



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2022

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 20305 N

Mehrphasenströmungssimulation zur verfahrenstechnischen Optimierung der Herstellung prozessierbarer Dispersionen aus hochspezifischen gasgetragenen Nanopartikeln mittels direkter Überführung in Trägerflüssigkeiten (ODIN)

Laufzeit:

01.03.2019 – 31.12.2021

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.,
Forschungsabteilung Partikelprozesstechnik & Charakterisierung

Schlussbericht vom 28.06.2022

zu IGF-Vorhaben Nr. 20305 N

Thema

Mehrphasenströmungssimulation zur verfahrenstechnischen Optimierung der Herstellung prozessierbarer Dispersionen aus hochspezifischen gasgetragenen Nanopartikeln mittels direkter Überführung in Trägerflüssigkeiten (ODIN)

Berichtszeitraum

01.03.2019 bis 31.12.2021

Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Forschungseinrichtung(en)

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.

Gefördert durch:

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 0. Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen | 2 |
| 1. Einleitung | 3 |
| 2. Beschreibung der erzielten Ergebnisse..... | 3 |
| 2.1 Arbeitspaket 1: Aufbau Abscheider | 3 |
| Reaktorsystem | 10 |
| Waschwasserkreislauf | 12 |
| Kühlwasserkreislauf | 16 |
| 2.2 Arbeitspaket 2: Experimentelle Partikelabscheidung | 18 |
| 2.3 Arbeitspaket 3: Charakterisierung synthetisierter NP und hergestellter Dispersionen | 27 |
| 2.4 Arbeitspaket 4: Numerische Untersuchungen des partikelbeladenen Gasstroms im Nasselektroabscheider | 42 |
| 2.5 Arbeitspaket 5: Numerische Untersuchungen des Phasentransfers und der partikelbeladenen Waschflüssigkeit | 76 |
| 2.6 Arbeitspaket 6: Numerisch optimierte Nanodispersion | 94 |
| 3. Angaben zur Projektförderung | 96 |
| 3.1 Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben..... | 96 |
| 3.2 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit | 96 |
| 3.3 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten..... | 96 |
| 3.4 Fortschreibung des mit dem Antrag vorgelegten Plans zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft | 97 |
| 4. Literaturverzeichnis | 99 |

0. Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung eines numerischen Werkzeugs zur Beschreibung der Überführung von Nanopartikeln aus der Gasphase in prozessierbare Flüssigkeiten durch Nassabscheidung sowie der dafür relevanten Transportprozesse und Energieeinträge. Dabei sollte der Phasentransfer gasgetragener Nanopartikeln in Trägerflüssigkeiten so weit optimiert werden, dass eine Partikelagglomeration verhindert und somit eine stabile Dispersion erlangt wird.

Folgende Arbeitsschritte wurden zur Erreichung des Forschungszieles definiert:

Die Arbeitspakete AP1 bis AP3 sind experimentell ausgerichtet. Während sich AP1 im Wesentlichen mit dem Aufbau und der Integration eines Nasselektroabscheiders in die vorhandene Infrastruktur zur Herstellung von Nanomaterialien in der Gasphase beschäftigt, werden im Rahmen des Arbeitspaketes zwei die bestehende Infrastruktur und der aufgebaute Abscheider gemeinsam betrieben, um Partikel aus der Gasphase gezielt in Flüssigkeiten zu überführen. Im Anschluss werden im Rahmen von AP 3 sowohl Pulvermaterialien als auch in Trägerflüssigkeiten überführte Partikel charakterisiert. Neben der direkten Überführung aus der Gasphase wurden vorbereitend Laboruntersuchungen zur Festlegung geeigneter Parameter im Hinblick auf Trägerflüssigkeit und Additiven durchgeführt.

1. Einleitung

Für die Industrie und Forschung sind in der Gasphase erzeugte Partikel besonders attraktiv: Diese Partikel sind zunächst hochrein. Des Weiteren lassen sich ihre Eigenschaften über Prozessparameter sehr gut einstellen. Mit verschiedenen gasphasenbasierten Verfahren, wie zum Beispiel Sprayflammsynthese, Mikrowellenplasmasynthese und Synthesen in Heißwandreaktoren lassen sich aus einer Vielzahl von Ausgangsmaterialien Nanopartikel erzeugen. Außerdem ist bei der Gasphasensynthese eine Hochskalierung der Syntheseanlage möglich, mit dem Ziel größere Produktionsraten zu erreichen.

Eine Herausforderung besteht darin, die Partikel nach der Synthese aus dem Gasstrom zu gewinnen. Aufgrund ihrer geringen Größe sind viele Verfahren aus der Aerosolreinigung hier ungeeignet. So können typische Absetzkammern, Zyklonfilter und Venturiwäscher keine Partikel unter 0,1 µm mit ausreichender Effizienz abscheiden [1].

In der Regel werden Nanopartikel aus der Gasphase heute trocken abgeschieden. Als Abscheideverfahren werden thermophoretische Abscheider, elektrophoretische Abscheider (ESPs) sowie Filter eingesetzt. Für den Einsatz in Pilotanlagen werden Schlauchfilter [2] [3] sowie elektrophoretische Abscheider [4] eingesetzt.

Trockenabscheidung bringt allerdings einige Nachteile mit sich: Zum einen stellen sie ein Arbeitsplatzrisiko dar - Nanopartikel in Pulverform sind, weil sie eingeatmet werden können, gesundheitsschädlich und je nach Material besteht das Risiko einer Staubexplosion. Zum anderen sind Filter und Abscheideflächen in ihrer Betriebsdauer begrenzt. In der Regel nimmt die Abscheiderate kontinuierlich ab und der Prozess muss für Reinigungs- und Austauscharbeiten unterbrochen werden.

Prozesstechnisch sorgt die Trockenabscheidung für verschieden stark ausgeprägte Agglomeration. Hierbei haften Partikel, die sich nahe beieinander befinden aufgrund von anziehenden Kräften, wie van-der-Waals-Kräften, Kapillarkräften und Coulomb-Wechselwirkung, aneinander. Auch wenn im Aerosol keine Agglomeration stattfindet, so geschieht dies nach der Abscheidung [5]. Oft werden die Nanopartikel für die Weiterverarbeitung als Dispersion in einem flüssigen Medium benötigt, wofür die Agglomerate dann mittels Ultraschall oder Vermahlung aufgebrochen werden müssen. In der Regel können die Agglomerate aber nur verkleinert werden, das komplette Aufbrechen in Primärpartikel gelingt nicht [6].

2. Beschreibung der erzielten Ergebnisse

2.1 Arbeitspaket 1: Aufbau Abscheider

Aufbau des Abscheiders

Der Abscheider wurde geplant und umgesetzt von der Firma ELSATEC. Das Gehäuse besteht aus rostfreiem austenitischen Stahl des Typs 1.4301, der Isolator aus Quarzglas. Die Dichtung zwischen den einzelnen Elementen bestehen aus Silikon und EPDM. Das Gewicht beträgt, ohne Netzteil, 75 kg. Der Abscheider besteht aus vier Komponenten.

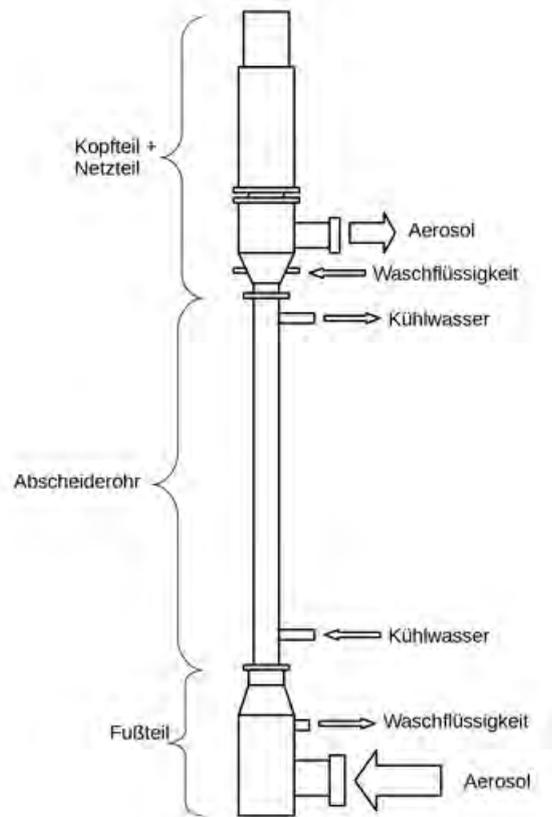


Abbildung 1.1: Übersicht Abscheider

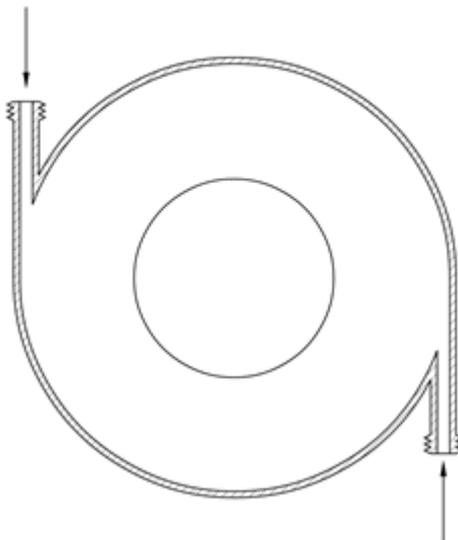


Abbildung 1.2: Trichter mit Einlassdüsen am Kopfteil

Das partikelbeladene Aerosol wird in einem Einlass am Fußteil in den Abscheider geleitet, durchströmt das Mantelrohr, wo die Elektro-phorese stattfindet und verlässt den Abscheider

gereinigt durch einen Auslass im Kopfteil. Als Anode dient ein Draht, der im Kopf- und Fußteil angeschlossen ist und durch das Abscheiderohr reicht. Die Elektrode wird durch das im Kopfteil verbaute Netzteil des Typs Mercury HV (Genvolt) mit der nötigen Spannung versorgt. Das geerdete Rohr dient als Kathode.

Im Kopfteil befinden sich zwei Einlassdüsen für die Waschflüssigkeit. Diese sind so ausgerichtet, dass sie die Flüssigkeit horizontal an der Wand einer trichterförmigen Verengung beschleunigen (Abbildung 1.2). Durch die zwei Einlassdüsen und das Reduzierstück kann sich auf der Strecke zum Mantelrohr ein Fallfilm stabilisieren.

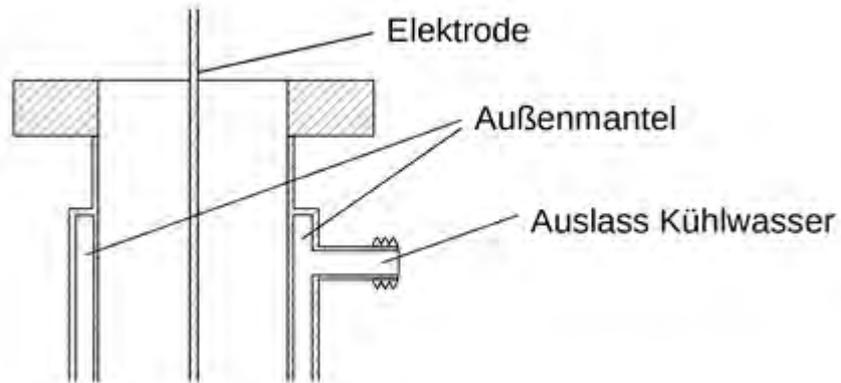


Abbildung 1.3: oberes Abscheiderohr

In diesen werden die Partikel abgeschieden. Die Abscheide-strecke ist 2 m lang und hat einen Durchmesser von 100 mm. Um Verdunstung der Waschflüssigkeit zu reduzieren, ist das Rohr außerdem mit einem Außen-mantel ausgestattet, durch das Kühlwasser geleitet werden kann (Abbildung 1.3).

Nachdem die Waschflüssigkeit den Abscheider durchlaufen hat, sammelt sie sich in einem Sumpf im Fußteil (siehe Abbildung 1.4) und verlässt den Abscheider durch einen Rohr-stutzen. Die Aufhängung des kompletten Abscheiders erfolgt durch jeweils vier Laschen am Mantelrohr und Kopfteil.

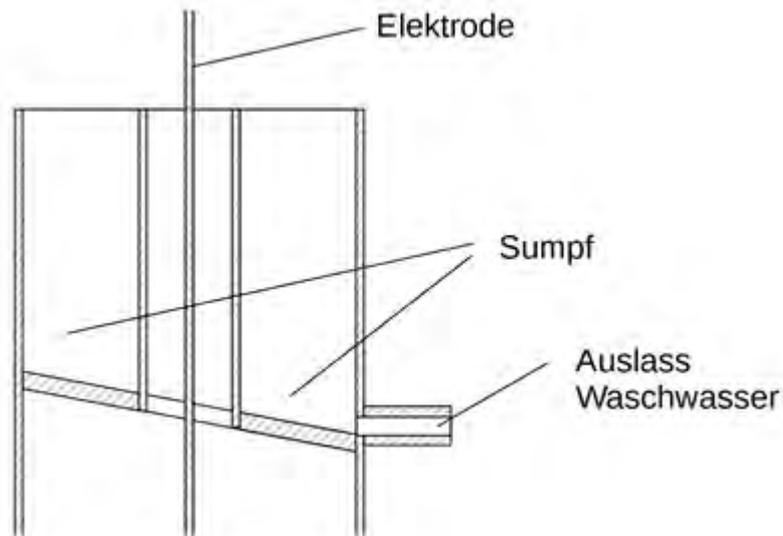


Abbildung 1.4: Auffangsumpf für Waschwasser im Fußteil

Aufhängung des Abscheiders



Abbildung 1.5: Flammenreaktor zur TiO_2 -Nanopartikelsynthese

Das Partikel-aerosol für die Abscheidung liefert ein Labor-Flammenreaktor aus dem Bestand des IUTA (Abbildung 1.5). Das gereinigte Aerosol wird von einer Vakuumpumpe durch einen zusätzlichen Schlauchfilter abgesaugt (Abbildung 1.6). Es soll für Folgeprojekte möglich sein, den Abscheider an einen zweiten Flammenreaktor anzuschließen. Demnach musste der Abscheider zwischen den Flammenreaktoren und dem Filter aufgehängt werden. Diese befinden sich auf der ersten Etage im sogenannten Technikum in Halle 3 des IUTA. Das Stockwerk ist 2,4 m hoch, der gesamte Abscheider ist 3,97 m lang. Um den Abscheider einzubauen, musste die Decke der ersten Etage geöffnet und der Abscheider über die erste und zweite Etage installiert werden.



Abbildung 1.6: Filter mit angeschlossenem Wellenschlauch

Über mehrere Wochen wurde geplant, wie der Abscheider zu installieren ist. Da der Platz zwischen Flammenreaktor und Filter begrenzt ist und außerdem von Hindernissen wie einem Stahlträger und einem Notausgang weiter eingeschränkt ist, wurde eine maßstabsgetreue Zeichnung der Peripherie mit dem Grafik-programm LibreOffice Draw (Abbildung 21) angefertigt. Zur Planung der Anschlüsse wurde eine maßstabsgetreue Zeichnung des Technikums im Querschnitt über zwei Etagen mit dem Abscheider angefertigt (Abbildung 1.7).

Die Decke der ersten Etage besteht aus Lichtgitterrosten, welche von massiven Stahlträgern gehalten werden. Während die Lichtgitter zugeschnitten oder entfernt werden können, müssen die Stahlträger intakt bleiben. Auf der zweiten Etage befindet sich ein Gerüst aus Aluminiumprofilen, welches für einen ehemaligen Versuchsaufbau verwendet wurde. Des Weiteren befindet sich die Tür zur Nachverbrennung, welche nicht blockiert werden darf, in unmittelbarer Nähe. Ein weiterer Flammenreaktor, der von der ersten in die zweite Etage reicht, muss ebenfalls berücksichtigt werden. Die Decke der zweiten Etage muss wegen der sicherheitsrelevanten Lüftung geschlossen bleiben, was die Höhe des Abscheiders nach oben begrenzt. Der Abscheider musste in einer Höhe installiert werden, in der er gut an beide Flammreaktoren angeschlossen werden kann, was die Höhe nach unten begrenzt (Abbildung 1.7).

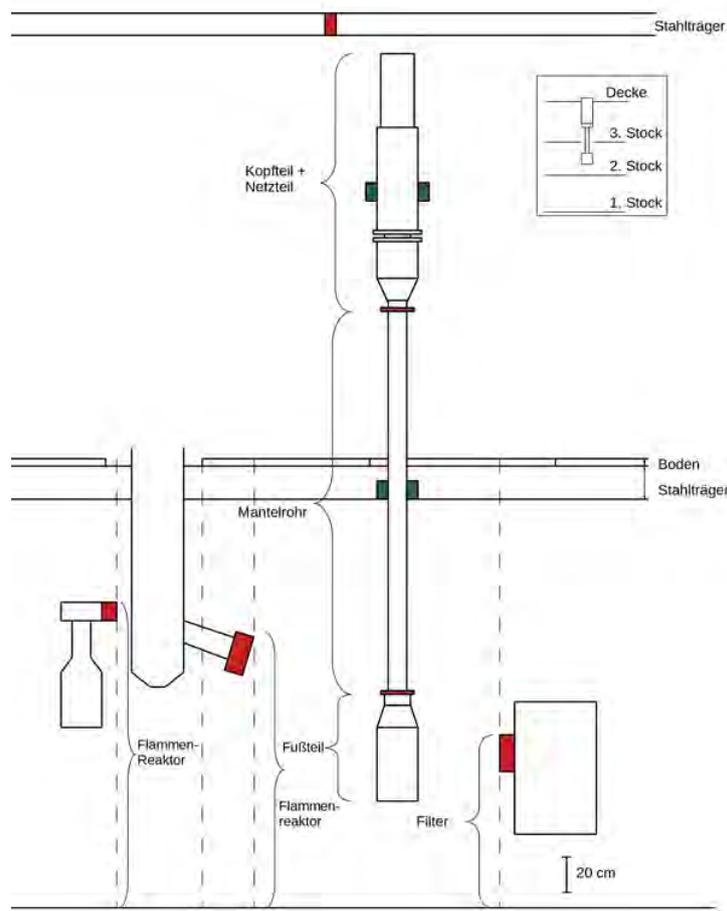


Abbildung 1.7: Querschnitt des Technikums über die erste und zweite Etage, zur Planung der Höhe, in der der Abscheider installiert ist. Rot markiert sind die Flansche der Prozessanschlüsse, grün markiert sind die Laschen zur Aufhängung des Abscheiders am Gerüst (siehe Abbildung 1.8)

die Wartung und Reinigung des Abscheiders müssen die einzelnen Komponenten des Abscheiders abnehmbar sein. Das Fußteil wird ausschließlich an der Verbindung zum Mantelrohr gehalten und kann deshalb einfach abgenommen werden. Das Mantelrohr soll fest verbaut sein und kann bei entferntem Kopfteil gereinigt werden. Das Kopfteil stellt bei der Wartung eine Herausforderung dar. Es wiegt zusammen mit dem Netzteil ca. 30 kg. Aufgrund seines Gewichtes muss es fest aufgehängt werden und kann nicht nur auf dem Mantelrohr aufliegen. Gleichzeitig muss es für Wartung und Reinigung mit möglichst wenig Aufwand abnehmbar sein. Ebenfalls muss das Risiko für Arbeitsunfälle bedacht werden. So soll vermieden werden, dass das komplette Gewicht von Hand bewegt werden muss, ebenso sollen Sicherungen bestehen, die ein Herabfallen des Kopfteils verhindern.

