Technologie-Orientierte Partikelmesstechnik (PMT)

– Einführung –

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick

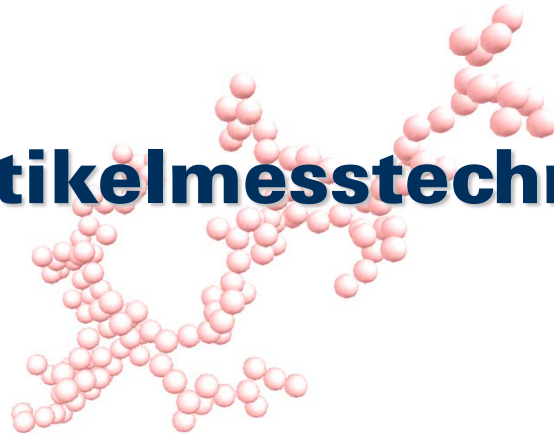
PVT-Seminar, 14. April 2023

Was treibt eigentlich die AG MVT?



Was treibt eigentlich die AG MVT?

Partikelmesstechnik



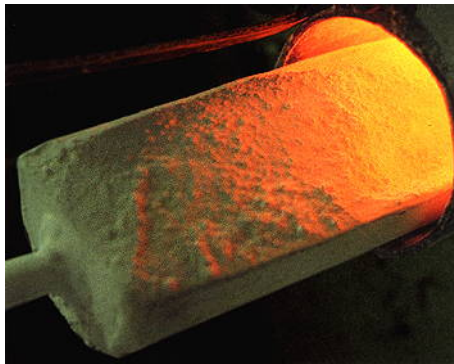
Die Sinnfrage

- Warum?
 - `if` disperses System `then` Qualität = `funct`(Dispersitätszustand)
 - Überwachung/Regelung von Verfahren und Anlagen
 - Qualitätskontrolle
 - Produktentwicklung
 - Verstehen/Modellierung von Mikroprozessen (F&E)
- Was sollen wir messen?
 - Menge der Partikel
 - Eigenschaften der einzelnen Partikel (PGV)
 - Eigenschaften des dispersen Systems (BET, η)
 - zeitlich / räumlich aufgelöst oder gemittelt

Technologie-orientierte PMT

- Technologie-orientiert:
 - Messergebnis muss unmittelbar für Prozesssteuerung oder Bewertung von Qualität, Sicherheit etc. nutzbar sein!
 - Messung muss sich den Prozessbedingungen anpassen!
 - ...
- Prozessbedingungen
 - maximal zulässiges Zeitintervall der Messung
 - Partikelkonzentration
 - Säuren, Laugen, organische LM, korrosive Dämpfe ...
 - Druck, Temperatur; ev. variierend
 - Schmutz
 - Anlagenfahrer, Deppen

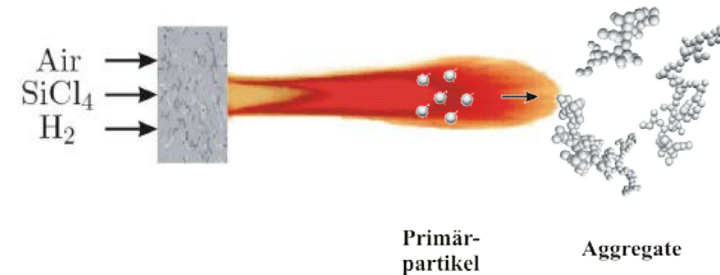
Prozessbedingungen



Synthese von TiO_2 -Weißpigmenten
im Sulfatverfahren

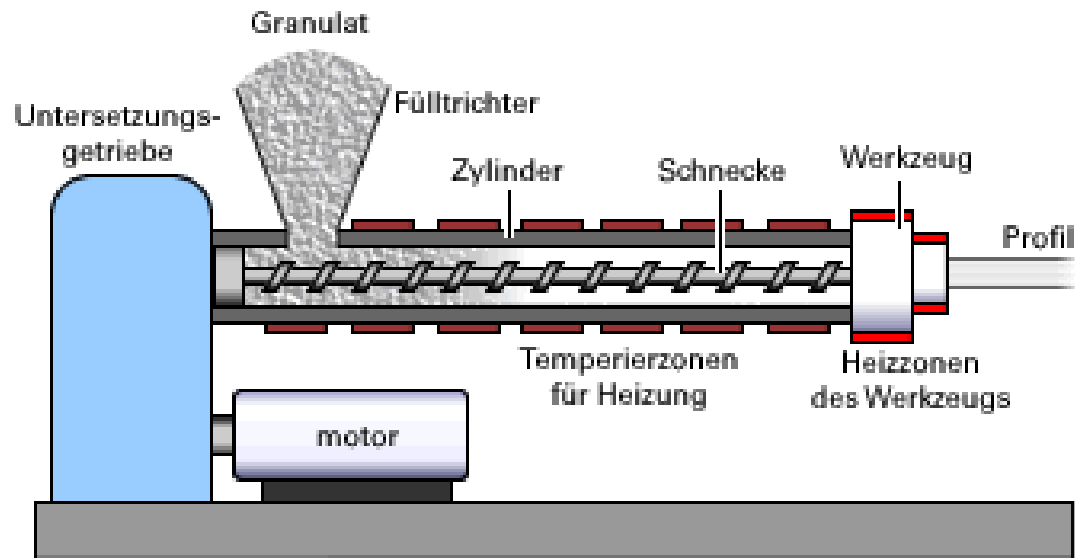


Herstellung von
Milchprodukten
(Fruchtmilch, Kakao,
Joghurt drinks, etc.)