Mit diesen Anforderungen im Hintergrund wurde ein Modell der Aufhängung mit der 3D-CAD-Software Inventor (Autodesk) entworfen (Abbildung 20). Die Halterung wurde als zwei separate Käfige umgesetzt, einer stützt das Mantelrohr, der zweite umschließt das Kopfteil. Die beiden sind mit Scharnieren verbunden, sodass bei Bedarf das Kopfteil zur Seite gekippt werden kann. Die Aufhängung lastet auf der Innenseite der Stahlträger in der Decke der ersten Etage. Zur Stabilisierung und zum Schutz vor Torsion ist es mit dem schon bestehenden Profilerüst der zweiten Etage verbunden. Das Gerüst wurde komplett aus Aluminiumprofilen der Stärke 40 mm (Kritec GmbH) gebaut.

Der Abscheider ist an den bereits erwähnten Laschen mit Winkelstücken am Gerüst befestigt. Zum Schutz vor Torsion bei abgenommenem Kopfteil verbindet eine zusätzliche Rohrschelle das Abscheiderrohr mit dem Profilgerüst.

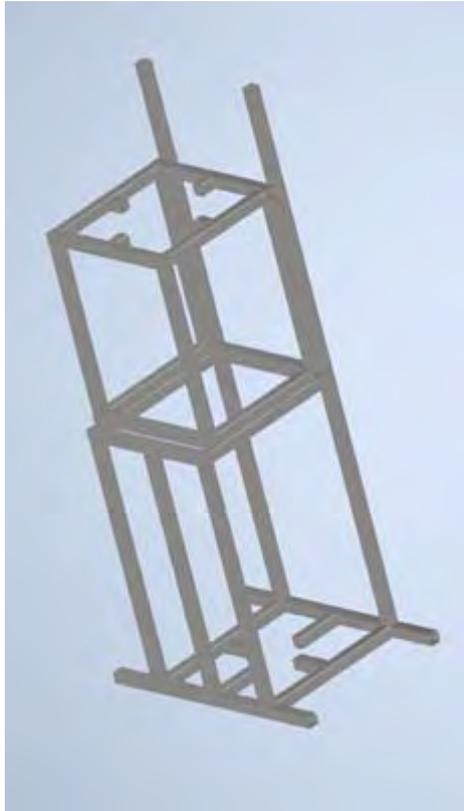


Abbildung 1.8: 3D-Modell des Haltegerüsts für den Abscheider, erstellt mit Inventor

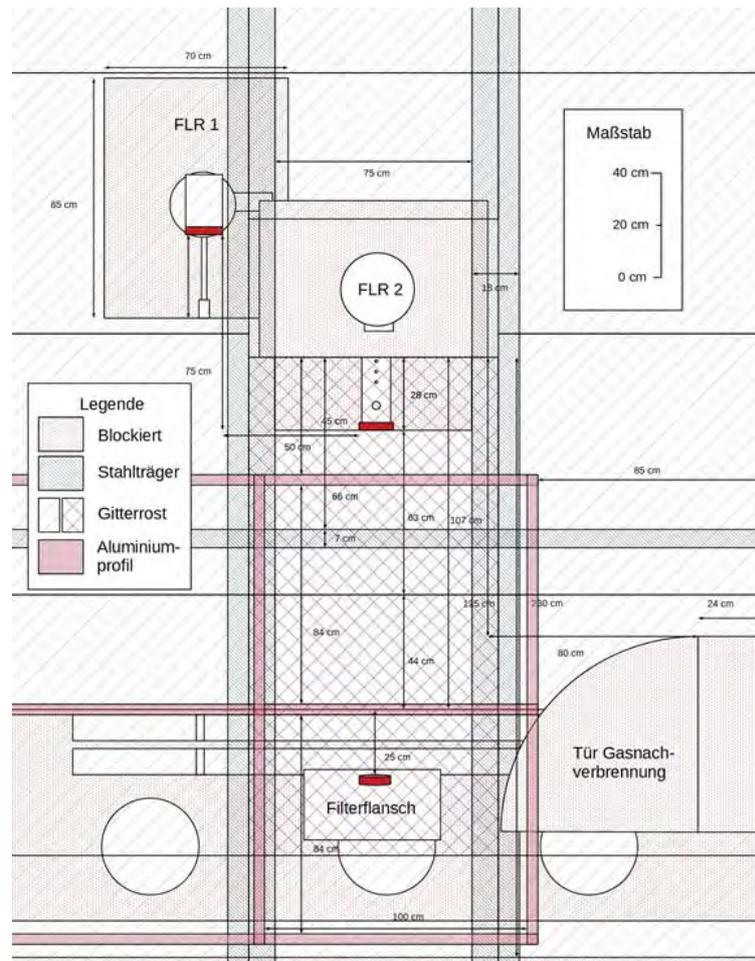


Abbildung 1.9: Vogelperspektive des Technikumsabschnittes, in dem der WESP installiert ist. Die Zeichnung umfasst die 1. und 2. Etage. Violett sind die Gitterroste markiert, die zur Installation des WESPs entnommen bzw. zugesägt wurden.

Reaktorsystem

Der Filter wird mit einem Wellschlauch mit dem Flammenreaktor verbunden. Da sich die Anschlussflansche auf gleicher Höhe befinden, ist dies einfach möglich. Dasselbe gilt nicht für den Auslass des Aerosols am Filter. Dieser befindet sich auf der zweiten Etage und muss mit dem Filter auf der ersten Etage verbunden werden. Zudem hat der Abscheideflansch einen Durchmesser von 100 mm, der Filterflansch misst 63 mm. Die Strecke wird mit einem 90°-Rohrbogen, einem Reduzierstück von DN 100 auf DN 63 und einem und einem 215 cm langen Rohr überbrückt. Eine vertikale Stabe im unteren Käfig, sowie eine darunter angebrachte Aluminiumstange, halten das Abgasrohr des Abscheiders über vier darin verschraubte Gewindestangen und Rohrschellen (Abbildung 1.10).



Abbildung 1.10: Aufhängung des Abgasrohres mit Schlauchschellen

Beim Betrieb des Abscheiders kann Wasserdampf, entweder aus der Verbrennung oder vom Verdampfen des Waschwassers, in diesem Rohr kondensieren. Damit das Wasser nicht in den Filter läuft, ist ein Ablaufsystem vorgeschaltet.

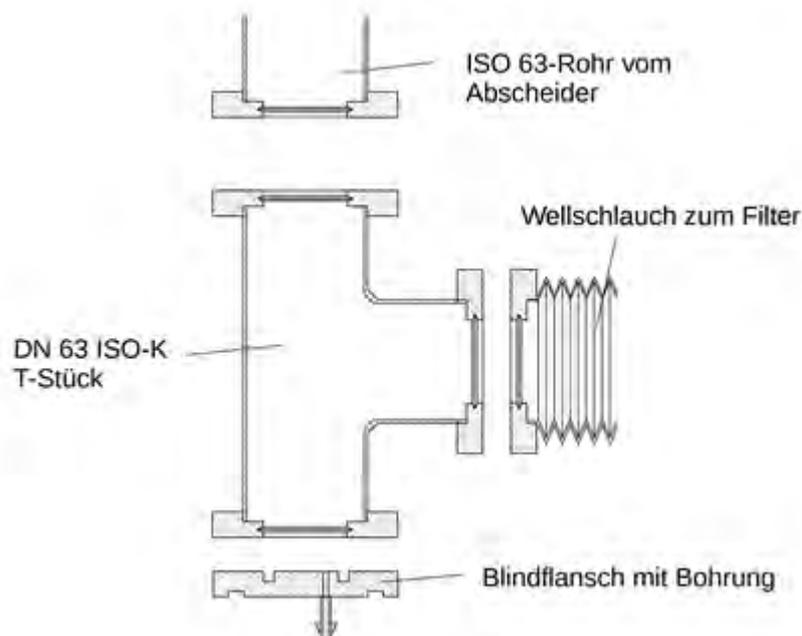


Abbildung 1.11: Verbindung vom Abgasrohr zum Filter mit Ablass für Kondenswasser

Dabei soll das Wasser in den unteren Arm eines T-Stücks laufen, an dem ein Blindflansch mit einer Bohrung mittels Klammern befestigt ist. Hier kann das Wasser entweder wieder in den Waschwasserkreislauf geleitet oder zur Analyse entnommen werden. Diese Vorrichtung

kann kleine Mengen Kondenswasser auffangen. Damit es nicht zur übermäßigen Verdampfung des Waschwassers kommt, wird das Mantelrohr gekühlt.

Waschwasserkreislauf

An den Waschflüssigkeitskreislauf bestehen diverse Ansprüche, welche bei der Konstruktion berücksichtigt werden mussten. Der gesamte Kreislauf muss für den Kontakt mit einer Titandioxiddispersion mit einem niedrigen pH-Wert ausgelegt sein. Daher wurden ausschließlich Edelstahlverschraubungen verwendet. Diese sind im Gegensatz zum häufig verbauten Messing nicht anfällig für Korrosion. Des Weiteren wurden Schläuche aus PTFE verwendet, welche nicht nur reaktionsträge sind, sondern auch eine glatte Innenoberfläche haben. Diese soll Partikelablagerung im Schlauch vorbeugen. Alle verbauten Elemente wurden in Anlehnung an die Sicherheitsauslegung des Gesamtsystems dimensioniert, so dass diese für einen Druck von 1,5 bar absolut geeignet sind.

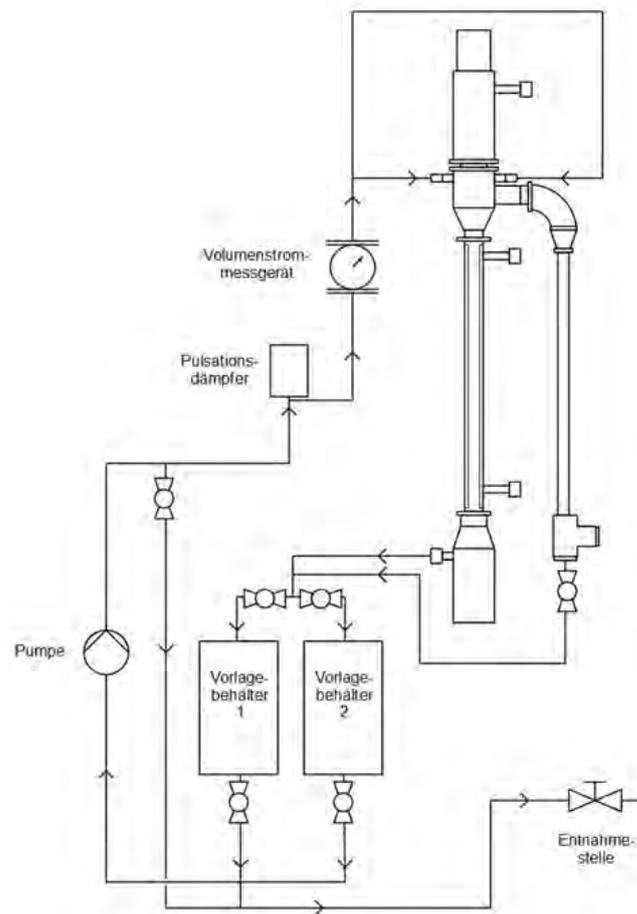


Abbildung 1.12: Waschwasserkreislauf

Vor der Pumpe sind zwei Vorlagebehälter mit je zwei Litern Fassungsvermögen aus Acrylglas (Mertens GmbH) verbaut, in die das Waschwasser vor Beginn eingefüllt wird und in denen die Partikeldispersion am Ende des Prozesses aufgefangen wird. Während des Betriebs dienen sie als Durchlaufbehälter, in denen die Dispersion visuell überprüft werden kann. Vor und hinter jedem Vorlagebehälter sind Kugelhähne installiert, mit denen man den Zu- und Abfluss des jeweiligen Behälters einstellen kann (Abbildung 1.12).

Die Pumpleistung liefert eine druckluftbetriebene Membranpumpe. Dieser Pumpentyp fördert Wasser diskontinuierlich, d.h. die Fördergeschwindigkeit ist nicht konstant. Dies ist für die Erzeugung eines kontinuierlichen Fallfilms hinderlich, daher wurde hinter der Pumpe ein Hohlkörper als Pulsationsdämpfer eingebaut.

Dahinter wird die Waschflüssigkeit auf zwei Ströme aufgeteilt. Hier wurden beide Schläuche genau gleich lang zugeschnitten, damit der Strömungswiderstand und somit der Volumenstrom identisch sind. Die zwei Ströme werden in die zwei Einlässe am Kopf des Abscheiders eingedüst und durchlaufen diesen. Vom Auslass fließt die Waschflüssigkeit wieder in die Vorlagebehälter.

Um Wasser, welches eventuell im Abgasrohr auskondensiert, aufzufangen und wieder dem Kreislauf zuzuführen, wurde ein T-Stück mit einem Schlauchanschluss versehen. Über diesen kann das Wasser in den Waschkreislauf zurückgeführt werden. Dies soll zum einen den wasserempfindlichen Filter schützen und zum anderen soll so ein Verlust an Waschflüssigkeit über die Prozessdauer verhindert werden. Die Rückführung wird mit einem Kugelhahn gesteuert.

Ist die Synthese beendet, werden die Ventile hinter den Vorlagebehältern geschlossen. Nachdem die Pumpe abgeschaltet wurde, kann die Dispersion durch Öffnung der Ventile an der Entnahmestelle abgefüllt werden.

Da die Pumpe nicht rückwärts betrieben werden kann, lässt sich mit einem weiteren Kugelhahn die Waschflüssigkeit in der Strecke von der Pumpe bis zum Abscheider entnehmen. Die Pumpleistung der Pumpe lässt sich stufenlos einstellen. Zur Bestimmung eines passenden Volumenstroms soll der Fallfilm im Folgenden theoretisch betrachtet werden.

1.1.3 Berechnung zum Fallfilm des Waschwassers

Um eine optimale Funktionsweise zu gewährleisten, ist es notwendig, muss das gesamte Innenrohr des Abscheiders konstant mit einem Fallfilm aus Waschwasser bedeckt sein. Dieser sorgt bei einem geringen Volumenstrom an Waschflüssigkeit für eine große Oberfläche, auf welche die Partikel abgeschieden werden können.

Wichtig ist, dass dieser Fallfilm nicht aufreißt, da sonst nicht die gesamte Abscheidefläche genutzt werden kann und eventuell Partikel trocken auf die Wand abgeschieden werden, wo sie agglomerieren. Der Hersteller gibt als Richtwert einen Volumenstrom von 6 bis 10 l/min an.

Ein Indiz für die Stabilität des Fallfilms ist die Umfangsbelastung des Rohres. Dieser muss über 0,5 bis 1,5 m³/mh liegen [29]. Die Umfangsbelastung U berechnet sich wie folgt:

| | |
|---|-----|
| $U = \frac{\dot{V}}{b}$ $\Leftrightarrow \dot{V} = U \cdot b$ | (1) |
|---|-----|

\dot{V} = Volumenstrom, b = Umfang

Für das Abscheiderohr mit einem Durchmesser von 100 mm lässt sich so ein minimaler Volumenstrom berechnen:

| | |
|--|-----|
| $\dot{V}_{min1} = 0,31 \text{ m} \cdot 0,5 \frac{\text{m}^3}{\text{mh}} = 0,015 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 2,583 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ | (2) |
| $\dot{V}_{min2} = 0,31 \text{ m} \cdot 1,5 \frac{\text{m}^3}{\text{mh}} = 0,465 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 7,75 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ | (3) |

Die vom Hersteller getesteten Volumenströme von 6 bzw 10 l/min ergeben analog eine Umfangsbelastung von 1,16 bzw. 1,91 m³/mh.

Relevant ist auch, ob der Fallfilm laminar oder turbulent strömt, da Turbulenz für einen besseren Stoffaustausch sorgt. Aufschlüsse darüber gibt die Reynoldszahl Re :

| | |
|----------------------------|-----|
| $Re = \frac{U}{\vartheta}$ | (4) |
|----------------------------|-----|

Mit der kinematischen Viskosität ϑ

| | |
|---------------------------------|-----|
| $\vartheta = \frac{\eta}{\rho}$ | (5) |
|---------------------------------|-----|

η = Dynamische Viskosität, ρ = Dichte

Werte ab $Re = 400$ gelten als voll turbulent, von 3 bis 400 spricht man von pseudolaminar (siehe Abbildung 1.13) [29].

Bobbo et al. beschreiben, dass die Viskosität der Waschflüssigkeit sowohl von der Temperatur als auch von der Partikelkonzentration abhängt [24]. Beides verändert sich während der Abscheidung, wenn Partikel in die Waschflüssigkeit übergehen, heißes Gas aus dem Reaktor die Waschflüssigkeit aufheizt und das Kühlwasser die Temperatur senkt.

Mit den Literaturwerten für die Viskosität [24] und der Dichte von Wasser [30] lassen sich für einen Fallfilm aus Wasser sowie TiO₂-Dispersion Reynoldszahlen für die Volumenströme 6 l/min und 10 l/min berechnen.

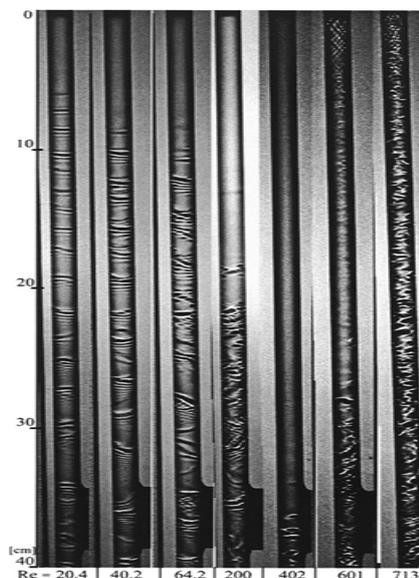


Abbildung 1.13: Fallfilme in einer Glasröhre bei verschiedenen Reynoldszahlen, Foto von Parker und Nosoko [33]

Die Dichte der Dispersion wurde für eine TiO_2 -Konzentration von 1,0 Gewichtsprozent aus der Dichte von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur [30] und der Dichte von TiO_2 (Anatas, $3,9 \text{ g/cm}^3$) berechnet. Zur Vereinfachung wurde angenommen, dass die TiO_2 -Partikel aus reinem Anatas bestehen.

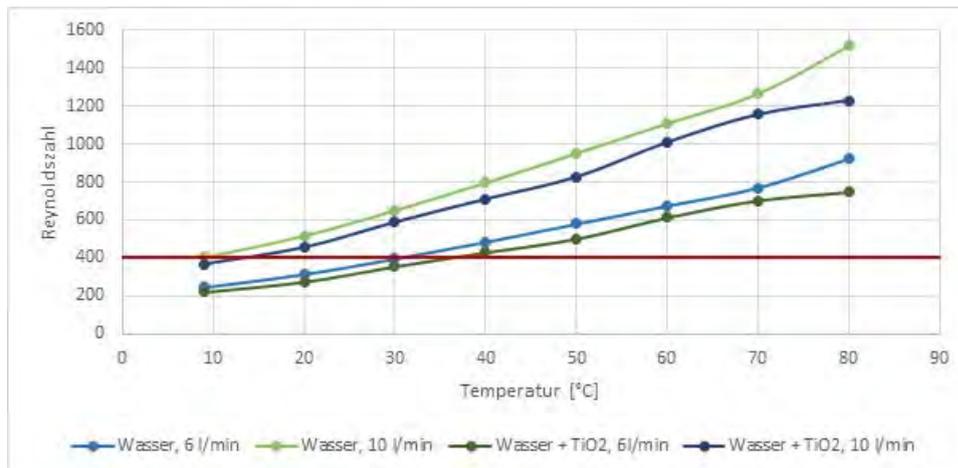


Abbildung 1.14: Reynoldszahl des Fallfilms in Abhängigkeit von Temperatur, für verschiedene Volumenströme und Zusammensetzungen der Flüssigkeit. Die rote Hilfslinie markiert den Übergang von pseudolaminar zu turbulent.

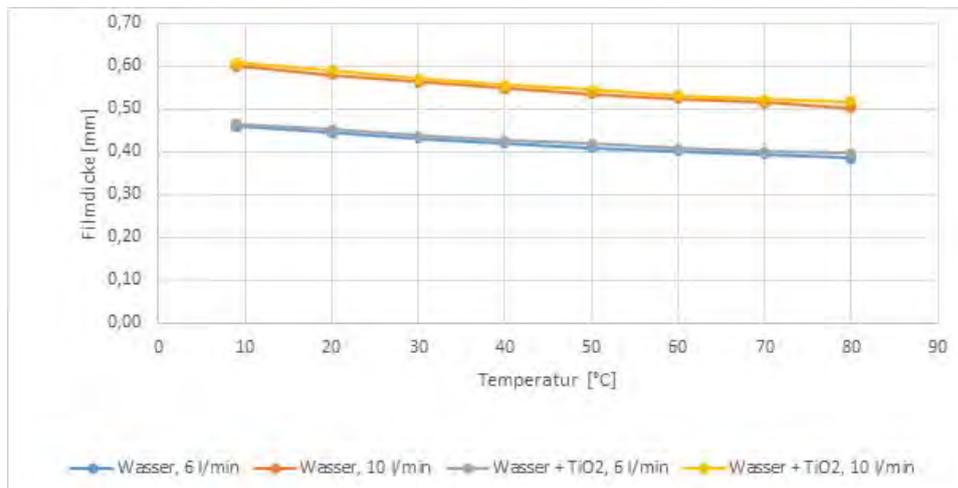


Abbildung 1.15: Filmdicke im Abscheiderohr in Abhängigkeit von der Temperatur

Es zeigt sich, dass die Temperatur und der Volumenstrom einen wesentlich größeren Einfluss als die Nanopartikelkonzentration haben. Bei geringer Temperatur und geringem Volumenstrom (siehe Abbildung 1.14) ist die Strömung pseudolaminar, ansonsten voll turbulent.

Auch die Dicke des Fallfilms ist relevant, um das Wasservolumen, welches bei stationärem Betrieb im Abscheider vorliegt, zu berechnen. Für turbulente Fallfilme gilt [29]:

| | |
|--|-----|
| $\delta = 0,302 \left(\frac{3\vartheta^2}{g} \right)^{1/3} Re^{\frac{8}{15}}$ | (6) |
|--|-----|

Die Filmdicke ist eine Funktion der Viskosität und der Reynoldszahl und somit der Temperatur. Sie schwankt zwischen 0,4 und 0,6 mm, dabei spielt die Partikelbeladung kaum eine Rolle (Abbildung 1.15). Das größtmögliche Waschwasservolumen im Fallfilm innerhalb dieser Parameter lässt sich mit der Filmdicke berechnen.

| | |
|---|-----|
| $V = \delta b h = 0,6 \text{ mm} \cdot 100 \text{ mm} \cdot 2 \text{ m} = 120 \text{ ml}$ | (7) |
|---|-----|

Kühlwasserkreislauf

Um die Verdunstung des Fallfilms während der Abscheidung zu reduzieren, ist das Abscheiderohr mit einer Kühlvorrichtung ausgestattet. Das Abscheiderohr ist doppelwandig. Das Waschwasser läuft an der Innenseite des Rohres entlang, während das Volumen zwischen den Wänden für Kühlwasser vorgesehen ist. Dieses strömt in dieselbe Richtung wie das heiße Aerosol von unten nach oben durch den Abscheider. So soll die Erhitzung und eventuelle Verdampfung der Waschflüssigkeit verhindert werden. Außerdem werden wärmeempfindliche Bauteile hinter dem Reaktor dadurch geschützt.

Aufgrund der Bauweise des Abscheiders darf zwischen den geschweißten Wänden keine Druckdifferenz von mehr als 0,5 bar bestehen. Dies begrenzt den erlaubten Druck des Kühlwassers. Es darf, selbst wenn der Abscheider nicht betrieben wird, kein höherer Druck als 1,5 bar absolut eingesetzt werden, da sonst die Differenz zur Umgebung zu groß ist.

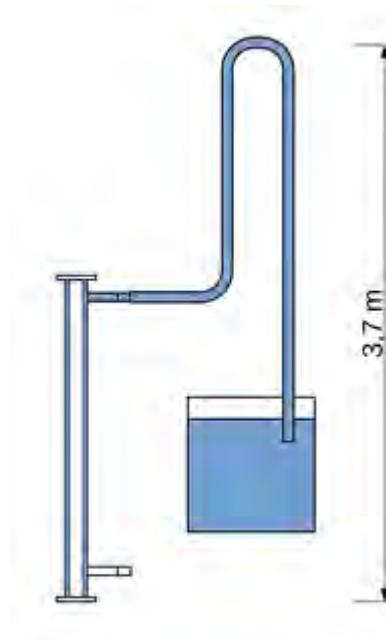


Abbildung 1.16: Skizze zur Wassersäule im Kühlwasserkreislauf

Generell kann der Druck im Abscheidevolumen aufgrund von Fehlfunktionen im Reaktor abfallen. Dies bedeutet, dass der Druck im Kühlvolumen möglichst gering sein muss, um diese Schwankungen zu erlauben. Aus diesem Grund wurde ein Druckminderer in der Zuleitung des Kühlwassers installiert. Der Ablauf leitet das Kühlwasser in einen offenen

Tank, wo es auf Atmosphärendruck entspannt (Abbildung 1.16). Idealerweise findet auf der Strecke zwischen Druckminderer und Tank kein Druckabfall statt. Allerdings muss hier der Druck durch die stehende Wassersäule beachtet werden. Die Distanz vom unteren Ende des Abscheiders zum höchsten Punkt der Wasserleitung beträgt $h = 3,7$ m. Der Druck von einer Wassersäule berechnet sich zu [31]:

$$p = \frac{F}{A} = g\rho h \quad (8)$$

Ist nun das Kühlwasser 4 °C kalt, hat es eine Dichte von $\rho = 0,999972$ g/ml [30]. Damit besteht am Boden des Kühlvolumens ein Druck von

$$p = 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} * 999,97 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} * 3,7 \text{ m} = 0,353 \text{ bar} \quad (9)$$

Das begrenzt den minimalen Druck, der im Abscheider überhaupt bei gleichzeitiger Kühlung herrschen darf, auf 0,85 bar absolut.

Für die Kühlwasserzufuhr wurden Schläuche des Typs EURO TRIX (Continental ContiTech) mit dem Durchmesser 1/2" verwendet. Damit der Kühlkreislauf nicht wegen eines geknickten Schlauches unterbrochen wird, wurden die Schläuche an der Decke der dritten Etage verlegt.

Das Kühlwasser selbst kommt aus dem Kühlwasserkreislauf des IUTA und unterliegt umweltbedingten Schwankungen. Damit der Prozess reproduzierbar ist, soll der Volumenstrom über die Versuchsdauer gemessen werden. Der Volumenstrom wird mit einem an die Zuleitung verbauten Schwebekörpermessgerät ermittelt. Am Einlass am unteren Ende des Abscheiders ist ein Kugelhahn verbaut. Müssen die Schläuche entfernt werden, so kann dieser geschlossen werden. Das verhindert, dass das stehende Wasser im Kühlkreislauf unkontrolliert abfließt (Abbildung 1.17).

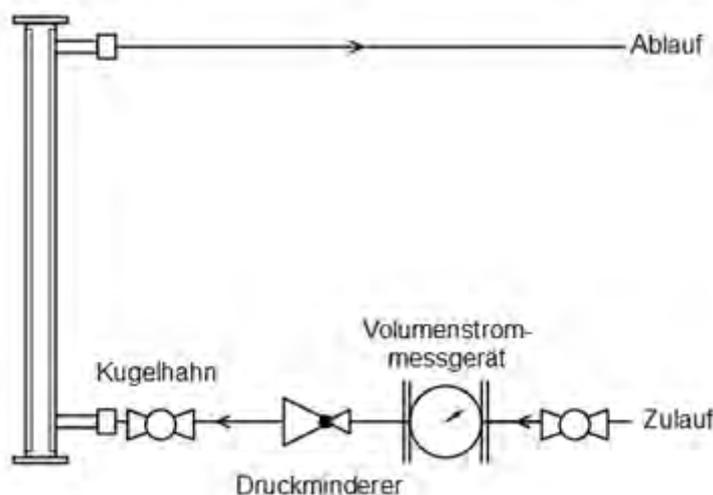


Abbildung 1.17: Fließbild mit Kontrollelementen im Kühlkreislauf

2.2 Arbeitspaket 2: Experimentelle Partikelabscheidung

Arbeitspaket 2 wurde thematisch in den Bereich "Experimentelle Untersuchungen der Abscheideeffizienz" (AP2 a) und "Chemische Optimierung der Waschflüssigkeit" (AP2b) wie im Antrag vorgesehen getrennt.

Experimentelle Untersuchungen der Abscheideeffizienz

Für die Untersuchung der Abscheideeffizienz wurden Nanopartikel aus der Gasphase hergestellt. Diese können mit einer Vielzahl von Verfahren hergestellt werden, wobei im Rahmen dieser Untersuchungen die Flammensynthese zum Einsatz kam. Bei der Flammensynthese findet die Bildung von Nanopartikeln in einer Flamme statt. Dabei wird der Präkursor zusammen mit einem Trägergas verbrannt, wobei der Präkursor zum Monomer zerfällt. Der Präkursor kann hierfür flüssig oder gasförmig sein, im ersten Fall spricht man von Sprayflammensynthese. Die Form, Größe und Zusammensetzung der Partikel hängt maßgeblich von den eingesetzten Präkursor- und Trägergasmengen sowie dem Temperaturprofil im Reaktor ab. In Flammenreaktoren werden schon heute jährlich Millionen Tonnen Nanopartikel für die Industrie hergestellt, darunter Rußpartikel für die Reifenherstellung, sowie Metalloxide wie TiO_2 , Al_2O_3 und SiO_2 [8]. Die Partikel, deren Abscheidung hier untersucht wurden, werden in einem Sprayflammenreaktor erzeugt (Abbildung 2.1). Als Präkursor wird Tetraisopropylorthotitanat (TTIP, engl. titanium tetraisopropoxide) eingesetzt, der in der Flamme mit Sauerstoff zu Titandioxid reagiert. Hier bestimmen die Prozessparameter nicht nur die Größe und Form der Partikel, sondern auch strukturelle Parameter. Titandioxid kann in verschiedenen Gitterstrukturen vorliegen. Nanopartikel liegen am häufigsten in Anatas oder Rutil-Struktur vor.



Abbildung 2.1: Sprühflammenreaktor im Technikum des IUTA e.V

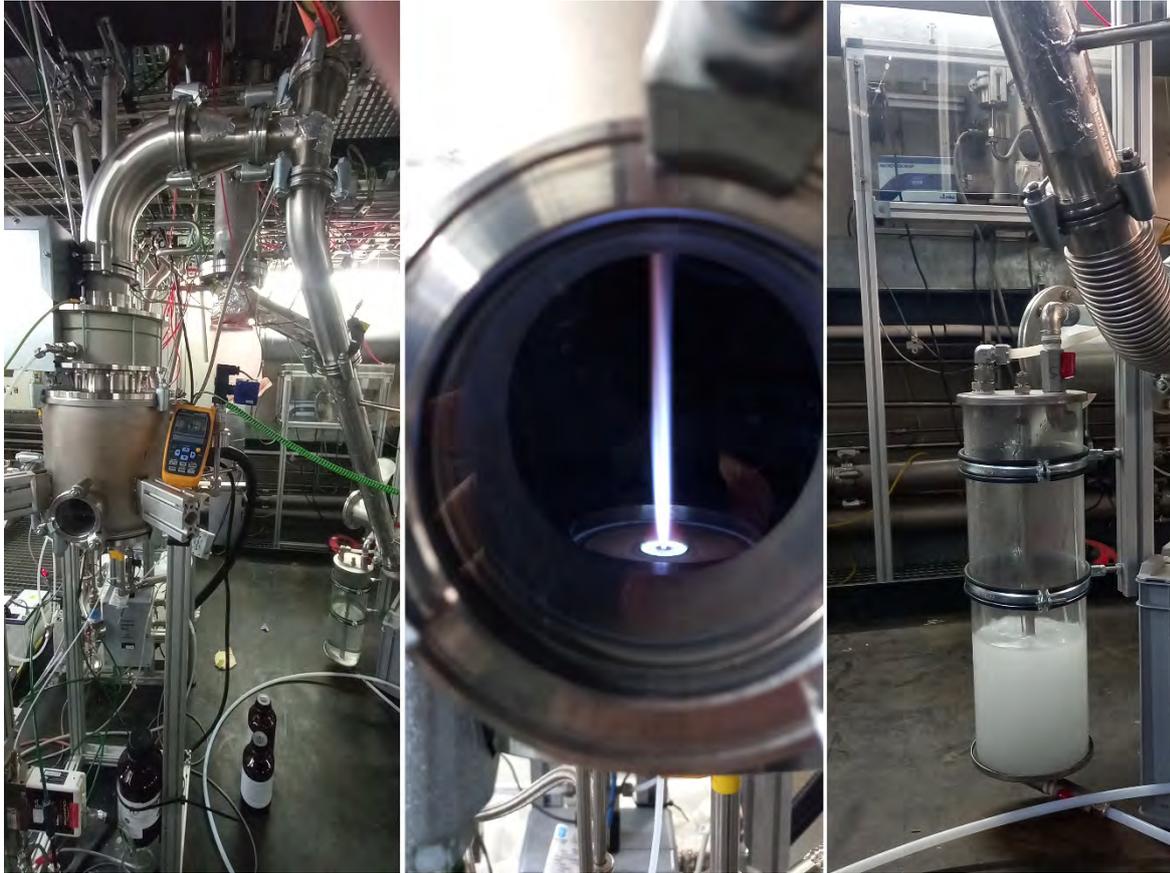


Abbildung 2.2: Experimenteller Versuchsaufbau zur Herstellung und Abscheidung von Nanopartikeln aus der Gasphase in Flüssigkeiten. Links: Gesamtaufbau, Mitte: Verbrennungsflamme zur Partikelherstellung ohne Titanprekursor. Rechts: abgeschiedene Partikel in Waschflüssigkeit.

Abbildung 2.2 zeigt den experimentellen Versuchsaufbau zur Herstellung und Abscheidung von Nanopartikeln aus der Gasphase in Flüssigkeiten. Das linke Bild zeigt den Gesamtaufbau, wobei im linken Bildbereich der Reaktor mit seinen Messeinheiten zu erkennen ist, der abgehende Abgasstrom verläuft durch das im rechten Bildbereich gezeigte fallende Rohr in den Nasselektroabscheider hinein. Der rechte Bildbereich zeigt die klare Waschflüssigkeit vor der Versuchsdurchführung. Das mittlere Bild zeigt den Kern des Partikelsynthesereaktors. Deutlich zu erkennen ist die zentral brennende Flamme, in der die Nanomaterialien durch Verbrennungsmechanismen erzeugt werden. Das rechte Bild zeigt die Dispersionsflüssigkeit während der Synthese. Es zeigt sich deutlich, dass das hergestellte TiO_2 die genutzte Waschflüssigkeit weiß färbt. Insbesondere an der Oberfläche der Flüssigkeit ist deutlich zu sehen, dass Bewegung erfolgt, so dass hier der laufende Versuch dargestellt wird.

Im Rahmen des Vorhabens wurden Partikeln bei unterschiedlichen Parametern hergestellt und in Dispersion überführt.