Synthese von pyrogenen
Kieselsäure im Flammenreaktor

Extrusion von Kunststoffen → hohe Temperatur

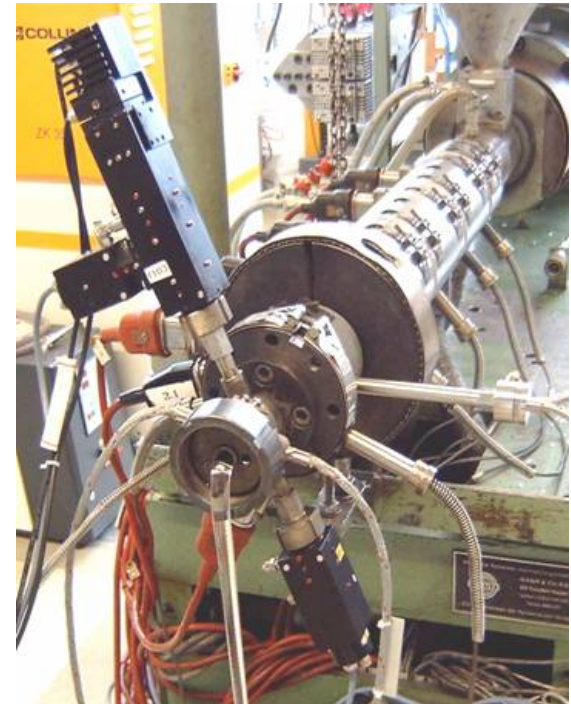


www.gealan.de/unternehmen/kernkompetenzen_1.html

Extrusion von Kunststoffen → hohe Temperatur

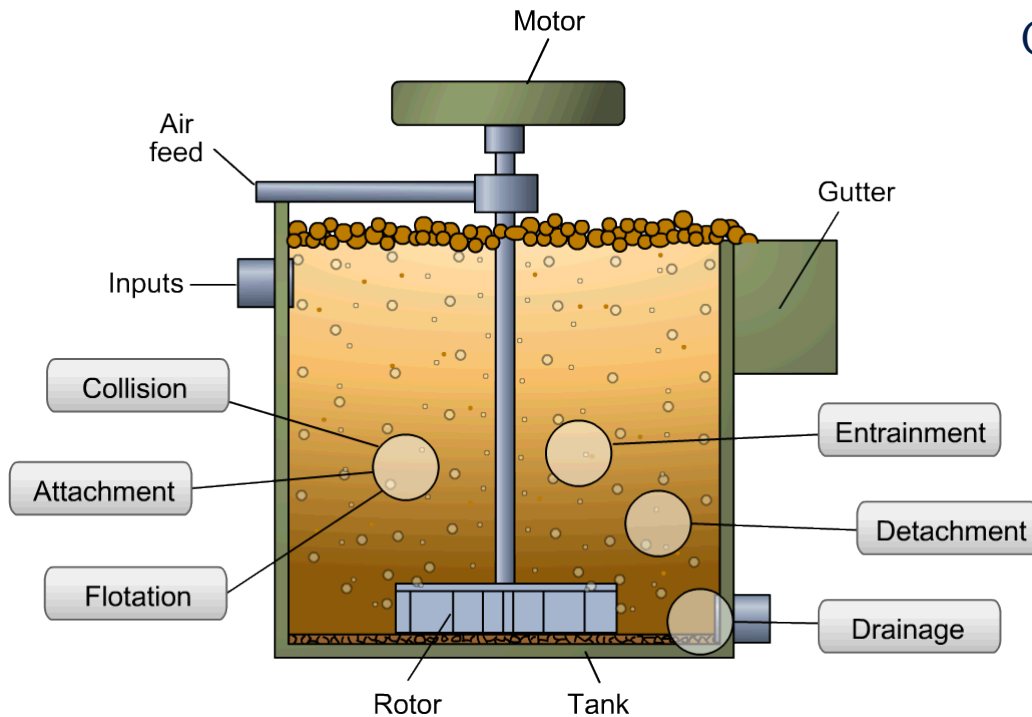


www.breyer-extr.com/index.8.82.php
www.topas-gmbh.de



Sensorsystem mit Adapter für den Extruderausgang

Flotation erzhaltiger Schlämme → sehr trüb



Flotationsapparat

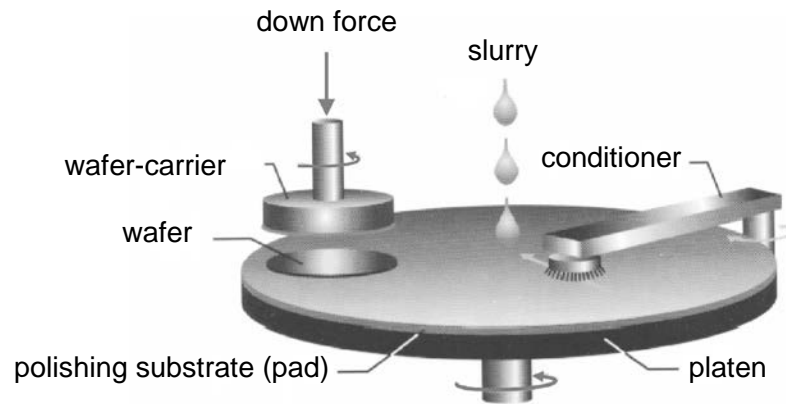
Cu-Erz



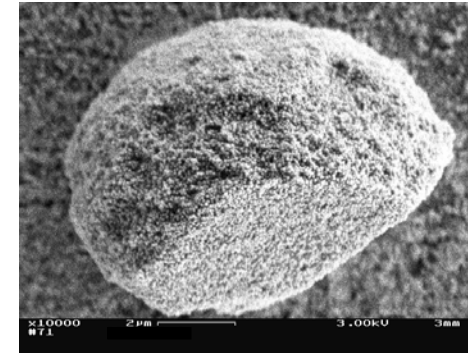
erzhaltiger Schaum

www.minerals.org.au/primary/secondary/secondary_resources/oresome_froth2

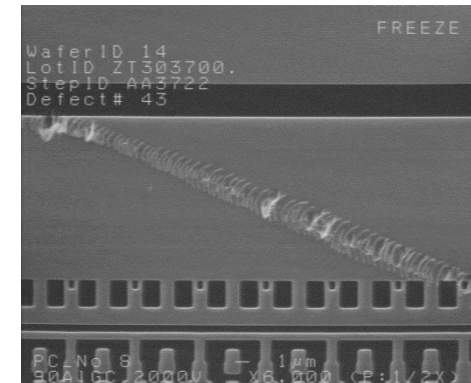
Chemisch-Mechanisches Polieren → extreme pH



Polieren eines Si-Wafers



Grobpartikel



Kratzspur

Staubentwicklung bei LWS-Maschinen

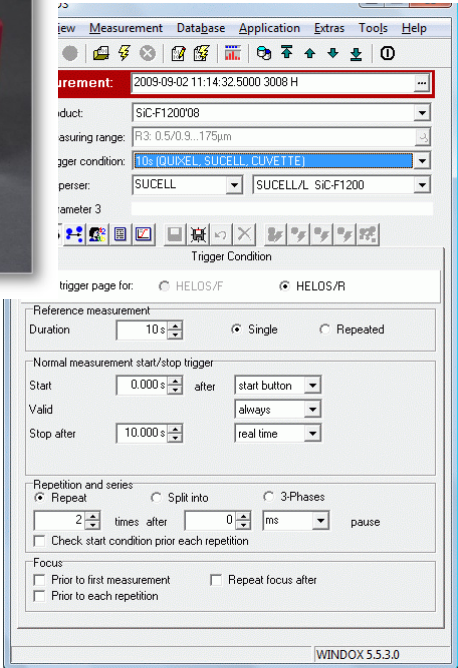
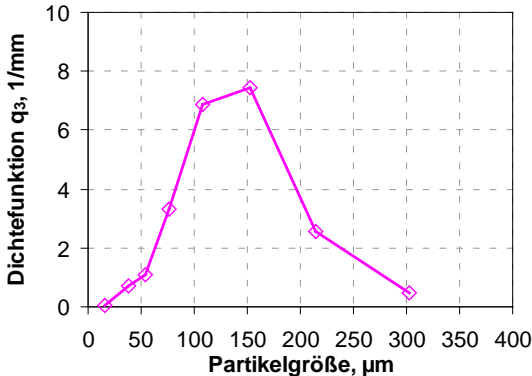


Besonderheiten der Partikel-Messtechnik

Temperaturmessung



Partikelgrößenanalyse



Besonderheiten der Partikel-Messtechnik

- Vergleich mit Temperaturmessung:

Temperaturmessung	Partikelcharakterisierung
eindeutige, td definierte Messgröße	Messgröße nie eindeutig definiert
skalare Messgröße	verteilte Messgröße (PGV)
einfache, kleine Sensoren	Messkammer, größere Sonden etc.
inline kein Problem	inline ... bei Sonne & mit Handstand
Fouling kein großes Problem	Fouling changes everything
Niedrige Preise (< 1000 €)	hohe Preise (> 10000 €)

- Mehrdeutige Zielgrößen: Was ist Größe? Was ist Form?
- verteilte Größen: Darstellung und Vergleich und Ergebnissen – Wie?

Aufgaben des Messingenieurs

- Klären: Welche Messgrößen sind relevant für Prozess/Qualität?
 - Größe der Einzelpartikel, Form, Agglomerationszustand, gesamte Partikeloberfläche?
 - Anteile $>10\ \mu\text{m}$ / $<100\ \text{nm}$;
 - Konstanz, Endzustand, Abweichung vom Soll; relative oder absolute Messung?
- Signalauswertung
 - i.d.R. Modelle nur für Kugeln gültig → ¿was für andere Formen?
 - sind alle Modellparameter (z.B. Brechungsindex) bekannt?
 - ¿was tun, wenn nicht? oder wenn Problem zu komplex (mehrere disperse Phasen)?
 - ¿Benötigt Prozesssteuerung eine PGV oder genügt eine Spannung?

Aufgaben des Messingenieurs

- Validieren
 - Funktionstest mit Referenzpartikeln (Messfehler)
 - Bestimmung der Messunsicherheit
 - ¿Sind gemessene Änderungen in PGV > Messunsicherheit?
 - ...
- Beschränkung der ausgegebenen Informationen & Plausibilitätskriterien
 - Messunsicherheit, Messfehler, imperfekte Modelle → beschränkte Erkennbarkeit von Einzelheiten einer PGV
 - Auswertung mit numerischen Verfahren (Inversion) → zusätzliche Fehlerquelle
 - Sind die angezeigten Verteilungen plausibel?
(z.B. Mehrmodalität nach Mahlen oder Emulgieren? grobe Partikel im Zentrifugat einer Suspension? etc.)

Fahrplan

1. Philosophie
2. Dispergieren und Stabilisieren
3. Prozessüberwachung
 - Grundlagen
 - Beispiel
4. Prozess- und Produktmodell

Technologie-Orientierte Partikelmesstechnik (PMT)

– Dispergieren und Stabilisieren –

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick

PVT-Seminar, 8. April 2022

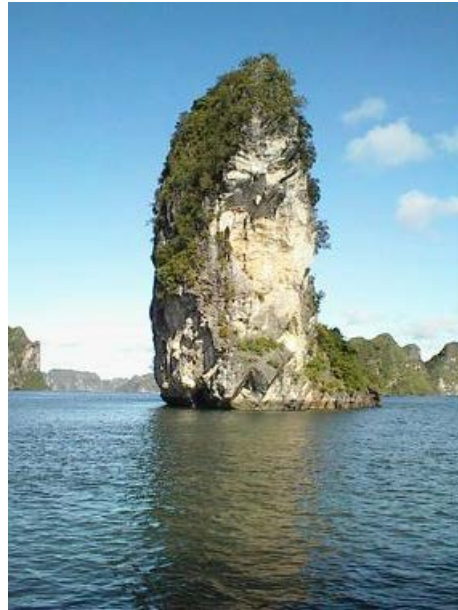
Projekt: Nano-PCC (gefälltes Calciumkarbonat)

Calciumcarbonat CaCO_3



Kesselstein

http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kesselstein_k.jpg



Kalkstein

http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Baie_Aloug_2.jpg



Coccolithen

http://www.nhm.ac.uk/resources-images/9-370x244_38734_1.jpg

Modifikationen des Calciumcarbonats



Calcit

sehr stabil, trigonal

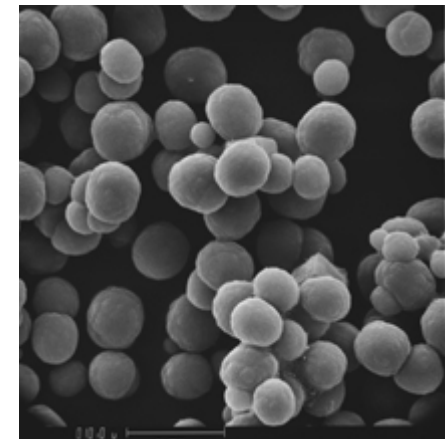
[http://en.wikipedia.org/wiki/
File:Calcite_jaune.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Calcite_jaune.jpg)