Der in Abbildung 2.2 dargestellte Versuchsaufbau wurde bei unterschiedlichen Parametersätzen genutzt. Exemplarisch dargestellt sind im Folgenden zwei unterschiedliche Sätze von Versuchsparametern im Vergleich. Wesentliche Änderung betrifft die Prekursorkonzentration und das Brennstoff/Sauerstoff-Verhältniss. Mit diesen beiden Versuchsparametern wurden maximale bzw. Minimale BET Werte erzielt. Die weitere Ergebnispräsentation der Materialcharakterisierung erfolgt in AP 3.

| Synthesedatum | | Probe 1 | Probe 2 |
|--------------------------------------|---------------------|---------|---------|
| Pilotflamme: | | | |
| CH ₄ : | [slm] | 3 | 3 |
| O ₂ : | [slm] | 16 | 16 |
| Sprayflamme: | | | |
| Dispersionsgas (O ₂): | [slm] | 8 | 8 |
| Konz. Prekursor: | [Molar] | 0,5 | 0,2 |
| Vollumenstrom | [ml/min] | 4,7 | 3,4 |
| Produktionsrate [TiO ₂]: | [g/h] | 11,3 | 3,2 |
| Schleiergas (N ₂): | [slm] | 120 | 120 |
| Lambda: | [] | 1,96 | 2,31 |
| Reaktordruck: | [mbar] | 1000 | 1000 |
| Quenchgas (Luft): | [slm] | 150 | 150 |
| Charakterisierung: | | | |
| spez. Oberfläche (BET): | [m ² /g] | 69 | 103 |
| Durchmesser (TEM): | [nm] | 18 | 11 |

Tabelle 2.1: Versuchparameter zur Herstellung von TiO₂ aus der Gasphase mittels Spray basierter Partikelsynthese

Für die direkte Abscheidung von Partikeln in Flüssigkeiten mit dem Nasselektroabscheider wurden folgende Versuchparameter genutzt:

Reaktor:

- Produktionsrate TiO₂: 2-25 g/h
- Reaktordruck: 1000-1100 mbar abs.
- Gasstrom aus Reaktor: 150-200 slm
- Quenchgasstrom: 0-300 slm
- Gesamtvolumenstrom am Abscheidereintritt: bis 500 slm
- Abgastemperatur (nach Quenche): 100-200 °C
- Strömungsgeschwindigkeit (DN100): ca. 1,0-1,5 m/s

Nassabscheider:

- Rohrlänge (DN100): 2 Meter
- Betriebsspannung: bis 40 kV
- Max. Stromstärke des Netzteils: 8 mA
- Fallfilm: 360-600 l/h

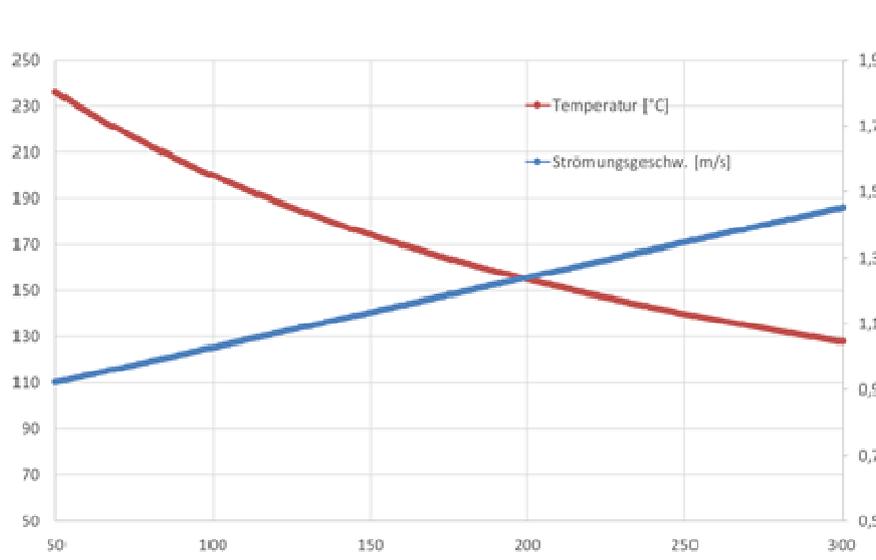


Abbildung 2.3: Strömungsgeschwindigkeit am Eingang des Nasselektroabscheiders in Abhängigkeit der Temperatur.

Abbildung 2.3 zeigt die Strömungsgeschwindigkeit am Eingang des Nasselektroabscheiders in Abhängigkeit der Temperatur. Die berechnete Kurve zeigt, dass die Strömungsgeschwindigkeit mit fallen der Eintrittstemperatur zunimmt, was insbesondere bei der Abscheidung der Partikel eine wesentliche Rolle spielt, da sich durch die Strömungsgeschwindigkeit den Ort der Abscheidung beeinflusst, wobei eine sinkende Gastemperatur den Abscheideort in Gasströmungsrichtung verschiebt.

Abbildung 2.4 zeigt das Bild der Brennerflamme während neben den eigentlichen Gasen zur Aufrechterhaltung der Flamme auch der Prekursor für das Titandioxid beigefügt wurde. Im Vergleich zur oben dargestellten Flamme zeigt sich hier, dass die Flamme ein helles Leuchten zeigt, welches insbesondere durch das Glühen der entstandenen Partikel hervorgerufen wird.



Abbildung 2.4 Brennerflamme während der Synthese von TiO_2

| | | |
|---|-------------------------|-------------|
| Pilotflamme: | | |
| CH ₄ : | [slm] | 3 |
| O ₂ : | [slm] | 14 |
| Sprayflamme: | | |
| Dispersionsgas (O ₂): | [slm] | 8 |
| Prekursor: | TTIP/2prop 0,5 Molar | |
| Massenstrom: | [g/h] | 160 |
| Produktionsrate [TiO₂]: | [g/h] | 7,9 |
| Schleiergas (N ₂): | [slm] | 120 |
| Lambda: | [] | 2,3 |
| Reaktordruck: | [mbar] | 1030 |
| Quenchgas (Luft): | [slm] | 150 |
| Temperaturen: | | |
| Abscheider Eintritt | [°C] | 141 |
| Abscheider Austritt | [°C] | 38 |
| Gasvolumenströme: | | |
| Eintritt Abscheider | [l/min] | 446 |
| Strömungsgeschwindigkeit: | [m/s] | 0,95 |
| Waschflüssigkeit: | | |
| Zusammensetzung: | VE-Wasser mit 0,1% TSPP | |
| Volumen: | [l] | ~4 |
| Förderrate: | [l/min] | 6,7 |

Tabelle 2.2: Kennwerte des Sprayflammenreaktors und des Nassabscheiders.

Tabelle 2.2 zeigt Kennwerte des Sprayflammenreaktors und des Nassabscheiders. Die Pilotflamme wird durch Methan und Sauerstoff erzeugt, so dass auch bei kurzzeitigem Erlischen der Sprayflamme eine jederzeitige Wiedertzündung möglich ist. Die Sprayflamme besteht aus Dispersionsgas, in dem Fall Sauerstoff, sowie dem in 2-Ropanol gelöstem TTIP. Die Produktionsrate des Titanoxids wurde in dem hier dargestellten Versuch mit rund 8 Gramm pro Stunde berechnet. Der hohe Sauerstoffanteil in der Verbrennung garantiert, dass stöchiometrisches Metalloxid hergestellt wird, wobei der Reaktordruck bei atmosphärischen Bedingungen liegt. Die Abgastemperaturen werden so eingestellt, dass bei Eintritt in den Nasselektroabscheider maximal 160° erreicht werden, wobei die hier gemessene Temperatur bei rund 140°C und nach Austritt aus dem Nasselektroabscheider bei rund 40°C liegen, so dass eine Kühlung von 100° erfolgt. In den Nasselektroabscheider werden pro Minute rund 450 Liter Gas eingedüst, so dass eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,95 m pro Sekunde entsteht. Für das Auswaschen der Partikel wurde VE-Wasser mit TSPP angereichert und mit einer Förderrate von rund 6,7 l pro Minute als Fallfilm gefördert.

Partikelsynthese inklusive Nassabscheidung und online Charakterisierung von Partikeln in der Gasphase

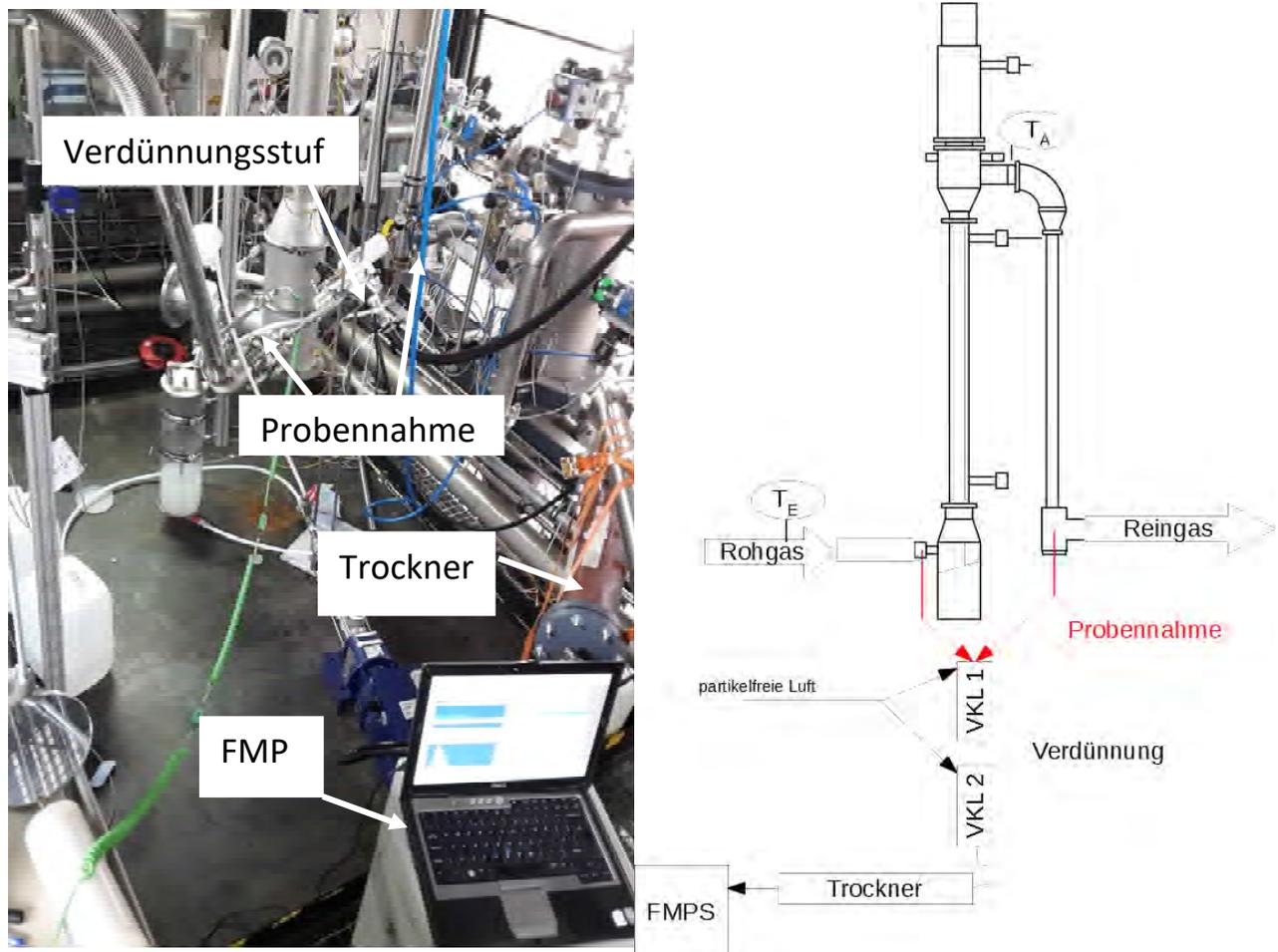


Abbildung 2.5: Versuchsaufbau analog zu Abbildung 2.2, jedoch mit zusätzlich verbautem FMPS zur Charakterisierung der Partikel in der Gasphase.

Abbildung 2.5 zeigt den Versuchsaufbau analog zur Abbildung 2.2 jedoch mit zusätzlich eingebautem Fast *Mobility* Particle Sizer (FMPS) zur Charakterisierung der Partikel in der Gasphase. Um den Vergleich zwischen abgeschiedenen und den ursprünglichen Partikeln herstellen zu können, wurde neben der Charakterisierung der Dispersionsflüssigkeit auch die Charakterisierung der Partikel im Gas direkt nach der Synthese vorgenommen. Dazu wurde in den Versuchsaufbau das FMPS eingebaut. Das Messgerät erlaubt die Vermessung der Mobilität der Partikel/Agglomerate im Flug, woraus eine Partikelgröße bzw. Agglomeratgröße errechnet werden kann. Zur Probennahme wurden Verdünnungsstufen eingebaut, so dass die Partikelkonzentration, welche direkt nach der Synthese im Bereich von $>10^{10}$ Partikeln / cm^3 liegt, auf einen Wert von rund 10^5 Partikeln/ cm^3 gesenkt wird. Es ist zu erwähnen, dass eine derartige Verdünnung unter Zudosierung des Verdünnungsgas ebenfalls eine morphologische Veränderung der Agglomerate aufgrund von Scherkräften herbeiführen kann. Die Auswertung der Charakterisierungsdaten erfolgt in Arbeitspaket 4 dieses Berichtes.

Chemische Optimierung der Waschflüssigkeit

Um eine Waschflüssigkeit mit den passenden Eigenschaften zu entwickeln, wurden als Vorbereitung Laborversuche durchgeführt. Mehrere Dispergiermittel sollten erprobt und verglichen werden. Ziel war es, einen pH-Wert und eine Stabilisatorkonzentration zu finden, bei der die Waschflüssigkeit im Abscheider möglichst stabil ist. Gleichzeitig müssen die Parameter in der Anlage umsetzbar sein.

Es standen verschiedene Dispergiermittel zur Verfügung: Natriumlaurylsulphat (SDS) ist ein anionisches Tensid. Bei Tetranatriumdiphosphat (TSPP) handelt es sich um ein Salz, welches als Dispersionsmittel eingesetzt wird. Polyethylenglykol ist ein unpolares, wasserlösliches Polymer, das Partikel hauptsächlich über sterische Effekte stabilisiert. Es ist in diversen Molmassen erhältlich, welche direkt mit der Länge des Moleküls zusammenhängt. Verwendet wurde PEG mit den mittleren Molmassen 400 und 600. Die Versuche wurden mit kommerziell erhältlichen Titandioxidnanopartikeln mit dem Handelsnamen P25, vom Hersteller Evonik, durchgeführt. Diese haben eine schmale Größenverteilung mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 21 Nanometern, welche jedoch größere Agglomerate von mehreren hundert Nanometern bilden. Es ist aufgrund von Hydroxygruppen an der Oberfläche hydrophil. Das Pulver setzt sich laut Hersteller zu etwa 80 Gewichtsprozent aus Partikeln in Anatas-Struktur und zu 20 Gewichtsprozent in Rutil-Struktur zusammen.

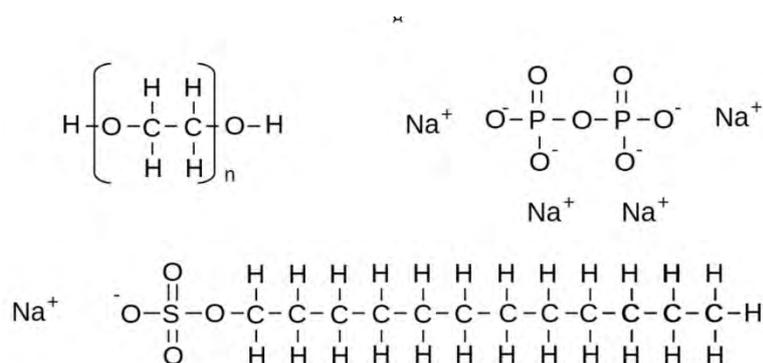


Abbildung 2.6: Strukturformeln der drei verwendeten Dispergiermittel. Links oben PEG, rechts oben TSPP, unten SDS

Herstellung

Liegen die Nanomaterialien als Pulver vor, so müssen sie dispergiert werden. Die in der Trockenphase gebildeten Agglomerate müssen für viele Anwendungen in der Dispersion aufgebrochen werden. Dies geschieht mit der Einbringung von mechanischer Energie, durch Vermischung mit hohen Scherraten, Mahldispersierung oder Behandlung mit Ultraschall. Bei der Mahldispersierung werden die Partikel durch physische Krafteinwirkung und hohe Scherraten aufgebrochen. Dabei kann die Dispersion auch von Rückständen der Mahlvorrichtung verunreinigt werden [6]. Die hohen Scherraten bei der Vermischung werden erzeugt, indem die Dispersion durch eine Düse oder eine Kammer gepumpt wird. Das Verfahren ist bei gleichem Energieeinsatz jedoch nicht so effektiv wie Ultraschall [19]. Kein bekanntes Verfahren kann Agglomerate wieder in die Größen von Primärpartikeln aufbrechen. Bei höherem Energieeinsatz kommt es stattdessen zu unerwünschter Veränderung der Partikel [6].

Stabilisierung

Auch wenn die Partikel zu einem Zeitpunkt als Primärpartikel vorliegen, so bilden sich auch in der Dispersion ohne Stabilisierung Agglomerate. Dies geschieht analog zur Trockenabscheidung durch die hohe Oberflächenenergie von Nanopartikeln. Ziel des Abscheiders ist es jedoch, eine stabile Dispersion aus Titandioxidpartikeln und Wasser herzustellen, in der die Partikel nicht agglomerieren.

Es gibt allgemein zwei Mechanismen, mit denen Dispersionen stabilisiert werden können [20]. Bei der sterischen Stabilisierung werden die Partikel an der Agglomeration durch adsorbierte langkettige Moleküle gehindert. Diese sorgen für Abstand zwischen den Partikeln (Abbildung 2.7).

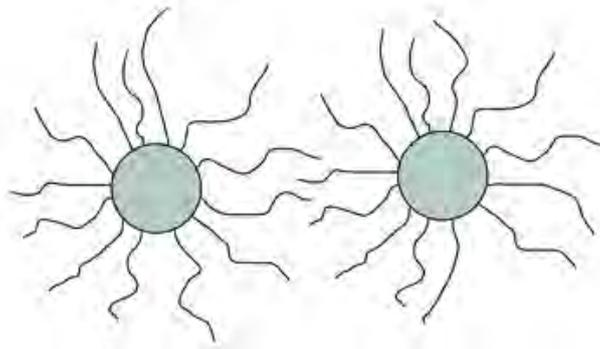


Abbildung 2.7: Sterische Stabilisierung

Der Grad der Stabilisierung lässt sich mittels der Veränderung der Partikelgrößenverteilung über die Zeit bestimmen. Ist die durchschnittliche Partikelgröße über den ausgewählten Zeitraum konstant, ist die Dispersion stabil. Diese Stabilisierung wird durch die Zugabe von langkettigen Molekülen, wie Polymeren oder Tensiden erreicht, die sich an der Oberfläche der Nanopartikel anlagern.

Die elektrostatische Stabilisierung beruht auf Coulomb'scher Wechselwirkung. Wenn die Oberflächen der Partikel einer Dispersion geladen sind, so stoßen sie sich ab und können nicht agglomerieren. Ein Indikator für die elektrostatische Stabilisierung ist das Zeta-Potential.

Wenn ein Partikel mit Oberflächenladungen in einer Flüssigkeit vorliegt, so befinden sich um das Partikel in Oberflächennähe Ionen entgegengesetzter Ladung, die das Partikel makroskopisch betrachtet neutral erscheinen lassen. Wird das Partikel bewegt, so bewegt sich ein Teil der Ladungsträger mit, ein Teil wird jedoch abgeschert. Die imaginäre räumliche Grenze, welche die Ionen trennt, wird als Scherebene bezeichnet [21] (Abbildung 2.8). Das Potential von der Oberfläche des Partikels in das Medium fällt ab, dabei ist das Potential im Medium als null definiert. Das Potential an der Scherebene wird als Zeta-Potential bezeichnet (Abbildung 2.9).