Aragonit

stabil, orthorhombisch

[http://en.wikipedia.org/wiki/
File:Aragonite.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Aragonite.jpg)

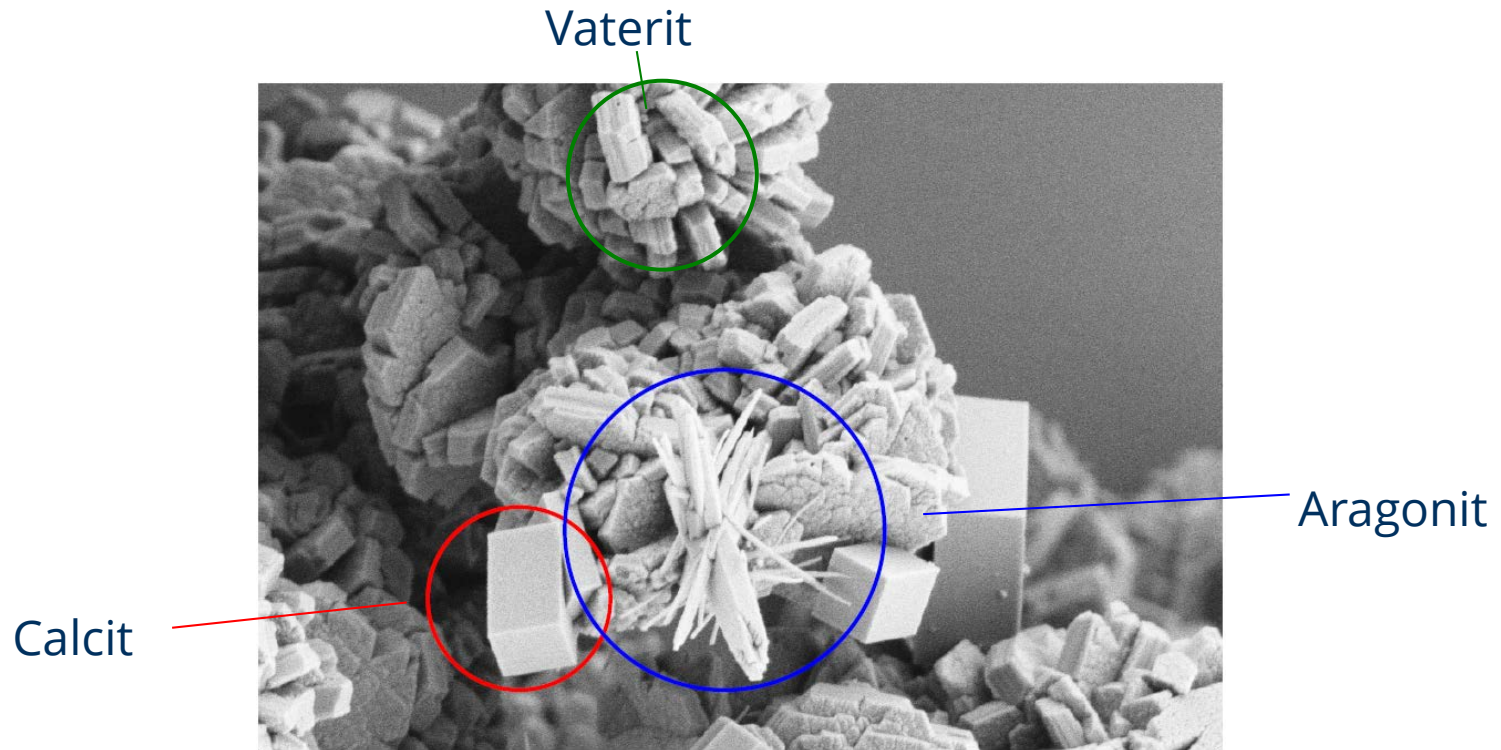


Vaterit

wenig stabil, hexag./sphär.

[http://www.k-
state.edu/geology/images/vaterite
2.jpg](http://www.k-state.edu/geology/images/vaterite_2.jpg)

Modifikationen des Calciumcarbonats

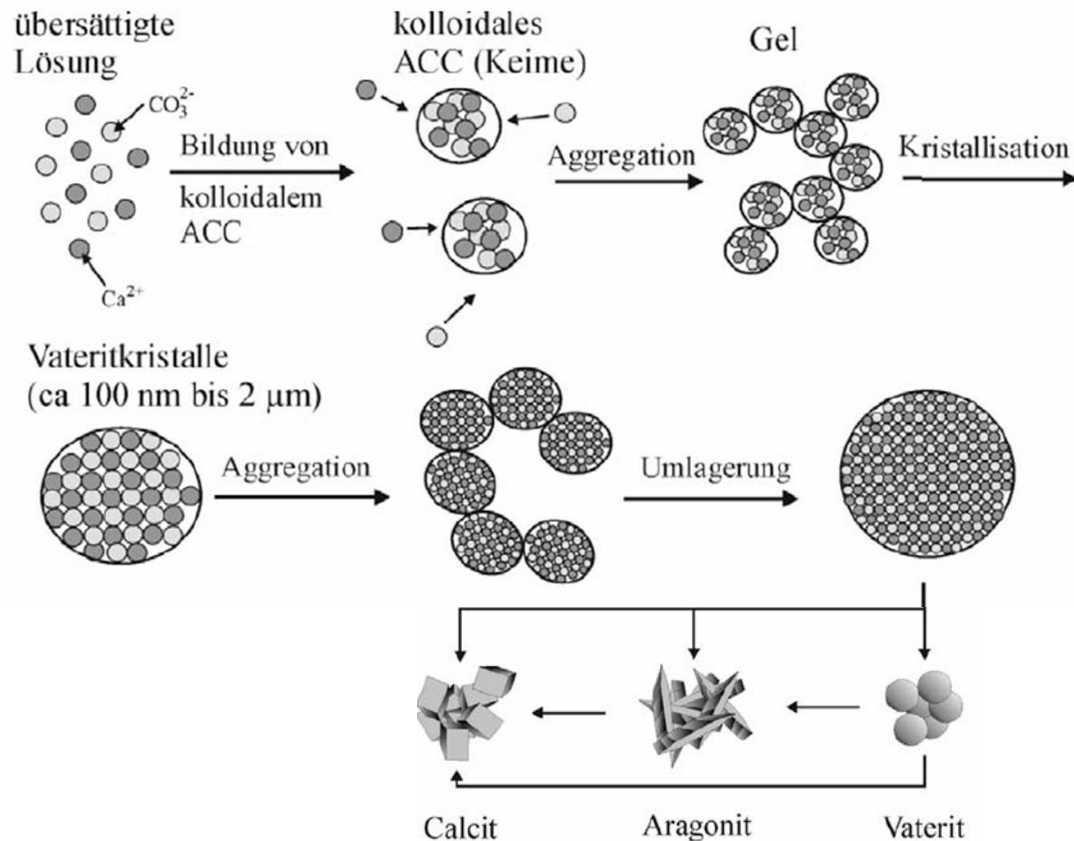


D. Gebauer. *A Novel View on the Early Stage of Crystallization*. Dissertation, Universität Potsdam, 2008.

PCC – Precipitated Calcium Carbonate

- Eigenschaften und Anwendung:
 - chemisch hoch rein
 - sehr weiß (kein Farbeinschlag), hohe Deckkraft
 - Füllstoff für Papierindustrie (bis zu 20%)
- Herstellung:
 - $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (aus natürlichem, unreinem Kalkstein)
 - $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$
 - $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Fällung:
- Keime \rightarrow Wachstum \rightarrow Agglomeration \rightarrow Umkristallisation / Ostwald-Reifung