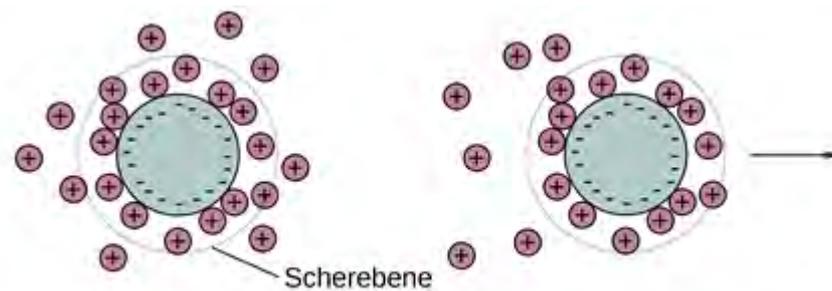


Abbildung 2.8: Elektrostatische Stabilisierung

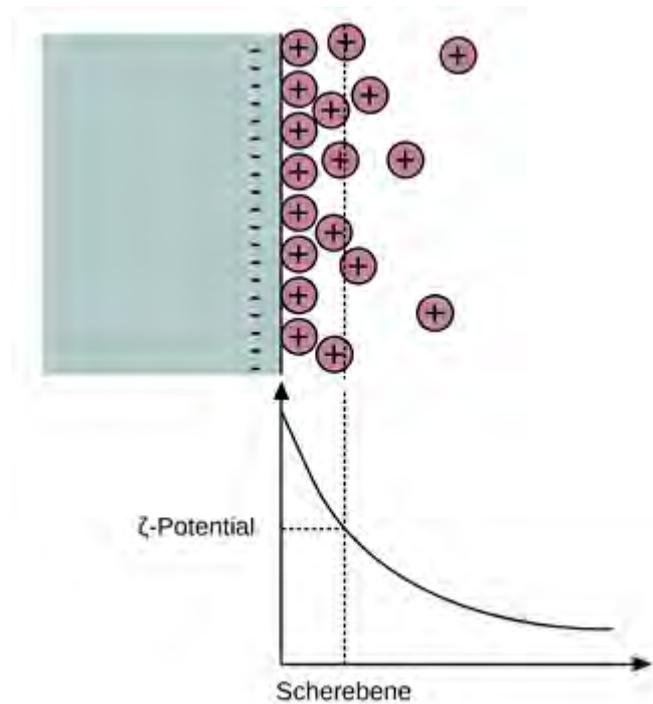


Abbildung 2.9: Potentialabfall an der Oberfläche eines Partikels

Definitionsgemäß gibt das Zeta-Potential Aufschluss über die Abstoßung der Partikel, wenn diese durch Bewegung einen Teil der Ladungsträger abgeschert haben. Ist das Zeta-Potential vom Betrag größer als Null, so wirkt eine elektrostatisch abstoßende Kraft auf sich aufeinander zubewegende Partikel. Ist der Betrag des Potentials groß genug, so kann dies Agglomeration verhindern. Über ± 30 mV gilt die Dispersion als moderat stabil, über ± 40 mV wird von einer guten Stabilität ausgegangen [22]. Eine wichtige Kenngröße des Zeta-Potentials ist der isoelektrische Punkt. An diesem beträgt das Zeta-Potential null und es kann, wenn keine andere Art der Stabilisierung auftritt, zu Agglomeration kommen.

Diese Art der Stabilisierung wird über die Manipulation der Ladungen an der Oberfläche der Partikel erreicht. Dies wird über die Zugabe von polaren Dispergiermitteln, sowie der Veränderung des pH-Wertes erreicht. Sie ist besonders geeignet für polare Lösungsmittel. Für die Dispersion aus dem Abscheider bietet sich eine elektrostatische Stabilisierung an. Zum einen ist die Trägerflüssigkeit Wasser polar, zum anderen ist die Stabilität über das Zeta-Potential schnell quantifizierbar.

Es ist bekannt, dass ein starker Zusammenhang zwischen pH-Wert und Zeta-Potential für Titandioxid-Nanopartikel besteht [23]. Ein Zusammenhang zwischen Konzentration von TiO_2

und Veränderung des Zeta-Potentials wurden dokumentiert, diese sind aber so gering, dass sie im Folgenden vernachlässigt werden [24]. Loosli und Stoll [25] untersuchten das Zeta-Potential von Titandioxiddispersionen in Abhängigkeit von pH-Wert und Konzentration des Tensides Natriumlaurylsulfat (SDS). So ist das Zeta-Potential bei sehr hohen Tensidkonzentrationen im stabilen Bereich und kaum noch vom pH-Wert abhängig. M'Pandou und Siffert [26] untersuchten das Zeta-Potential von TiO₂-Nanopartikeln, sowie die Adsorption von Polyethylenglycol (PEG), in Abhängigkeit von der Molmasse sowie Konzentration von PEG. Sie zeigten, dass der Betrag des Zeta-Potentials durch PEG generell erhöht werden kann, bei einer zu hohen Konzentration das Zeta-Potential für alle Molmassen allerdings sinkt. Generell wird PEG von TiO₂ gut adsorbiert.

Bei der hier zitierten Literatur muss in Betracht gezogen werden, dass die Versuche bei unterschiedlichen Konzentrationen von TiO₂, und mit Nanopartikeln, die sich in Größenverteilung sowie Kristallstruktur und Oberflächeneigenschaften unterscheiden, durchgeführt wurden. Die Ergebnisse lassen sich demnach nicht ohne weiteres auf diesen Versuchsaufbau übertragen. Es ist belegt, dass die Form, Größe, Herstellungsmethode und kristalline Phase von TiO₂-Nanopartikeln einen Einfluss auf das Zeta-Potential haben [27] [28].

2.3 Arbeitspaket 3: Charakterisierung synthetisierter NP und hergestellter Dispersionen

Für die Messung und Charakterisierung von Dispersionen aus Nanopartikeln und Trägerflüssigkeit gibt es verschiedene Methoden. Häufig wird eine Probe auf einen Träger aufgetrocknet und mit einem Rasterelektronenmikroskop oder Transmissionselektronen-mikroskop untersucht. Dabei kommt es oft zu Agglomeration der Partikel bei der Trocknung. Es gibt aber auch Verfahren, die die Untersuchung der Partikel in der Dispersion erlauben. Zu den gängigen Methoden zählen u.a. die Analytische Zentrifugierung (Analytical Centrifugation CA), Statische Lichtstreuung (Static Light Scattering, SLS), die Dynamische Lichtstreuung (Dynamic Light Scattering DLS) und Elektrophoretische Lichtstreuung (Electrophoretic Light Scattering, ELS) zur Zeta-Potentialmessung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Charakterisierungsmethoden eingesetzt, (i) DLS und (ii) Zeta-Potentialmessung. Dabei dient die DLS der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung innerhalb der Dispersion. Die Messung des Zeta-Potentials gibt Auskunft über die elektrische Mobilität der Partikel(agglomerate), und kann im weiteren Sinne als Indikator für die Stabilität einer Dispersion angesehen werden. Beide Messungen wurden mit dem DELSA Nano C Particle Sizer (Beckmann Coulter) durchgeführt (Abbildung 3.1). Für die Zeta-Potentialmessungen wurde zusätzlich der DELSA T Autotitrierer eingesetzt.



Abbildung 3.1: DELSA Nano C Particle Sizer und DELSA Nano T Autotitrierer, Beckmann Coulter [34]

Zur Herstellung einer stabilen Dispersion müssen die Eigenschaften von Dispergiermitteln auf die Agglomeration von TiO₂-Nanopartikeln in Dispersionen untersucht werden. Dazu wurden die zur Verfügung stehenden Dispergiermittel in Laborversuchen zur Stabilisierung gegen Agglomeratbildung erprobt. Zwei Reihen von Probedispersionen wurden angesetzt und untersucht.

Dynamische Lichtstreuung

Dynamische Lichtstreuung wird hier eingesetzt, um die Partikelgrößenverteilung der Nanopartikelagglomerate zu ermitteln. Bei dem DLS-Verfahren wird die Geschwindigkeit der brownischen Molekularbewegung der Partikel durch die Streuung eines Laserstrahls ermittelt. Die hier gemessenen Partikel haben einen Durchmesser, der in derselben Größenordnung wie die Wellenlänge des Lichtes liegt. Trifft der Laserstrahl nun auf ein Partikel, so kommt es zu einer Rayleigh-Streuung. Diese Ablenkung wird über die Zeit gemessen und gibt so Aufschluss über die Geschwindigkeit. Da diese antiproportional zur Größe der Partikel ist, lässt sich daraus eine Partikelgrößenverteilung berechnen. Mit der DLS-Messung kann nur der hydrodynamische Radius gemessen werden. Dies ist der Radius einer festen Kugel, die dieselbe brownische Molekulargeschwindigkeit hat, wie das tatsächliche Molekül. Die Messergebnisse des DELSA Nano C können entweder als Partikelgrößenverteilung nach der Signalintensität ausgegeben werden oder in eine Verteilung nach Anzahl oder Volumen umgerechnet werden.

Elektrophoretische Lichtstreuung

Das Zeta-Potential gibt Aufschlüsse über die elektrostatische Stabilisierung einer Dispersion. Wie oben beschrieben, handelt es sich um das elektrische Potential an der imaginären Scherebene. Es lässt sich daher nicht direkt messen, aber über die elektrophoretische Mobilität berechnen. Diese kann mittels Elektrophoretischer Lichtstreuung (ELS) gemessen werden. Bei der ELS-Messung wird, wie bei der DLS-Messung, die Lichtstreuung durch Partikel über die Zeit gemessen. Hier wird zusätzlich ein elektrisches Feld in der Probe angelegt. Partikel mit einer Oberflächenladung bewegen sich gemäß des Coulomb-Gesetzes zur Elektrode mit der entgegengesetzten Polarität, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die proportional zur Ladung ist. Diese Lichtstreuung wird analog zu DLS mittels Laserstreuung gemessen. Das Messgerät erlaubt es außerdem, automatisiert Messreihen des Zeta-Potentials in Abhängigkeit vom pH-Wert zu messen. Dazu wird der DELSA T Autotitrierer eingesetzt (Abbildung 3.1). Dieser ist mit einer pH-Sonde, sowie einem Pumpsystem für Säure und Lauge zur Probe ausgestattet. Die Steuerung läuft über einen Computer (siehe

Abbildung 3.2). Im zugehörigen Programm werden pH-Werte und ein Toleranzbereich eingestellt. Ist der pH-Wert nicht innerhalb des Toleranzbereichs, werden aus dem Reservoir Säure oder Lauge hinzugepumpt und die pH-Messung wiederholt, bis der pH-Wert stimmt. Erst dann wird die Probe in die Messzelle gepumpt und die ELS-Messung wird durchgeführt. Danach wird der nächste pH-Wert eingestellt bis die Messreihe vollständig ist.

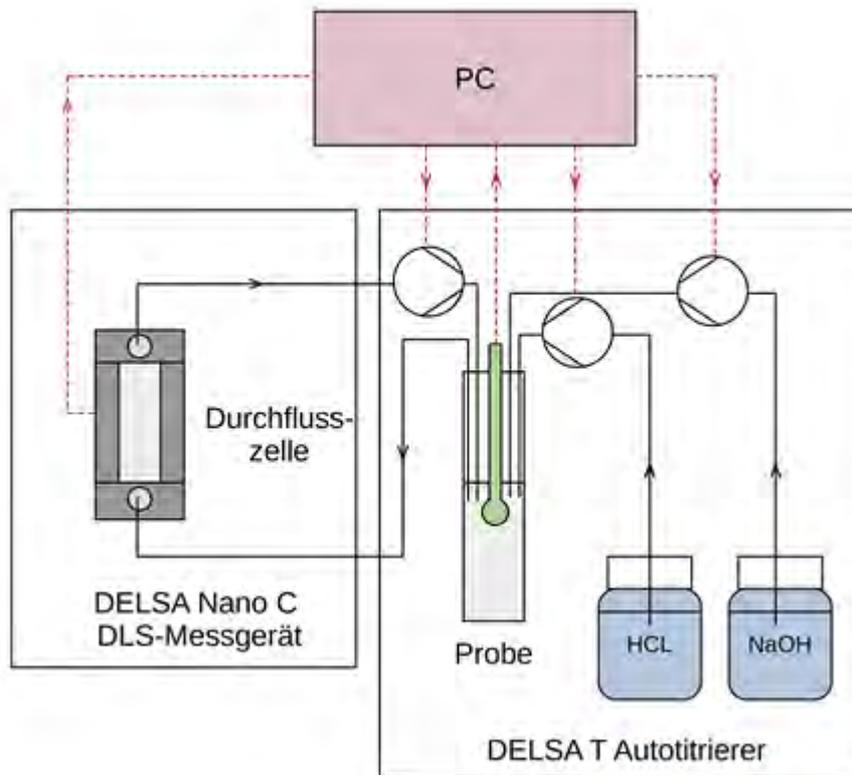


Abbildung 3.2: Versuchsaufbau der Zeta-Potentialmessung

Dispersionsmessung

Die Stabilität der TiO₂-Dispersionen wurde mit den zur Verfügung stehenden Dispergiermitteln über den Zeitraum von einer Woche untersucht. Dazu wurden mittels DLS pro Dispersion je fünf Messungen an 3 Tagen durchgeführt: Direkt nach dem Ansetzen (t₁), nach drei Tagen (t₂) und nochmals nach sieben Tagen (t₃). Zusätzlich wurde der pH-Wert aller Proben direkt nach Herstellung gemessen um einen Zusammenhang zwischen Zeta-Potential und Stabilität der Probe herzustellen. Getestet wurden die Dispergiermittel PEG 400, PEG 600, SDS, sowie TSPP mit der Konzentration von 1 g/l. Da sich TSPP bei den Versuchen mit dem Zeta-Potential als besonders erfolgversprechend zeigte, wurden hier zusätzlich eine Reihe höhere Konzentrationen getestet. Eine Tabelle der getesteten Dispersionen befindet sich in Anhang 1.



Abbildung 3.3 Ultraschallstab in Schallschutzbox mit Steuereinheit

Alle Proben wurden beim Ansetzen zuerst zwei Minuten mit einem Ultraschallstab bei 200 Watt behandelt (Abbildung 12), um Agglomerate aufzubrechen. Bei den erneuten Messungen wurden die Dispersionen kurz geschüttelt, um die Dispersion zu mischen. Vor jeder Messreihe wurden fünf Minuten zur Stabilisierung gewartet, bevor direkt nacheinander fünf Messungen erfolgten.

Zeta-Potentialmessung

Im Rahmen der Laborversuche zur Aufbereitung der Waschflüssigkeit wurde das Zeta-Potential in Abhängigkeit vom pH-Wert gemessen. Je 0,1 g P25 wurde mit dem entsprechenden Stabilisator mit vollentsalztem Wasser auf 100 g aufgefüllt und für zwei Minuten mit einem Ultraschallstab (BANDELIN HD 2200) mit einer Leistung von 200 Watt behandelt. Daraufhin wurden die Messungen mit dem DELSA Nano C und DELSA T Autotitrierer durchgeführt. Die pH-Werte von 12 bis 1 wurden mit einer Fehlertoleranz von 0,1 erfasst. Die Dispersion wurde mit vollentsalztem Wasser und 0,1 Gewichtsprozent P25 angesetzt. Es wurden 0,1 sowie 0,2 Gewichtsprozent PEG 400 verwendet. Als Referenz wurde noch PEG 600 mit 0,1 Gewichtsprozent, sowie eine Probe ohne Dispergiermittel getestet. Ebenfalls wurden Dispersionen mit 0,1 Gewichtsprozent SDS, sowie 0,1, 0,2 und 0,4 Gewichtsprozent TSPD untersucht. Die Zusammensetzungen der Dispersionen sind in Anhang 2 aufgelistet. Da die erste Probe mit SDS direkt nach Behandlung mit dem Ultraschallstab sichtbar agglomerierte, wurde eine zweite Probe angesetzt, die vor der Messung auf pH 11 eingestellt wurde. Verwendet wurde dasselbe Reagenz wie im Autotitrierer, 1-molare Natronlauge. Tabelle 3.1 zeigt die mittleren Agglomeratdurchmesser in Abhängigkeit des verwendeten Additivs und dessen Konzentration.

| P25 | Mittlerer Durchmesser [nm] an t1 | Mittlere Durchmesser [nm] an t2 | Mittlere Durchmesser [nm] an t3 |
|-----------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Ohne Dispergiermittel | 102,2 | 123 | 135,5 |
| PEG 400 | 175 | 106,9 | 104,4 |
| PEG 600 | 110,2 | 105,8 | 110,6 |
| SDS | 39958 | 2779,3 | 10825,6 |

| | | | |
|------------|-------|-------|-------|
| 1g/l TSPP | 97 | 104,6 | 101,1 |
| 2 g/l TSPP | 86,4 | 98,1 | 101,3 |
| 3 g/l TSPP | 100,9 | 101,6 | 99,9 |
| 4 g/l TSPP | 100,4 | 99 | 112,7 |

Tabelle 3.1.: Mittlere Agglomeratdurchmesser von P25 in Abhängigkeit und Konzentration unterschiedlicher Additive

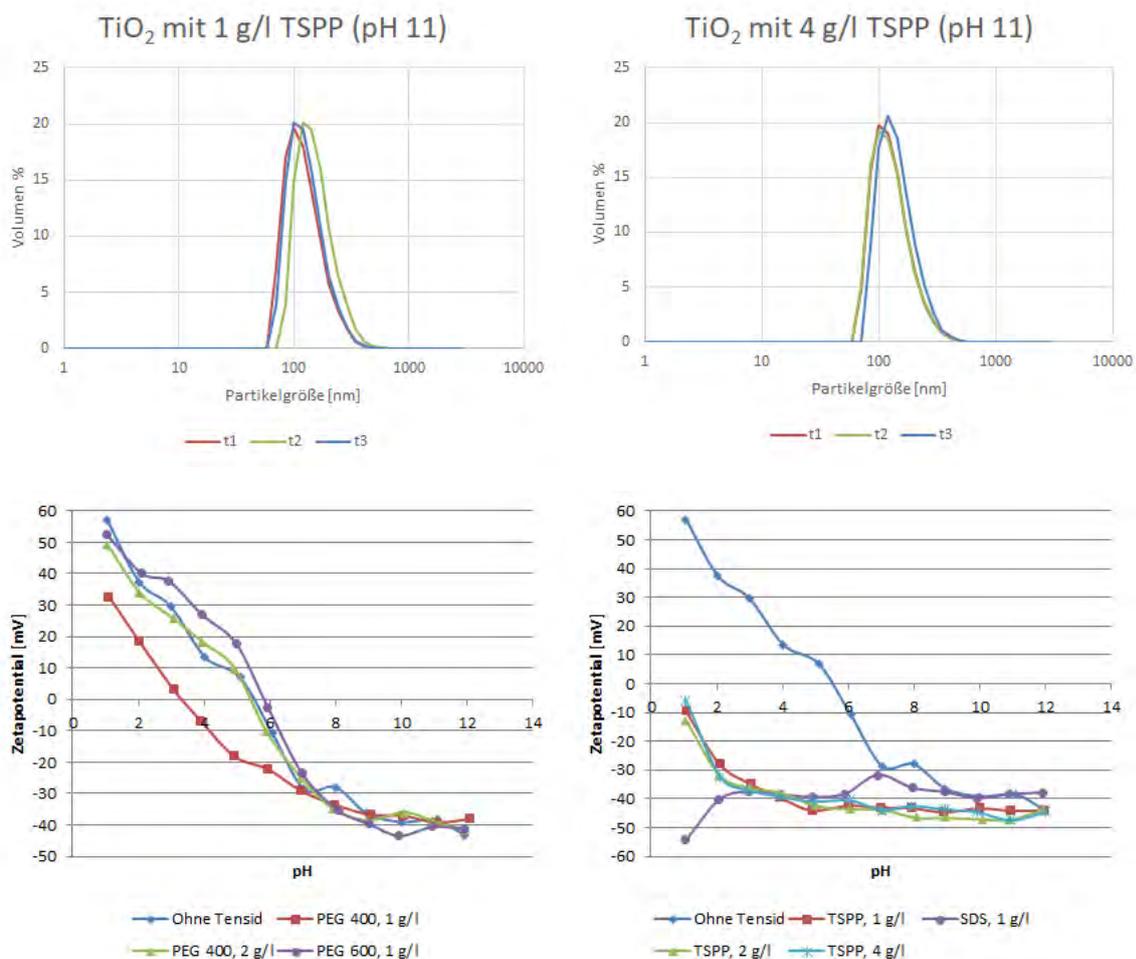


Abbildung 3.4 Oben: DLS Messungen an P25 Partikeln in 0,1m-% (links) und 0,4m-% (rechts). Unten: Zetapotentialmessungen in wässriger Lösung mit unterschiedlichen Additiven in 0,1m-% (links) und 0,4m-% (rechts).