Fällung von CaCO_3

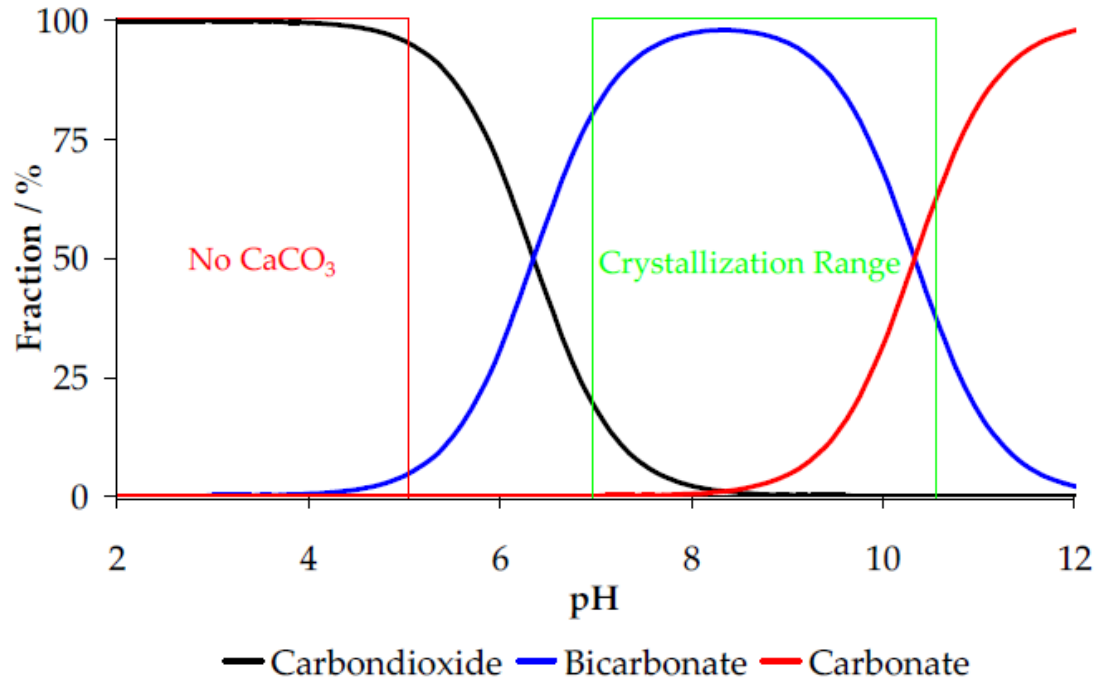


J. Schlomach: *Feststoffbildung bei technischen Fällprozessen*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2006.

Projekt: Charakterisierung von nano-PCC

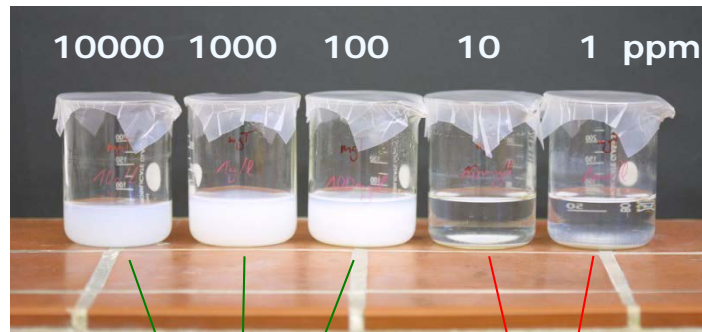
- Frage
 - Sind Partikel/Aggregate nach Dispergieren beim Anwender $\ll 1 \mu\text{m}$?
 - Ausgangsmaterial: konzentrierte (20 Ma.%), geflockte Suspension
- Methode: Dynamische Lichtstreuung (DLS) & Laserbeugung (LB)
- Probleme:
 - neues Produkt \rightarrow keine Erfahrungswerte vorhanden
 - LB & DLS \rightarrow Verdünnen der Suspension, CaCO_3 löst sich bei $\text{pH} \downarrow$
 \rightarrow ¿Lösen des PCC (ΔpH , $c < c_{\text{Sätt}}$)?
 - DLS empfindlich auf Flocken
 \rightarrow Vermeide Flockung & Reagglomeration nach Dispergieren!
- Herangehen:
 - Verwende stabilisierende Additive
 - Untersuche Einfluss der Dispergierung

Karbonat-Gleichgewicht



Teilaufgabe 1 – Stabilisierung der Proben

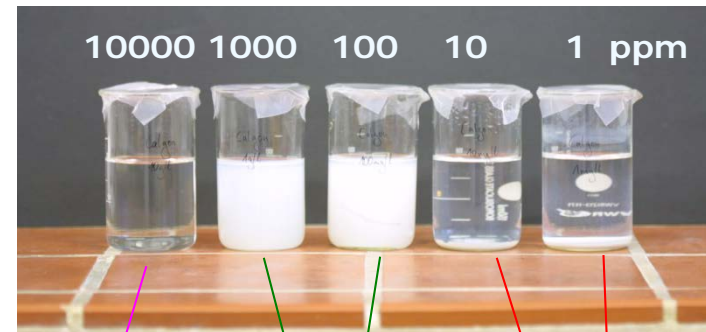
Polyacrylsäure



keine sichtbare
Entmischung → stabil

Sediment
→ instabil

Natriumhexametaphosphat



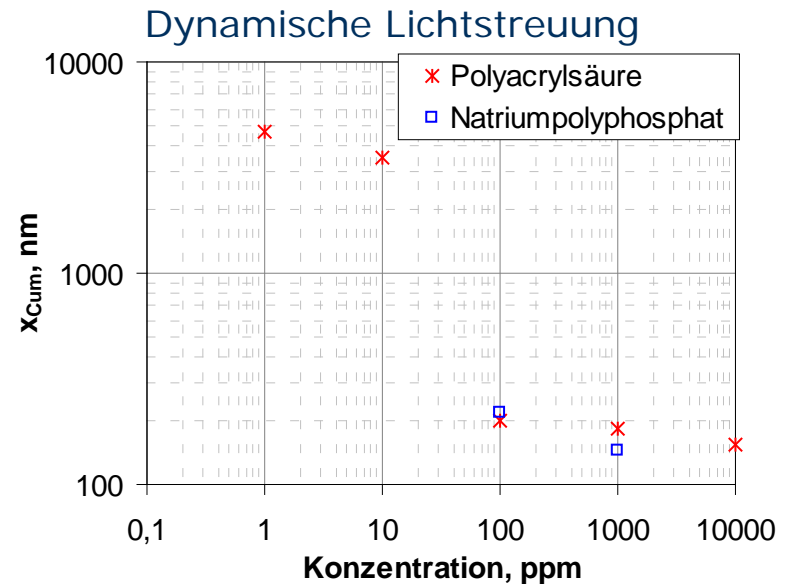
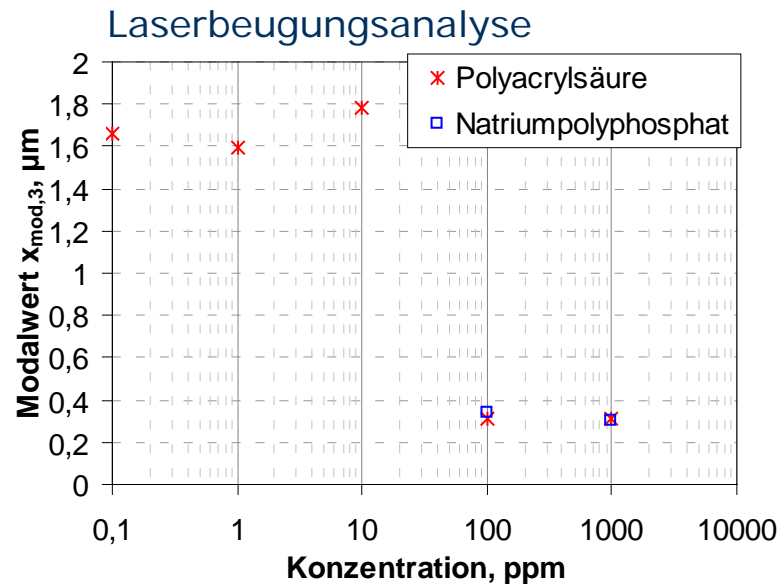
nichts
→ ?

keine sichtbare
Entmischung → stabil

Sediment
→ instabil

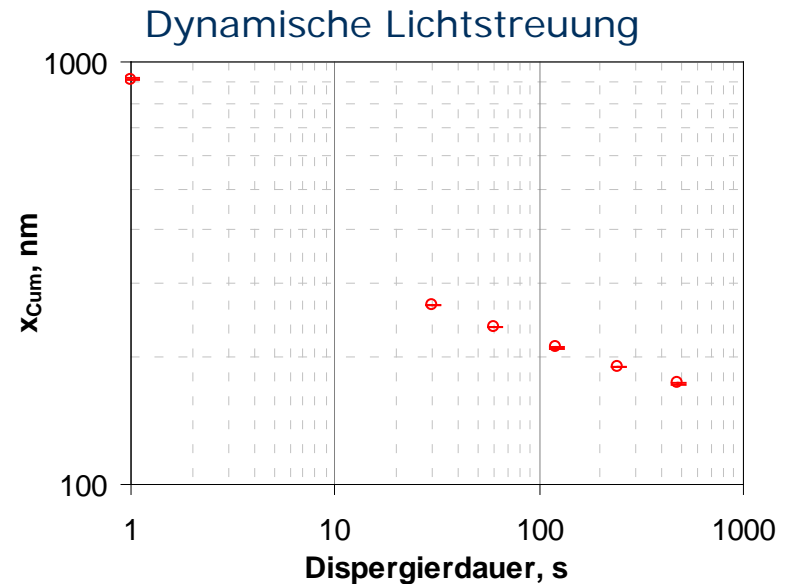
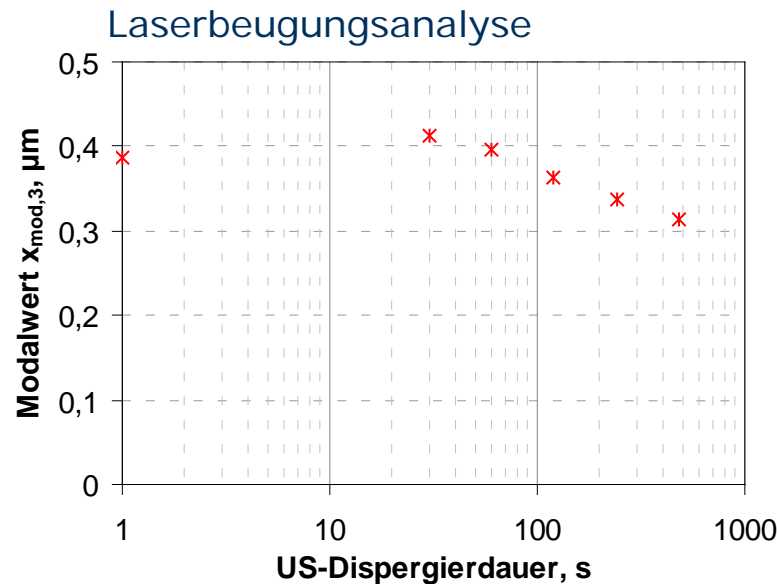
- Variation der Konzentration der Dispergierhilfsmittel
- Kontrolle der Proben (visuell, Größenmessung) nach 24 h

Teilaufgabe 1 – Stabilisierung der Proben



- Polyacrylsäure: Mindestkonz. = 100 ppm
- Natriumhexametaphosphat: $100 \text{ ppm} \leq \text{Konz.} < 10000 \text{ ppm}$

Teilaufgabe 2 – Dispergierung der Proben



- 1000 ppm Polyacrylsäure
- deutlicher Einfluss der Dispergierung, aber auch: Aggregate $\ll 1 \mu\text{m}$

Ergebnisse & Fazit

- Projektergebnisse
 - Rezeptur zur Suspensionsstabilisierung
 - Suspension lässt sich reproduzierbar charakterisieren (mit SOP)
 - Produktspezifikation ($x \ll 1 \mu\text{m}$) wird erfüllt
- Fazit:
 - Vorbesprechung
 - Stabilitäts+ Dispergierversuche nur für konkretes Stoffsystem → Experimente unvermeidlich
 - aber Vorkenntnisse & Vorüberlegungen trotzdem hilfreich

Technologie-Orientierte Partikelmesstechnik (PMT)

– Prozessüberwachung–

Dr.-Ing. Benno Wessely, Dr.-Ing. Robert Weser

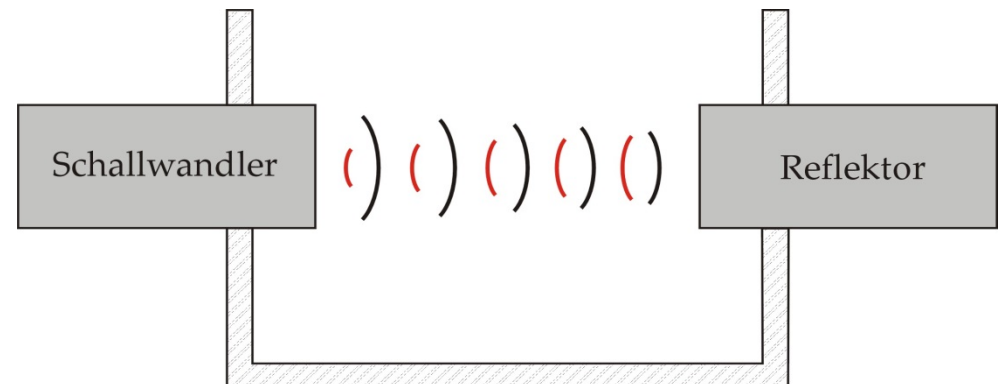
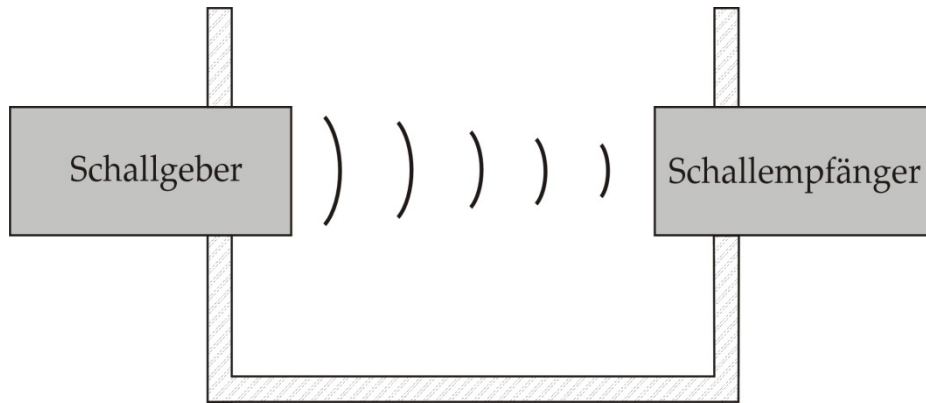
PVT-Seminar, 8. April 2022

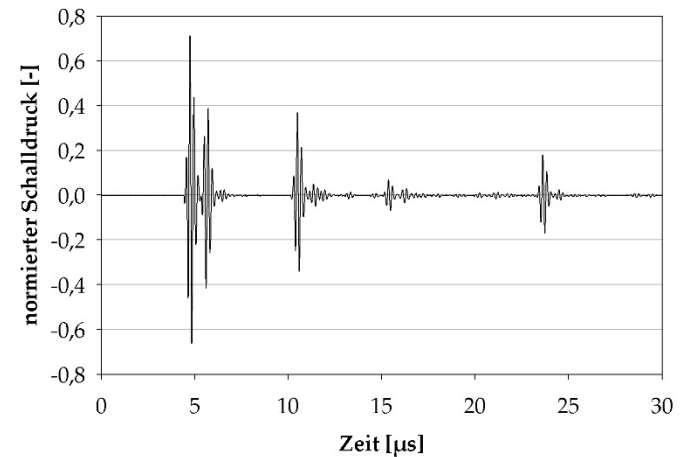
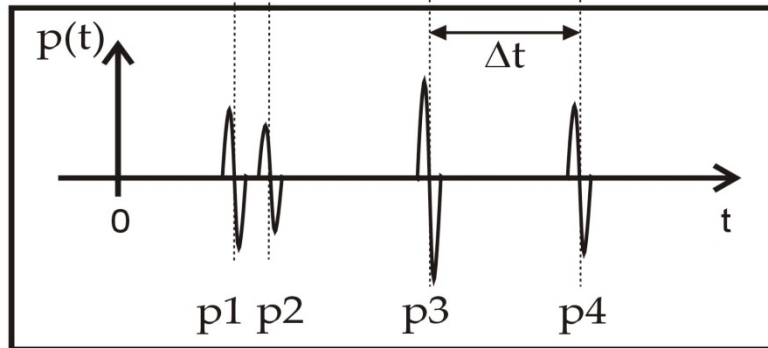
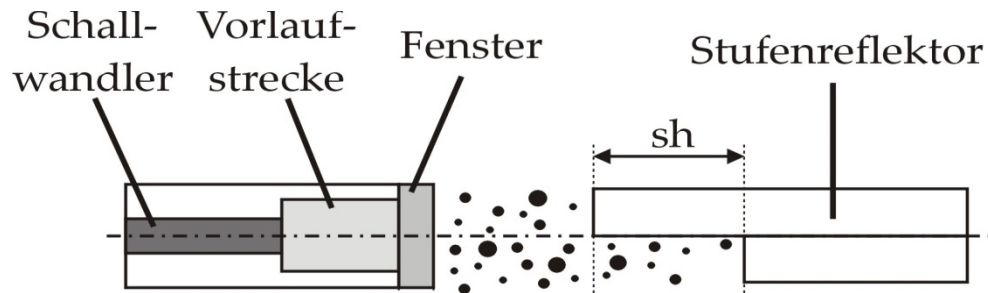
Projekt: Akustiksensoren zum Prozessmonitoring

Warum verwenden wir Schall zur Partikelmessung?

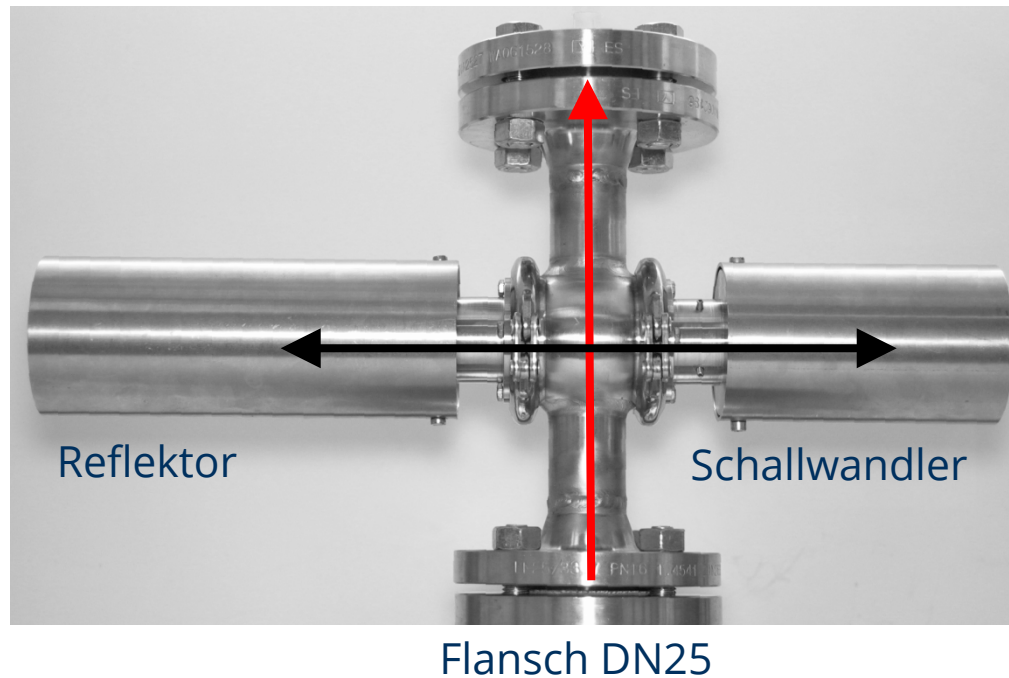


Akustische Transmissionsmessung (Dämpfung)