Resümee Vorversuche:

Die Vorversuche mit P25 dienen als wichtige Ausgangsbasis für die weitere Prozessierung der Partikel direkt aus der Gasphase. Im Rahmen der Vorversuche wurde herausgearbeitet, dass ohne Dispergieradditiv die Partikel zu einer deutlichen Agglomeration neigen, weiterhin wird klar, dass SDS zur Stabilisierung ungeeignet ist. Wiederum stabilisieren PEG 400 und

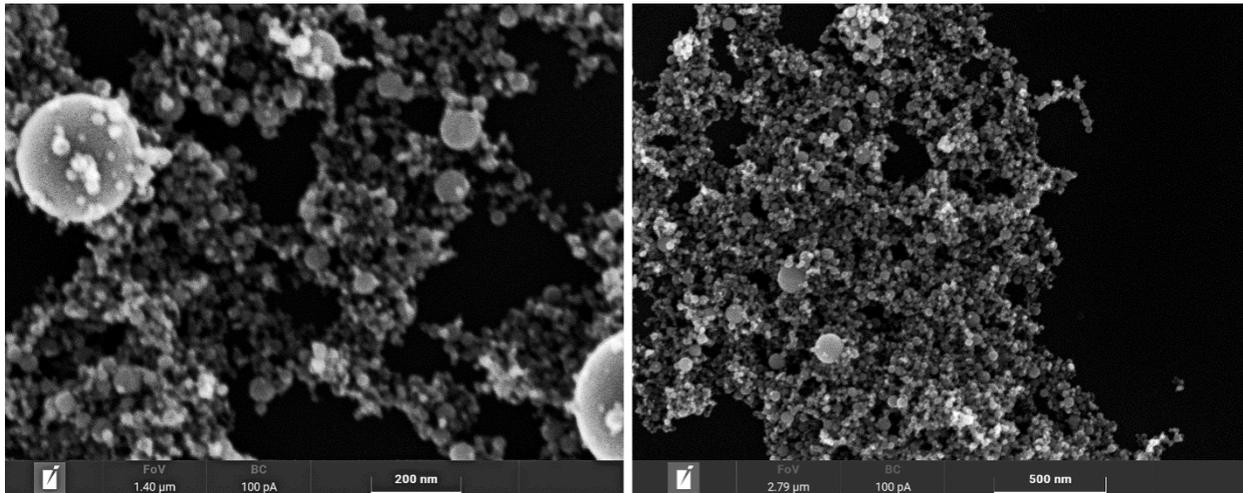


Abbildung 3.6: REM Bilder von TiO_2 Partikeln aus der Gasphase in unterschiedlicher Vergrößerung. Untersucht wurde pulverförmig gewonnenes Material von einem Keramikfilter

Abbildung 3.6 zeigt elektronenmikroskopische Analyse an Pulvermaterialien in höherer Auflösung. Im linken Bild sind bei höherer Vergrößerung einzelne Partikel zu sehen. Es wird deutlich, dass das Ensemble aus vielen kleinen, einigen mittelgroßen und wenigen großen Partikeln ($< 200\text{nm}$) besteht. Wie bereits in Abbildung 3.5 dargestellt bestehen hier die großen Partikeln aus Anatas kristallisiertem Material, während das kleinere Material in Rutil vorliegt. Der rechte Bildbereich zeigt das Material in einer geringeren Vergrößerung, wobei hier deutlich wird, dass Pulvermaterial auf einen leitfähigen Träger aufgebracht wurde, da keine Trocknungseffekte wie Ringbildung erkennbar sind.

Transmissionselektronenmikroskopie

Da Pulvermaterial wurde mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert (HR-TEM). Analog zu den REM Analysen wird hier die Existenz einer breiten Partikelgrößenverteilung bestätigt. Die Partikelgrößenverteilung wurde durch eine Vermessung von 300 Einzelpartikeln an Probe 1 ermittelt. Abbildung 3.7 zeigt exemplarisch die Vermessung an einigen Partikeln. Die gelben Linien zeigen jeweils den Durchmesser der Partikel, welcher jeweils zur Ermittlung der Größenverteilung herangezogen wurde.

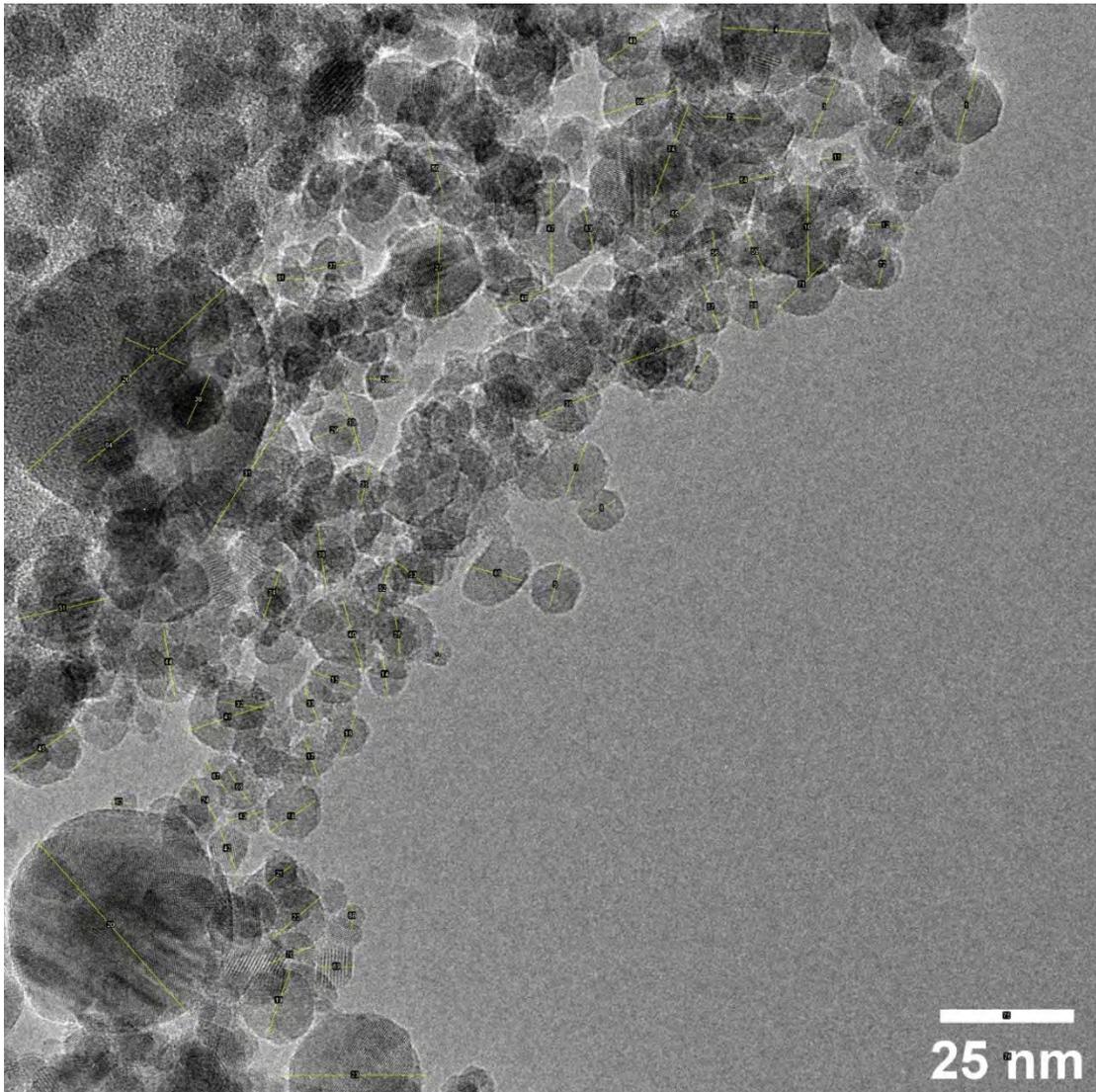


Abbildung 3.7: HR-TEM Bild von TiO_2 Nanopartikeln aus einem Verbrennungsprozess (Probe 1).

Bereits bei dieser Auflösung ist die hohe Kristallinität sowohl bei den großen Partikeln als auch bei den kleinen Partikeln erkennbar. Insbesondere im unteren Bildbereich sind die Gitterebenen der einzelnen Partikeln erkennbar. Abbildung 3.8 zeigt die ermittelten Größenverteilungen der Partikel von Probe 1 und Probe 2.

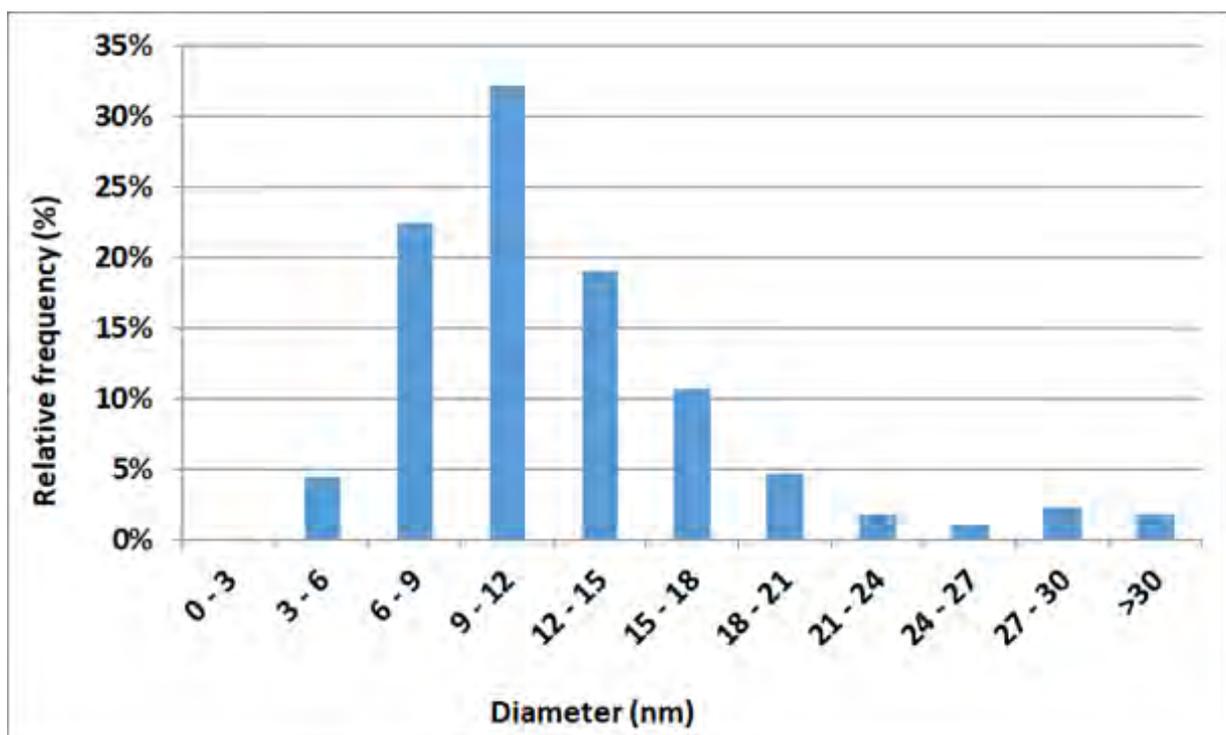
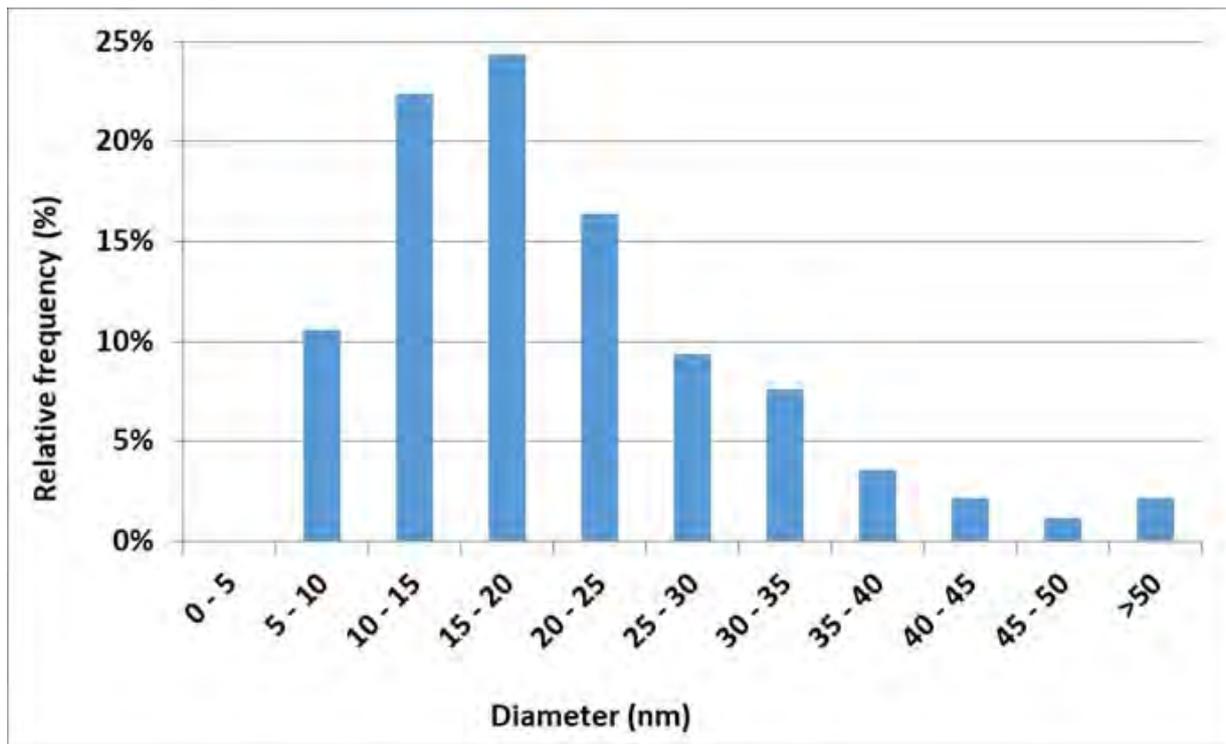


Abbildung 3.8: Partikelgrößenverteilung von TiO_2 Partikeln aus der Gasphase. Darstellung der Histogramme für Probe 1 (oben) und Probe 2 (unten).

In der Größenverteilung wird deutlich, dass der Hauptanteil der Partikel zwischen 9 nm und 12 nm liegt, wobei auch signifikante Teile im Bereich zwischen 6 nm und 9 nm bzw. 12 nm und 15 nm zu finden sind. Die auch beobachteten größeren Partikel im Bereich von mehreren 100 Nanometer werden ebenfalls erfasst und bei Durchmessern > 30 Nanometer erfasst, wobei die relative Häufigkeit bei ca. 2% liegt. Die Partikelverteilung zeigt ein typisches Histogramm, wie es bei der Partikelsynthese in der Flamme zu erwarten ist. In

Summe wird klar, dass rund 70% der Partikel im Bereich zwischen 6 nm und 15 nm vorliegen. Weiterhin stehen die Ergebnisse aus den TEM Untersuchungen in guter Übereinstimmung mit den BET Daten.

Charakterisierung von Dispersionen aus Pulvermaterialien

Materialien aus Abschnitt 3.4 wurden mittels Ultraschallverfahren in Dispersionen (gemäß den Vorversuchen) überführt. Die Dispersionen wurden mittels DLS vermessen, wobei die erste Messung direkt nach der Dispersionsherstellung, die zweite Messung nach 3 Tagen und die dritte Messungen nach 7 Tage erfolgte. Abbildung 3.9 zeigt die DLS-Messungen der Vorversuche mit P25, der Probe 1 und Probe 2 (siehe Tabelle 2.1).