US-Sensor für Inline-Messungen



Schalldämpfung bei 4.5 MHz

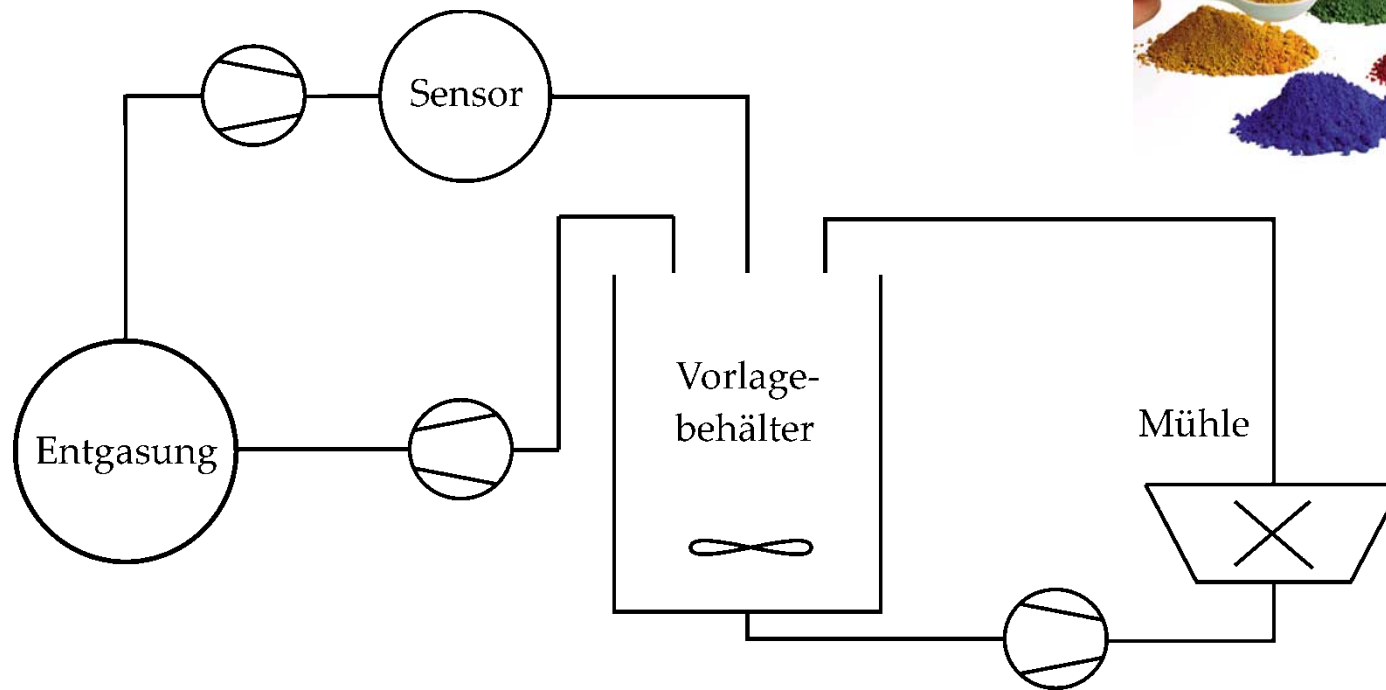
Edelstahlgehäuse

Akustische Isolation

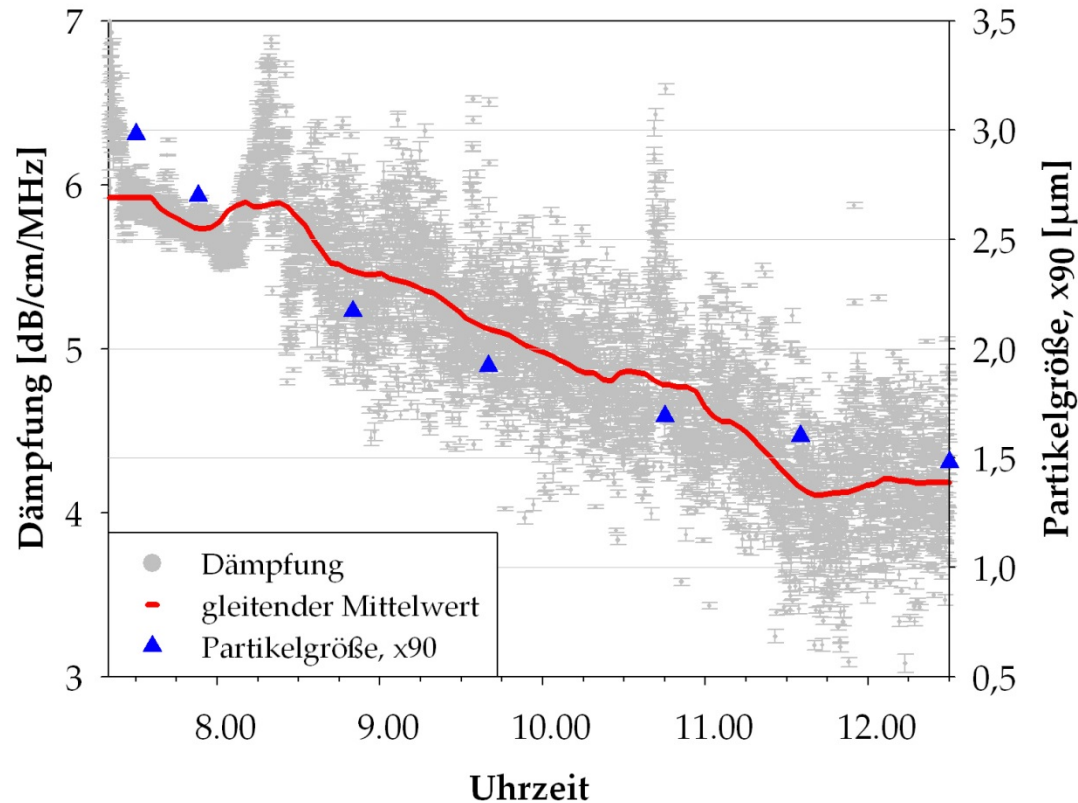
Datenerfassungskarte/PC

Software mit grafischen Interface

Beispiel: Monitoring der Pigmentmahlung



Monitoring der Pigmentmahlung



Feststoffgehalt:
70 Ma.-%

Signalrauschen:
Gasbläschen

Partikelgrößemessung:
off-line (optisch)

Technologie-Orientierte Partikelmesstechnik (PMT)

– Messgröße und Qualitätsmerkmal –

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick

PVT-Seminar, 8. April 2022

Projekt:

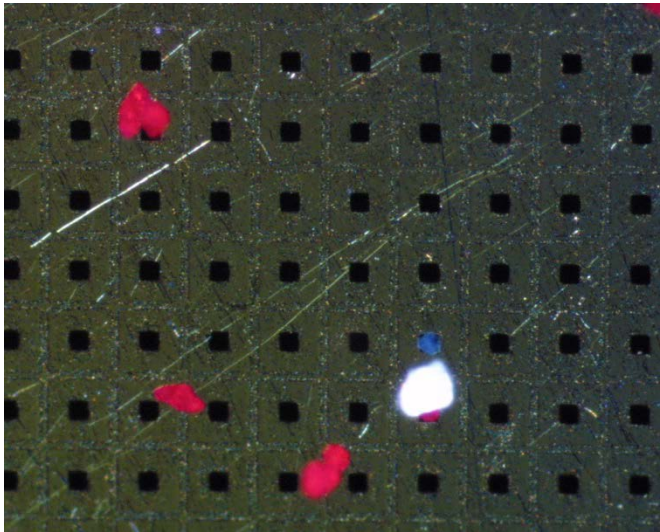


Anstrichfarben und Pigmente

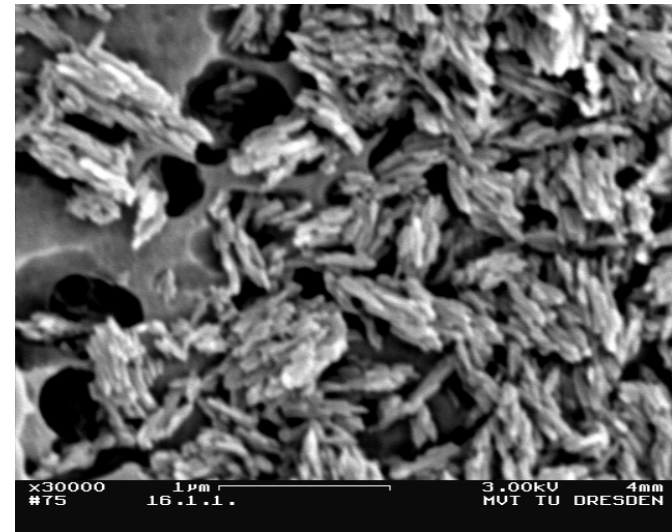


Magenta-Pigment (evonik)

Lichtmikroskop



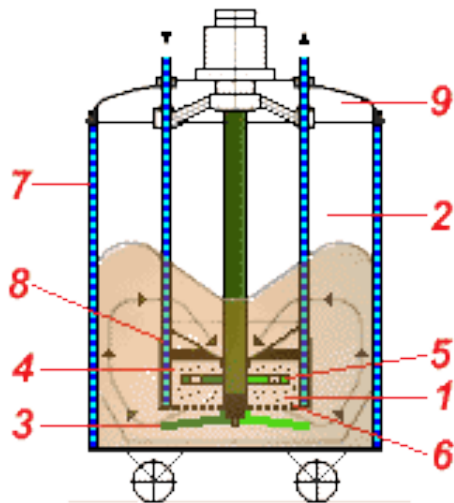
Elektronenmikroskop



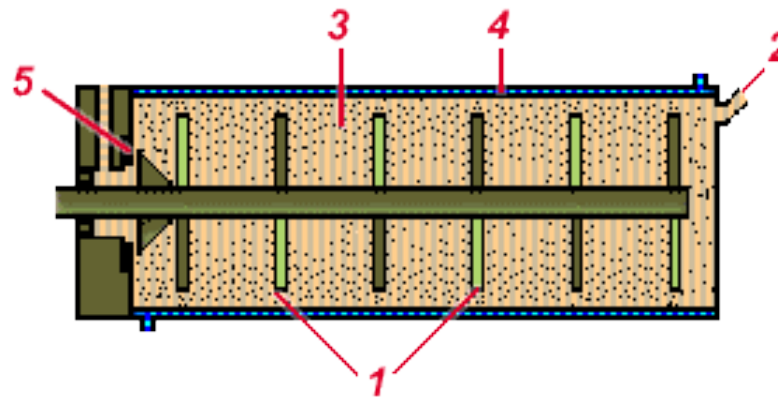
Zerkleinerung der Farbpigmente

- Prozessstufen: i) Kristallisation, ii) Eindicken, iii) Dispergieren, iv) Mahlen
- Qualitätskriterien
 - Farbstärke (relativ zu Normal)
 - Farbton (Differenz zu Normal)
 - max. Pigmentgröße (Grindometer)
- Prozessüberwachung
 - Notwendig?
 - Laserbeugung → Verdünnung!, Ultraschalltechnik → insensitiv für Grobes
- Literatur:
 - O. Ruscitti et al., Chemical Engineering & Technology 31 (2008) 2, 270-277

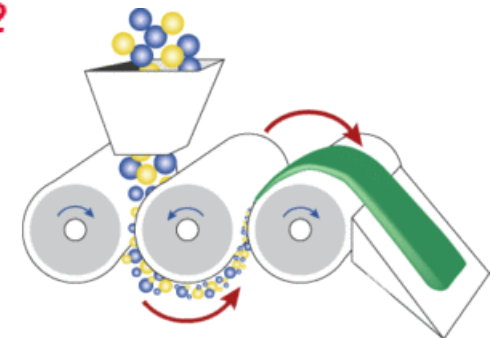
Nassmahlung von Farbpigmenten



Dissolver



Rührwerkskugelmühle

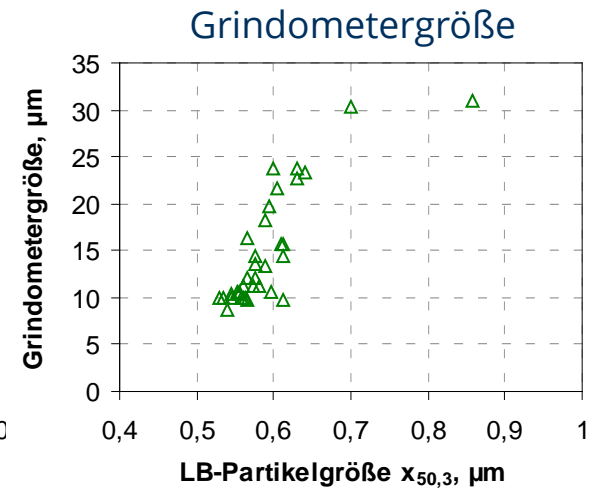
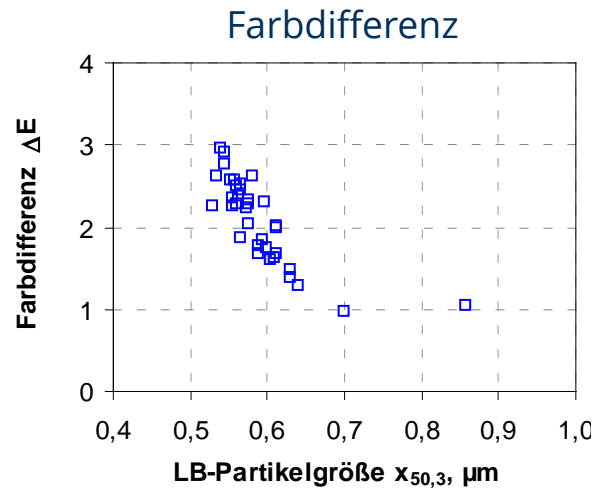
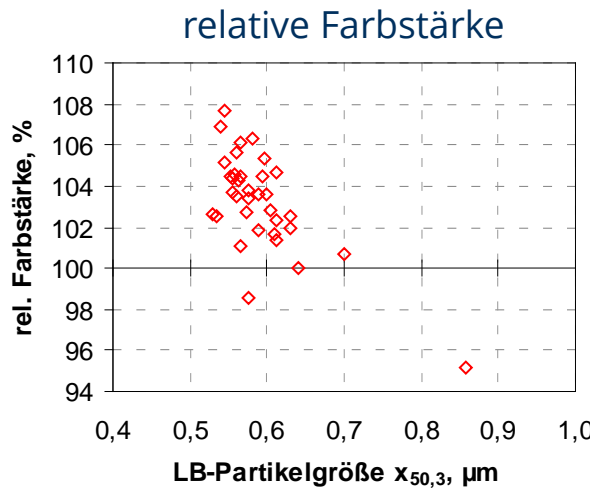


3-Walzen-Stuhl

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

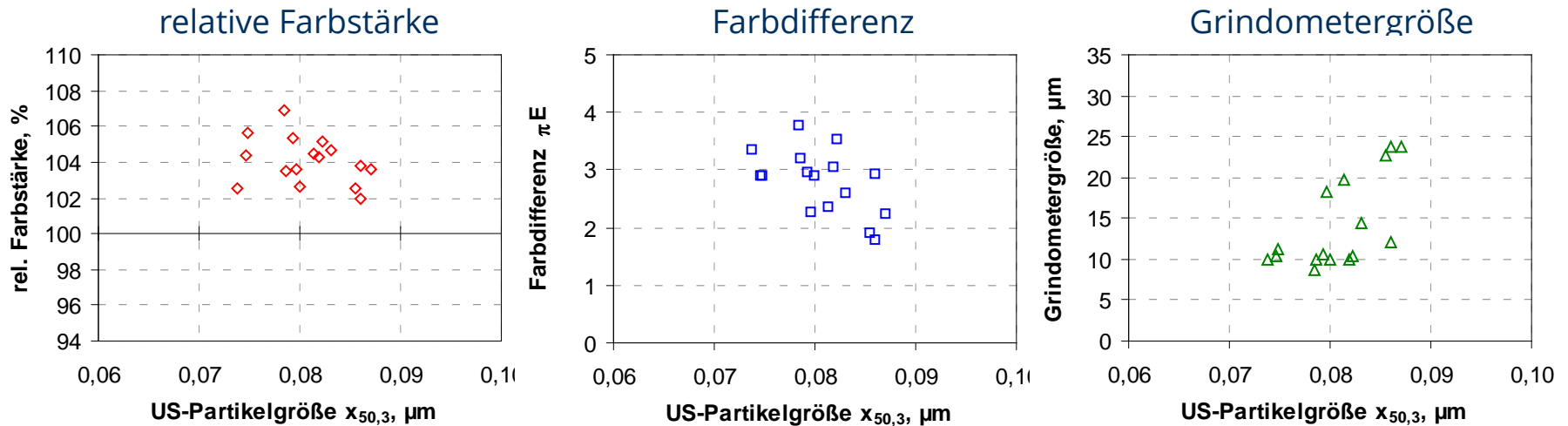
http://berufschule.com/druck/d_a_c_e.htm