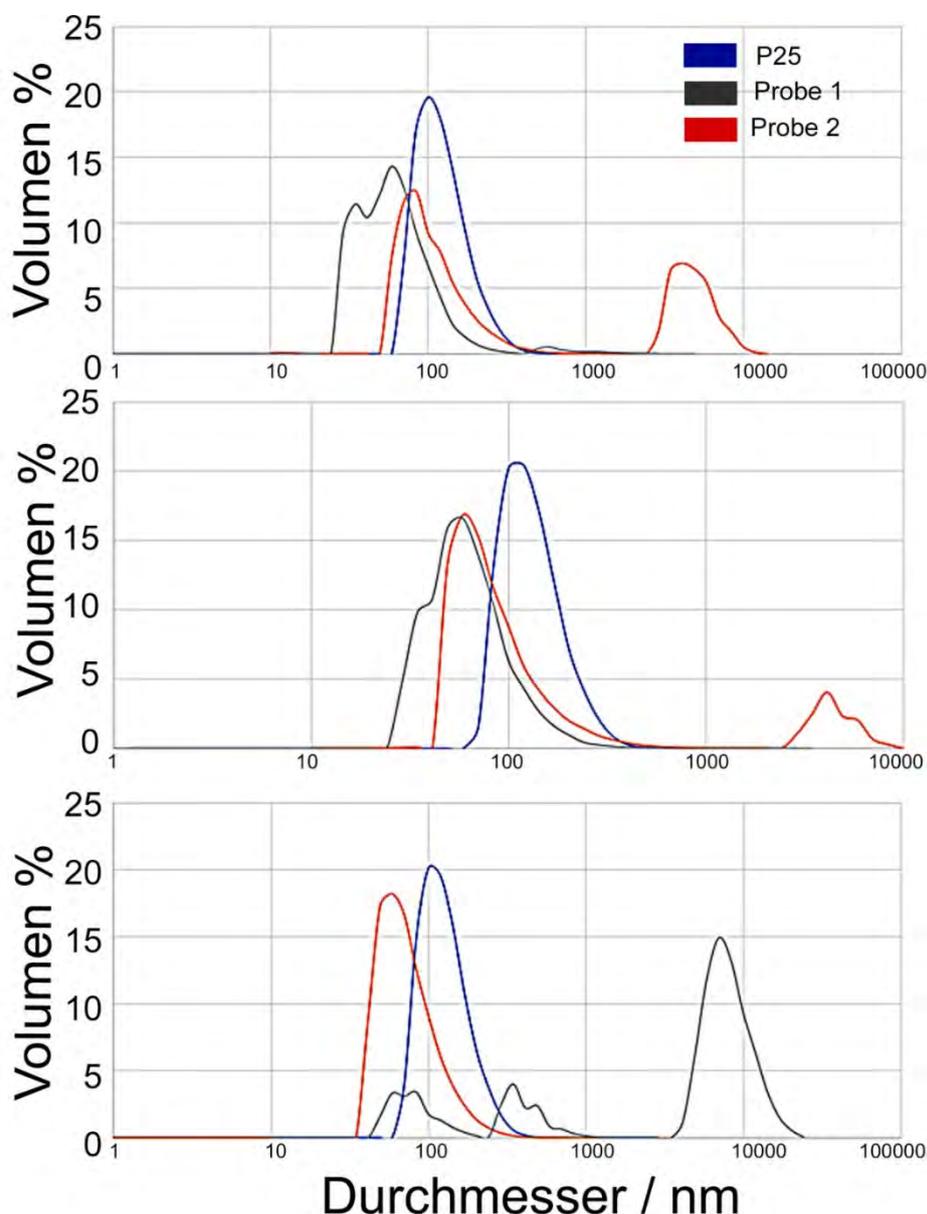


Abbildung 3.9: DLS Messungen direkt nach der Dispersionsherstellung (oben), nach 3 Tagen (mitte) bzw. 7 Tagen (unten) an P25 und Materialien aus dem IUTA - FLR Prozess.

Abbildung 3.9 zeigt DLS Messungen an Titanoxid Materialien, welches an FE1 hergestellt bzw. kommerziell von der Firma Evonik Industries (P25) bezogen wurden. Die Messungen wurden jeweils nach der Herstellung der Dispersion bzw. nach 3 und 7 Tagen durchgeführt. Die Probe des kommerziellen Herstellers zeigt über den gesamten Messzeitraum gute Stabilitätswerte, wobei der mittlere Durchmesser der Partikel im Bereich von jeweils 100 Nanometer zu sehen ist. Probe 1, welche die größeren der IUTA Materialien darstellt, ist insbesondere im Bereich unterhalb von 100 Nanometer direkt nach der Dispergierung und nach drei Tagen noch stabil. Größere Partikel sind bei dieser Probe nicht zu verzeichnen. Vier Tage später zeigt jedoch diese Probe eine abfallende Konzentration kleinerer Partikel im Verteilungshistogramm, nach sieben Tagen sind drei Maxima erkennbar, wobei eines bei unterhalb von 100 Nanometer am Ort des ursprünglichen Maximums, das zweite bei rund 300 Nanometern und ein drittes bei rund 9000 Nanometer liegt. Die Probe 2 zeigt direkt nach der Dispersionsherstellung ein Maximum bei ca. 100 Nanometer sowie ein weiteres Maximum im Bereich von ca. 5000 nm, welches typischerweise von den großen Agglomeraten (siehe Elektronenmikroskopie) erzeugt wird. Im weiteren Verlauf zeigt sich jedoch, dass insbesondere bei den kleineren Partikeln, welche die Probe 2 signifikant zu Probe 1 auszeichnen, dass sich auch wie bei P25 eine gute Stabilität über einen Zeitraum von 7 Tagen einstellt. Das "Auslaufen" des Peaks bei großen Partikelgrößen deutet darauf hin, dass sich insbesondere das Bodenmaterial absetzt. Der Peak bei großen Agglomeratdurchmessern ist insbesondere bei Probe 2 nach 7 Tagen nicht mehr erkennbar, was darauf hindeutet, dass sich sämtliches großes Material abgesetzt hat.

3.6 Charakterisierung von Dispersionen aus Nassabscheidung

Die Dispersionen (ca. 4 Liter) wurden, wie bereits in Abbildung 2.2 dargestellt, in einem 7,2 Liter großen Vorratsgefäß aufgefangen. Dazu wurde die Flüssigkeit des Fallfilm wie in Abschnitt 1 dargestellt im Kreis prozessiert. Erwartungsgemäß verändert sich die Optik der Flüssigkeit während des Versuchverlaufes. Abbildung 3.10 zeigt die Dispersionen nach ca. 3 Minuten (links) nach ca. 13 Minuten (rechts) Prozesszeit. Deutlich erkennbar ist, im Vergleich zu Abbildung 2.2, dass sich bereits nach drei Minuten eine weiß - Trübung der was Flüssigkeit ergeben hat, welche durch die Abscheidung von Titanoxid in die Dispersion erzeugt wird. Nach weiteren zehn Minuten Prozesszeit ist keine Transparenz der Flüssigkeit mehr sichtbar, was durch einen kontinuierlichen Anstieg der TiO₂-Konzentration in der Waschflüssigkeit begründbar ist.

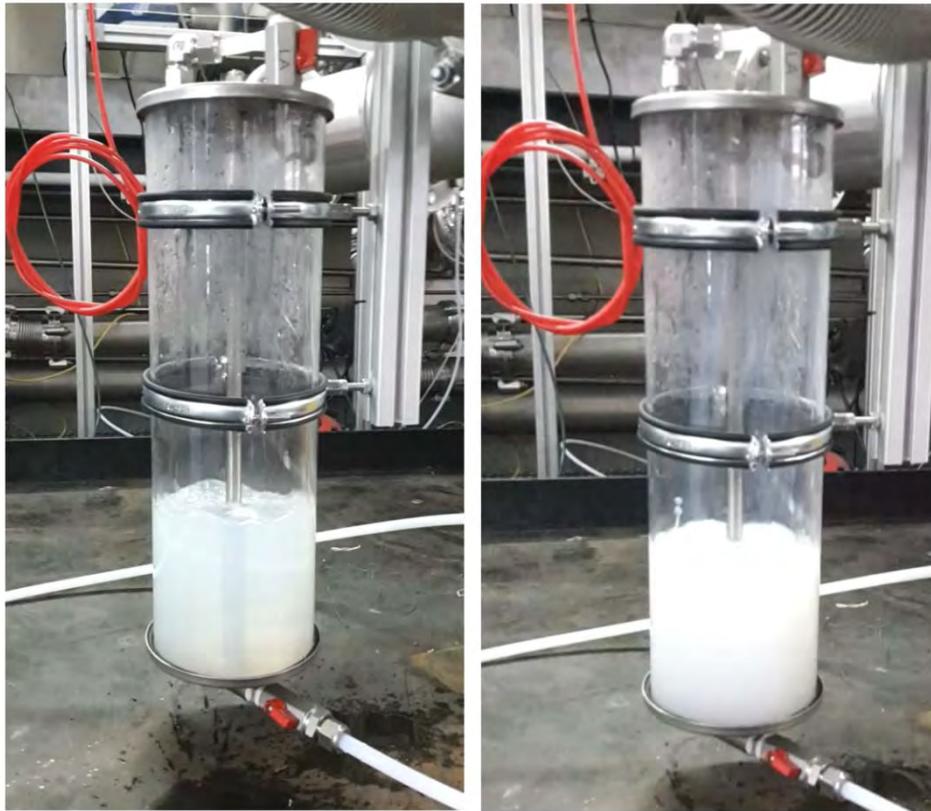


Abbildung 3.10: Waschflüssigkeit mit TiO_2 Partikeln nach 3 min (links) und 13 min (rechts) Prozessdauer.

Die Partikel-Konzentration in der Flüssigkeit wurde auf Basis der Syntheseparameter und der Synthesedauer abgeschätzt. Bei einer Synthesedauer von 42 Minuten sind rechnerisch 5,5 g TiO_2 entstanden. Das Volumen der Waschflüssigkeit, welches durch den Nass Elektroabscheider gepumpt wurde, liegt bei rund 4 Liter wobei 0,1 Massenprozent TSPP als Additiv hinzugefügt wurden. Aus den 5,5g der produzierten Partikel ergibt sich eine maximal mögliche Partikelkonzentration von 0,137% in der Flüssigkeit.

Zur Analyse, inwieweit diese errechnete Konzentration im realen Versuch zutrifft, wurden 100 ml Dispersion in einem Rotationsverdampfer prozessiert. Die dabei ermittelte Partikelkonzentration lag bei rund 0,098%. Dementsprechend sind 72% der hergestellten Partikel in der Waschflüssigkeit abgeschieden worden, was ein plausibler Wert ist, da Partikelverluste im Reaktor und in den Rohrleitungen erwartbar sind.

Im Folgenden werden die Abscheideresultate von Partikeln, welche mit dem Parametersatz von Probe 1 hergestellt wurden, dargestellt. Die Probe zeigt im Vergleich zur Probe 2 zwar weniger stabiles Langzeitverhalten, ermöglicht jedoch die Beurteilung der Abscheidung bei stärkerer Aufkonzentration, da die Prekursorkonzentration um den Faktor 5 höher liegt. Im Rahmen der Versuche wurde zusätzlich die Reproduzierbarkeit getestet. Dazu wurde der Parametersatz der Probe 1 verwendet und zwei unabhängige Versuche unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Bei der zweiten Versuchsdurchführung wurden zusätzlich die Partikelgrößenverteilung durch FMPS Messungen in der Gasphase ermittelt.

Abbildung 3.11a zeigt die DLS Messungen an der Dispersion aus dem ersten und Abbildung 3.11 b. die Ergebnisse aus dem 2. Versuch.

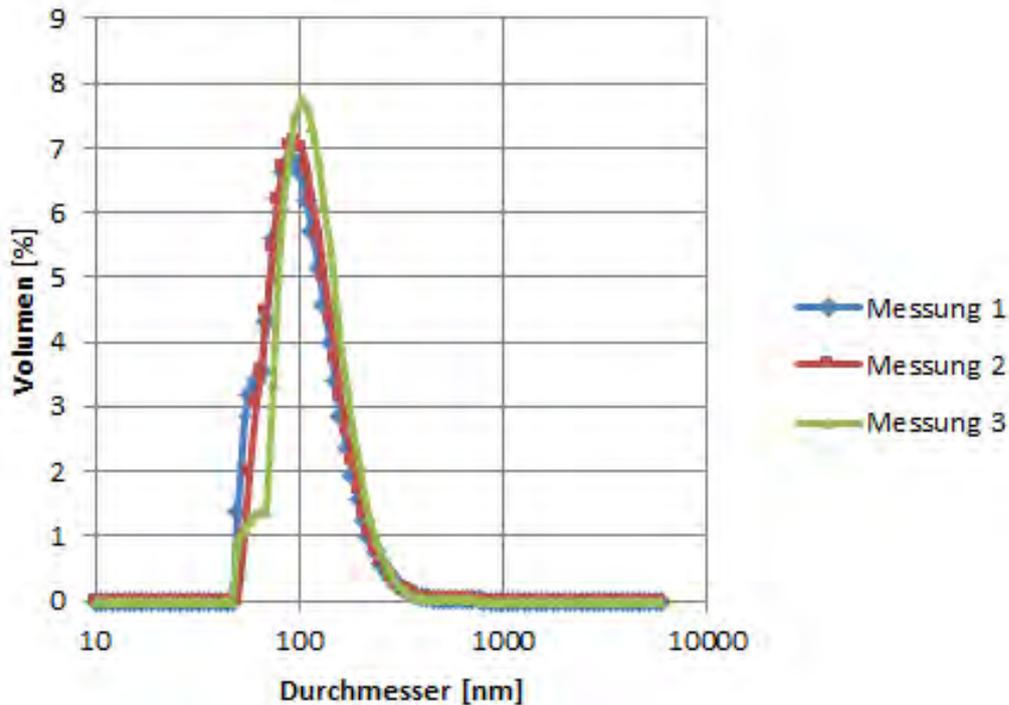


Abbildung 3.11a: DLS Messungen an TiO₂ Partikeln nach Abscheidung durch einem Nasselektroabscheider in wässriger Lösung. Versuchsparmater der Probe 1)

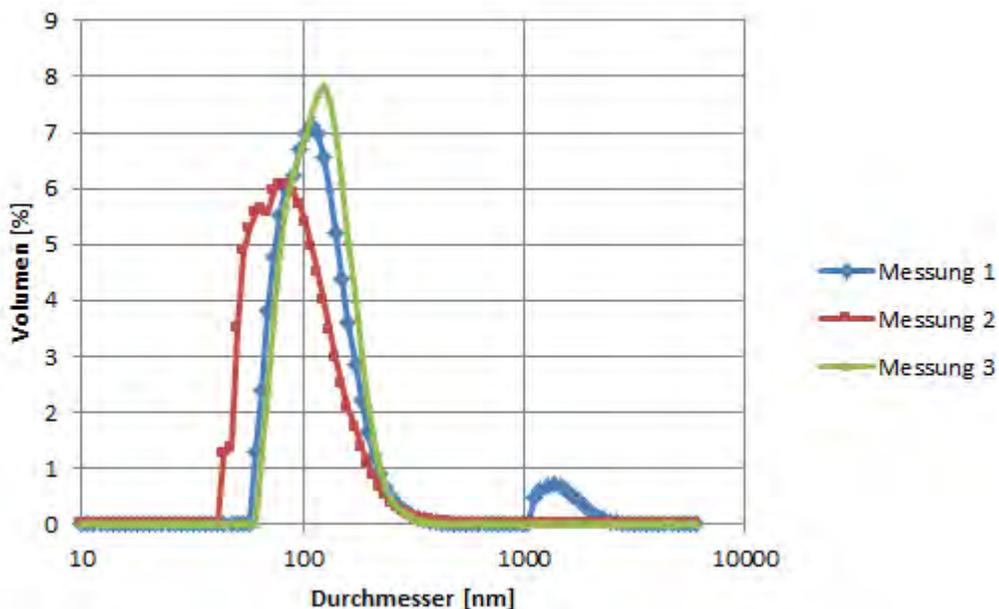


Abbildung 3.11b: DLS Messungen an TiO₂ Partikeln nach Abscheidung durch einen Nasselektroabscheider in wässriger Lösung. Reproduktion des Versuches, dessen Ergebnisse in Abbildung 10a dargestellt sind.

Abbildung 3.11a und 3.11b zeigen DLS Daten von Titandioxidpartikeln in wässriger Lösung. Die Materialien wurden mit dem Nasselektroabscheider abgeschieden und auf diesem Weg die Dispersion erzeugt. Es zeigt sich, dass im Rahmen von jeweils drei Messungen die Dispersionen stabil sind und die Materialien einen mittleren Agglomeratdurchmesser von

rund 100nm besitzen. Die Reproduzierbarkeit kann als gut erachtet werden, da sich in beiden Dispersionen übereinstimmende Messergebnisse bei der DLS Charakterisierung ergeben. Abbildung 3.12 und 3.13 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der aufgetrockneten Dispersion. Während in den Bildern der Abbildungen 3.12 die Materialien zu größeren Ansammlungen von Agglomeraten beim Trocknen zusammengezogen wurden, zeigt sich in Abbildung 3.13, dass im Rahmen der Probenpräparation die nachträgliche Agglomeration verhindert werden konnte. Die Bilder belegen, dass der mittlere Agglomeratdurchmesser bei rund 100 nm liegt. Die hier zusätzlich dargestellten größeren Ansammlungen sind aus einzelnen Agglomeraten gebildet. Ausschlaggebend sind bei der Auswertung die kleinsten aufzufindenden Strukturen, deren Größe in guter Übereinstimmung mit den DLS Daten steht.

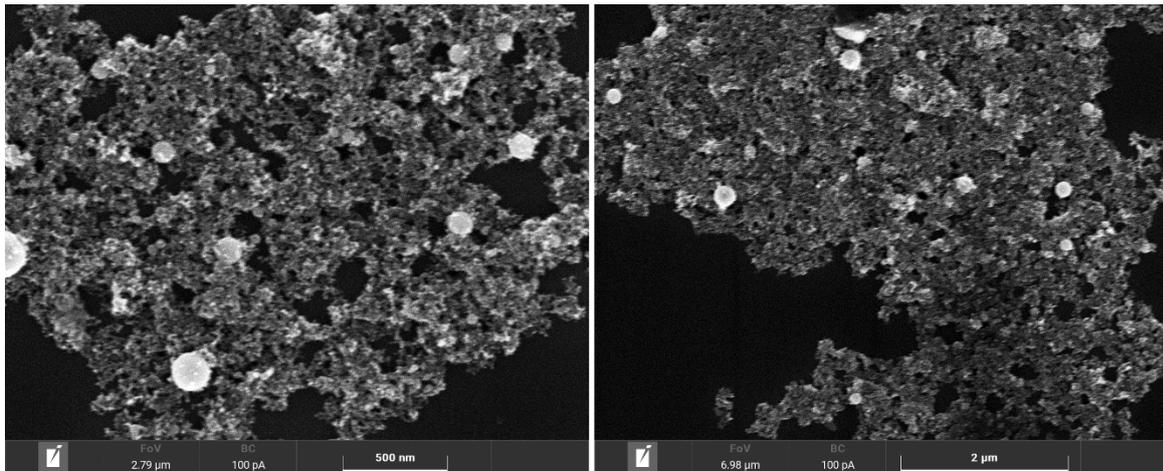


Abbildung 3.12: REM Bilder von aufgetrockneter wässriger Dispersion mit TiO₂ Nanopartikeln

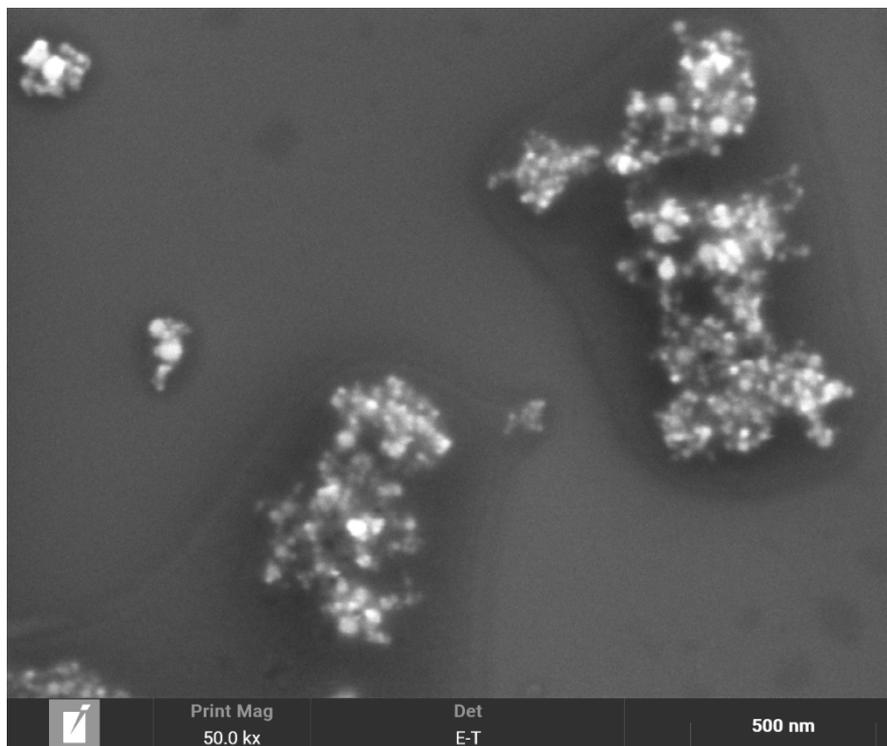


Abbildung 3.13: REM Bilder von aufgetrockneter wässriger Dispersion mit TiO₂ Nanopartikeln analog zu Abbildung 3.11 jedoch mit einzelnen Agglomeraten.