Produktmodell



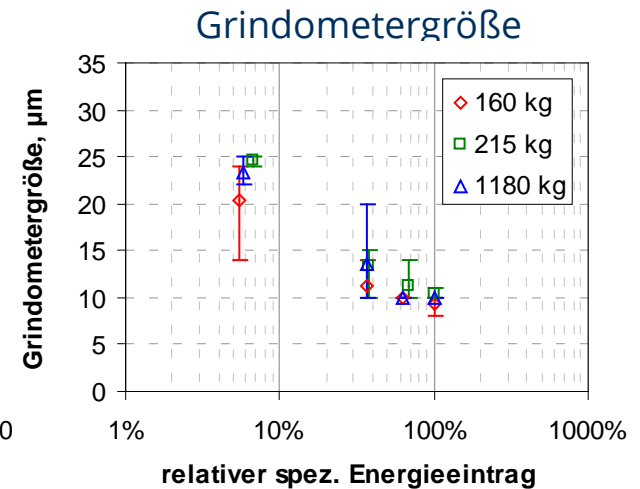
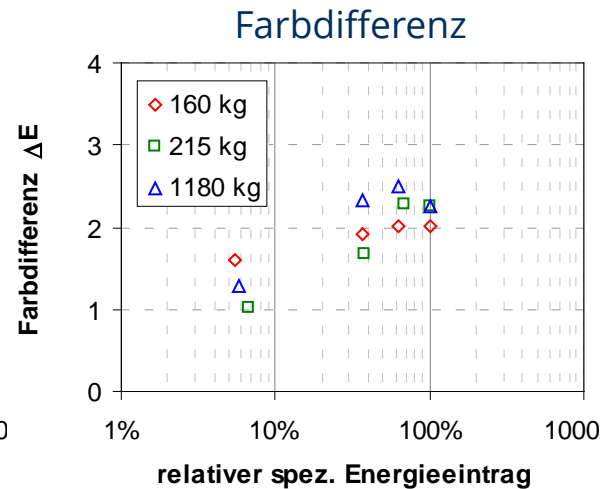
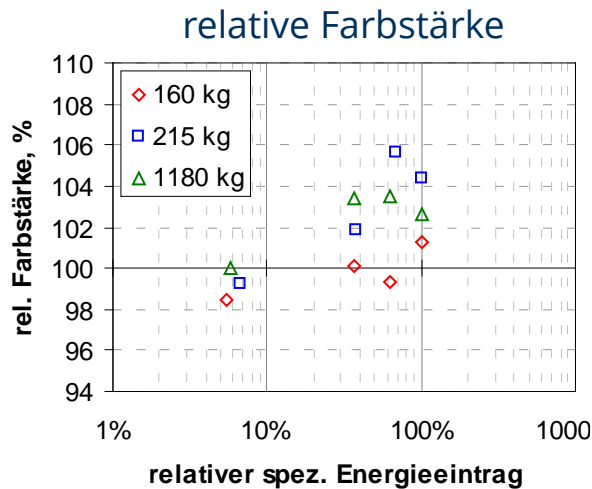
- Größenanalyse mit **Laserbeugungsspektroskopie** ($x_{50,3}$)
- deutliche bis sehr starke Korrelation von Qualitätsmerkmal mit Messgröße

Produktmodell



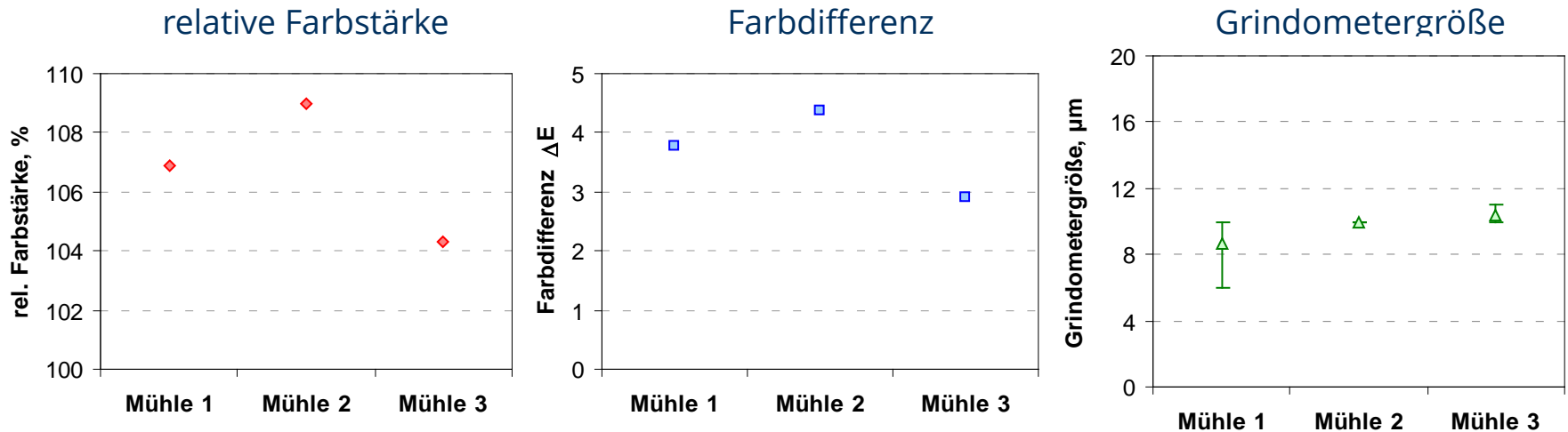
- Größenanalyse mit **Ultraschallspektroskopie** ($x_{50,3}$)
- schwache Korrelation der Qualitätsmerkmale mit Messgröße

Beeinflussung der Farbeigenschaften im Prozess



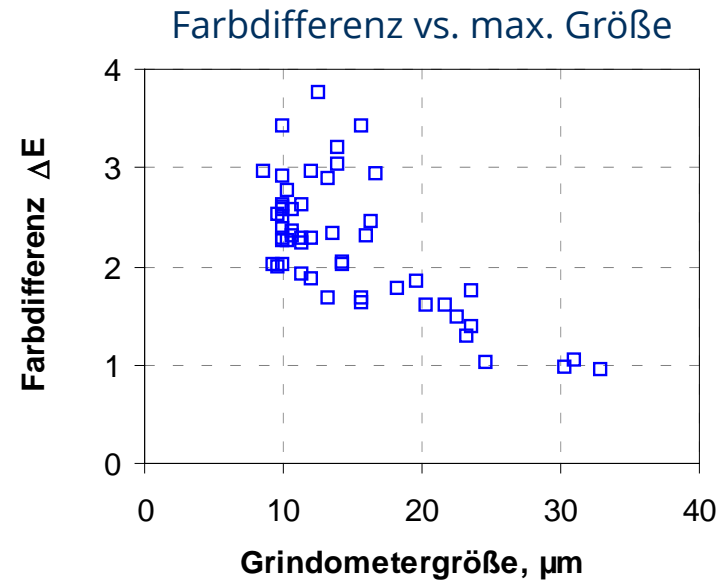
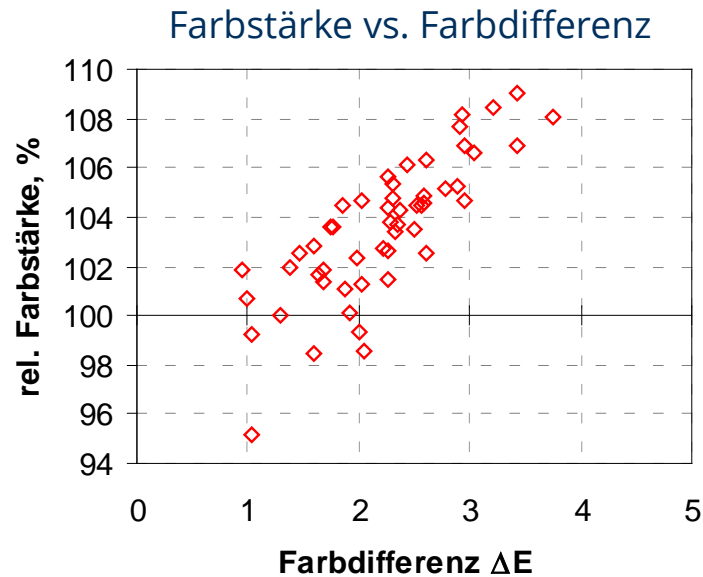
- Standardmühle
- Einfluss von Energieeintrag und Gutbeladung

Auswahl der Zerkleinerungsapparate



- jeweils beste Dispergierung, bei vergleichbarem Energieeintrag
- 3 Mühlen, 2 Typen (Rührwerkskugelmühle, Dreiwalzwerk)

Korrelation zwischen den Farbeigenschaften



- Dispergierung erhöht Farbstärke, aber verstärkt auch Farbfehler
- Forderung nach $x_{\text{max}} < 20 \mu\text{m}$ \rightarrow systematischer Farbfehler des Pigmentes

Ergebnisse & Fazit

- Projektergebnisse
 - Ultraschallspektroskopie in diesem Fall nur bedingt geeignet zur Qualitätskontrolle (aber nutzbar als Monitor der Prozessstabilität)
 - Laserbeugung wäre günstiger, erfordert aber Verdünnung
 - Prozessparameter (Drehzahl, Gutbeladung etc.) mit klarem Einfluss auf Qualitätsmerkmale
 - → Auswahl einer Mühle und Festlegung der Betriebsparameter
 - Farbton wird für das Pigment systematisch verfehlt
- Fazit:
 - Online-Partikelmesstechnik wurde nicht etabliert
 - aber Quantifizierung des Einfluss der Prozessparameter auf Qualität & Dispersitätszustand
 - PMT fördert Prozessverständnis, erlaubt Prozessintensivierung