Zur Überprüfung inwieweit sich der Phasentransfer bzw. Die Abscheidung im elektrischen Feld auf die Morphologie der Partikel auswirkt, wurde vor Eintritt in den Nasselektroabscheider ein FMPS Messstelle integriert. (vgl. Abbildung 2.5)

Die detaillierte Auswertung der Messergebnisse erfolgt in Arbeitspaket 4.

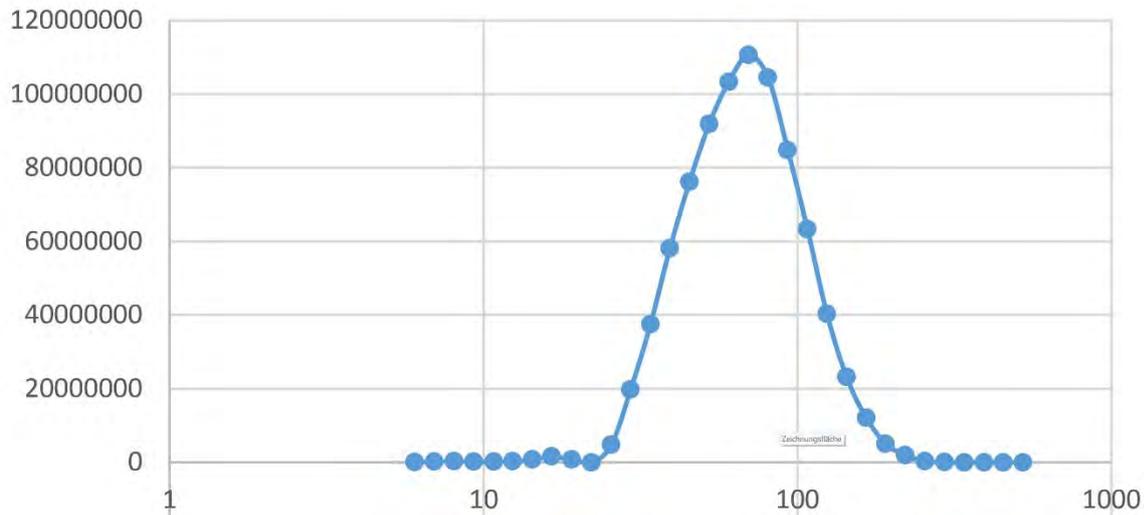


Abbildung 3.12: FMPS Messung vom Partikelbeladenen Gasstroms am Ausgang des Sprayflammen Reaktors nach 2-stufiger Verdünnung des Abgases mit N_2 .

Experimentell konnte somit gezeigt werden, dass das Titanoxid ohne signifikante Größenänderung in die Flüssigphase transferiert werden kann, da mehrfach durchgeführte DLS Analysen in der Flüssigkeit und die einfach durchgeführte FMPS Messung in der Gasphase Partikelgrößenverteilungen in ähnlicher Form generieren. Besonders die Lagen der Maximalwerte der Verteilungen stehen in guter Übereinstimmung mit ca 90 nm (FMPS) und ca. 100 nm (DLS).

2.4 Arbeitspaket 4: Numerische Untersuchungen des partikelbeladenen Gasstroms im Nasselektroabscheider

4.1 Aufbau des num. Modells basierend auf der Geometrie des Abscheiders

Für die Durchführung der Untersuchungen stand ein bereits in vorangegangenen Forschungsvorhaben entwickeltes Simulationsmodell zur Verfügung, das lediglich um die Implementierung eines Corona-Modells zur Simulation des Stromflusses an der Sprühelektrode des Elektrofilters (EF) erweitert und validiert werden musste.

Electro-Hydrodynamics Model (EHDM)

Das EHDM ist eine ist eine Eigenentwicklung des IUTA und als umfangreiche User Defined Function (UDF) für das weit verbreitete CFD-Programm ANSYS Fluent konzipiert [35].

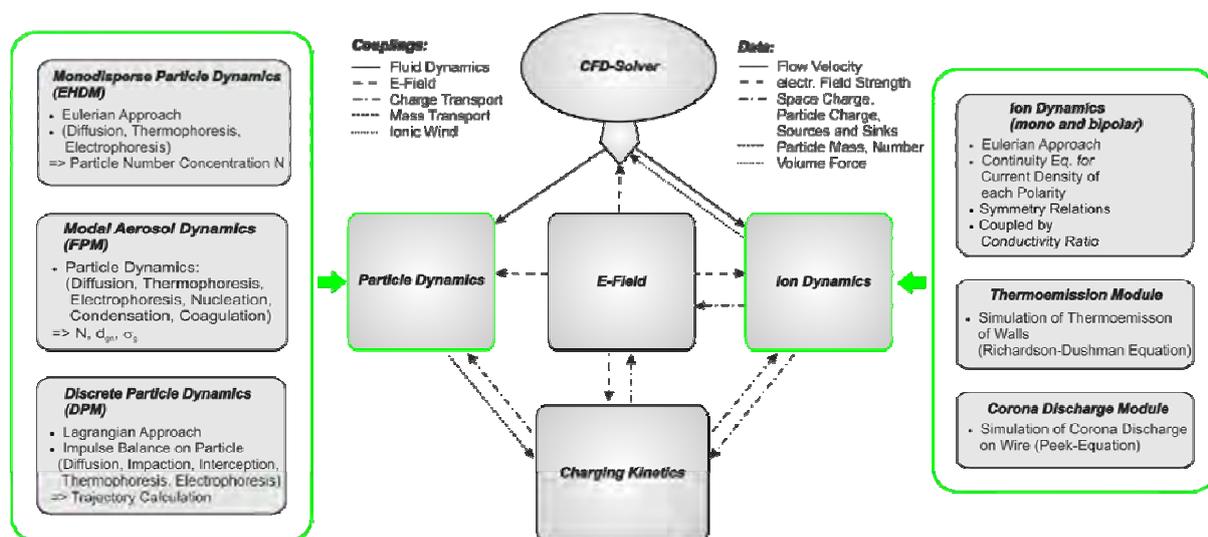


Abbildung 4.1: Aufbau des am IUTA entwickelten EHDM-Modells

Wesentlich für eine realistische Abbildung des Partikeltransports in einem Elektrofilter (EF), ist die Kopplung von Ionen- und Partikeltransport mit der numerischen Berechnung des elektrischen Potenzialfeldes, so dass nicht nur das Potenzialfeld einen Transport von Ladungsträgern bewirkt, sondern auch die Ladungsträger durch den Transport eine Beeinflussung des Potenzialfeldes verursachen. Darüber hinaus erzeugen die Ionen einen Impuls auf die neutrale Fluidströmung, der sich je nach Annahme der Randbedingungen nicht unerheblich auf die Aerosoldynamik auswirken kann.

Zur Erfassung der beschriebenen Wechselwirkungen steht in FLUENT eine Programmierschnittstelle bereit, die die Implementierung zusätzlicher skalarer Transportgleichungen ermöglicht. Die allgemeine Form dieser Transportgleichung ist wie folgt definiert:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\rho\Phi)}_{\text{zeitl. \u00c4nd.}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j \Phi)}_{\text{konv. Transport}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right)}_{\text{diff. Transport}} + \underbrace{S}_{\text{Quellen/Senken}} \quad (10)$$

Es gilt: ρ – Skalardichte; Φ – skalare Transportgr\u00f6\u00dfe; u_j – Geschwindigkeitsvektor; Γ – Diffusionskoeffizient; S – Quellterm.

Damit besteht die M\u00f6glichkeit sowohl station\u00e4re als auch instation\u00e4re Vorg\u00e4nge zu erfassen. Der Transport der Zielgr\u00f6\u00dfe kann diffusiven und/oder konvektiven Charakter besitzen. Zus\u00e4tzlich besteht die M\u00f6glichkeit Quellen und Senkenterme zu integrieren. Die skalaren Transportgleichungen werden vom Solver des CFD-Programms auf Basis des Finite-Elemente-Gitters ebenfalls numerisch gel\u00f6st.

Numerische Simulation des elektrischen Potenzialfeldes

Zur Abbildung von komplexen elektrischen Potenzialfeldern, wie sie durch die Anwesenheit von Raumladungen im Feld entstehen, kann die Transportgleichung nicht mehr analytisch gel\u00f6st werden, sondern muss ebenfalls numerisch berechnet werden. Das elektrische Potenzialfeld wird in Form der Poisson-Gleichung als skalare Transportgleichung abgebildet. Die Poisson-Gleichung zur Erfassung des elektrischen Potenzialfeldes hat die Form:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_x \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon_y \frac{\partial U}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon_z \frac{\partial U}{\partial z} \right) + \rho = 0 \quad (11)$$

Hierin bedeuten: U – Spannung; ε – Permittivit\u00e4t; ρ - Raumladung.

Die an jedem Ort im Rechengebiet vorliegende, sich aus der Konzentration von Ionen und Partikeln ergebende Raumladung wird dabei als Quellterm in die skalare Transportgleichung des elektrischen Potentials eingekoppelt und bewirkt \u00f6rtliche Inhomogenit\u00e4ten des elektrischen Potenzialfeldes. Lediglich bei gleich gro\u00dfen Ionen- und Partikelraumladungen oder nach erfolgter Abreinigung des Abgases entsteht ein makroskopisch homogener Potenzialverlauf, da der Quellterm zu null wird.

In der Modellbildung wird somit die M\u00f6glichkeit geschaffen, getrennte Raumladungen durch den Transport von Ionen und Partikeln auf das elektrische Potenzialfeld wirken zu lassen.

Numerische Simulation des Partikel- und Ionentransports

Der Transport der geladenen Teilchen im elektrischen Potenzialfeld wird bei der erweiterten Modellbildung zus\u00e4tzlich nach der Eulerschen Betrachtungsweise realisiert. Das bedeutet, dass jeweils eine Transportgleichung f\u00fcr die Ionen und f\u00fcr die Partikeln gel\u00f6st wird, in der der rein konvektive Transport der beiden Fraktionen beschrieben ist. Dies geschieht durch die L\u00f6sung der Kontinuit\u00e4tsgleichung f\u00fcr die Stromdichte (Ionen) und den Massenstrom (Partikeln).

Die Erhaltungsgleichung hat für die Ionenphase die Form:

$$\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} = 0. \quad (12)$$

Darin ist die Stromdichte definiert als:

$$\vec{j}_{Ion} = (\vec{v}_{gas} + b \vec{E}) \rho_{Ion}. \quad (13)$$

Mit: j – Stromdichte, v – Gasgeschwindigkeit, b – Beweglichkeit der Ionen bzw. Partikeln, E – Feldstärke, ρ - Raumladung.

Die Erhaltungsgleichungen für die Partikelphase lassen sich analog formulieren.

Diese Art der Modellbildung ermöglicht den direkten Zugriff auf die Konzentration von Ionen und Partikeln an jedem Ort. Daraus ergibt sich direkt der Quellterm für das elektrische Potenzialfeld. Die Gleichungen 2 und 3 bilden ein Differentialgleichungssystem, das gekoppelt gelöst werden muss, da einerseits die Raumladung die Ausbildung des elektrischen Potenzialfeldes beeinflusst, andererseits die Ionen und Partikeln durch das Feld bewegt werden und damit die Lage der Raumladung verändert wird.

Zusätzlich wurde das mit dem Euler-Modell berechnete inhomogene elektrische Feld und die damit verbundene Kraft auf das Partikel in das Lagrange-Modell von Fluent implementiert, so dass auch die Berechnung von Partikeltrajektorien möglich ist. Die Ergebnisse zeigen dabei eine sehr gute Übereinstimmung für Partikeln im submikronen Größenbereich.

Numerische Simulation des elektro-hydrodynamischen Strömungsfeldes

Werden elektrisch geladene Partikeln und Gasionen einem elektrischen Potenzialfeld ausgesetzt, so bewegen sie sich infolgedessen relativ zur neutralen Fluidströmung. Dabei wird ein Impuls auf die Hauptströmung übertragen, der diese durchaus signifikant beeinträchtigen kann. Die entstehende Strömung wird als elektro-hydrodynamische (EHD-) Strömung bezeichnet. In der Literatur wird auch oft der Begriff „Ionenwind“ verwendet.

Je größer die in das Gas eingetragene elektrische Energie ist, umso stärker ist die der Hauptströmung überlagerte Sekundärströmung. Die Modellierung erfolgte über die Berechnung einer lokalen Volumenkraft auf das neutrale Fluid. Diese ergibt sich aus dem Produkt der lokalen Ionenraumladung ρ_{Ion} und der lokalen elektrischen Feldstärke E zu [36]:

$$\vec{f} = \rho_{Ion} \vec{E}. \quad (14)$$

Diese Volumenkraft kann in die Impulsgleichung zur Berechnung der neutralen Fluidströmung eingekoppelt werden. Auf diese Weise kann der Effekt von „Ionenwinden“ auf die erreichbare Partikelabscheidung modelltechnisch erfasst werden.

Implementierung der Aufladungskinetik der Partikel

Mit dem verwendeten Modell kann die Partikelladung und damit auch die Ionenkonzentration aufgrund von Thermo- und Photoemission und einer Corona-Entladung modelliert werden [35].

Dabei beruht der Modellansatz auf der Bilanzierung der Ladungsströme an der Partikeloberfläche, woraus eine resultierende Partikelladung gewonnen wird. Hierbei stellt die Elektronenemission von der Partikeloberfläche die Quelle für die Ausbildung der Partikelladung und die Ionenrekombination die entsprechende Senke dar. Die Partikelladung im thermodynamischen Gleichgewicht der Ströme ist konstant.

Da die berechnete Partikelladung von einer Reihe von Parametern abhängt, muss die Aufladungskinetik gekoppelt mit der Berechnung der Elektro-Hydrodynamik gelöst werden.

Die Bestimmung der Emissions- und Rekombinationskoeffizienten zur Bilanzierung der Ladungsströme wurde wie folgt umgesetzt. Der eingesetzte Emissionskoeffizient lautet [37]:

$$\alpha^{q \rightarrow q+1} = \pi d_p^2 A T^2 e^{-\frac{W_A}{k_B T}} \quad (15)$$

| | | |
|------|------------------------------|---|
| mit: | $\alpha^{q \rightarrow q+1}$ | Emissionskoeffizient |
| | d_p | Partikeldurchmesser |
| | A | Richardsonkonstante |
| | T | Temperatur |
| | W_A | Elektronenaustrittsarbeit eines sphärischen Partikels |
| | k_B | Boltzmannkonstante |

Die Elektronenaustrittsarbeit eines sphärischen Partikels ist [38]:

$$W_A = W_{A_0} + \frac{e^2 (q_{P,e} + 1)}{2\pi\epsilon_0 d_p} - \frac{5}{8} \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 d_p}. \quad (16)$$

| | | |
|------|--------------|---|
| mit: | W_{A_0} | Elektronenaustrittsarbeit einer ebenen Oberfläche |
| | $q_{P,e}$ | Partikelladung |
| | e | Elementarladung |
| | ϵ_0 | Permittivität |

Als Rekombinationsmodell wird das Field-Modified Diffusion (FMD) –Modell von Lawless benutzt [39]. Dieses Modell erlaubt die Berechnung von Feld- und Diffusionsaufladung und wurde für den Einsatz als Rekombinationsmodell bei der Thermoionisation leicht modifiziert.

Der Rekombinationskoeffizient wird für drei unterschiedliche Bereiche der Partikelladung definiert:

$$1.) \quad -q_{P,F\infty} \leq q_P \leq q_{P,F\infty}$$

$$\rho_{Ion} \beta^{q \rightarrow q-1} = \frac{q_{P,F\infty}}{\tau_q} \cdot \left(1 + \frac{q_P}{q_{P,F\infty}}\right)^2 + a(\tilde{E}) \frac{8\pi\epsilon_0 k_B T}{e} \frac{d_P}{\tau_q} \quad (17)$$

$$2.) \quad q_P < -q_{P,F\infty}$$

$$\rho_{Ion} \beta^{q \rightarrow q-1} = \frac{4a(\tilde{E})}{\tau_q} \cdot \frac{-q_{P,F\infty} - q_P}{\exp\left\{\frac{(-q_{P,F\infty} - q_P)e}{2\pi\epsilon_0 k_B T d_P}\right\} - 1} \quad (18)$$

$$3.) \quad q_P > q_{P,F\infty}$$

$$\rho_{Ion} \beta^{q \rightarrow q-1} = \frac{4}{\tau_q} \cdot \left(q_P + a(\tilde{E}) \frac{q_P - q_{P,F\infty}}{\exp\left\{\frac{(q_P - q_{P,F\infty})e}{2\pi\epsilon_0 k_B T d_P}\right\} - 1} \right) \quad (19)$$

| | | |
|------|--|---|
| mit: | $\rho_{Ion} \beta^{q \rightarrow q-1}$ | Rekombinationskoeffizient |
| | q_P | Partikelladung |
| | $q_{P,F\infty}$ | Sättigungsladung für reine Felddaufladung |
| | $a(\tilde{E})$ | Oberflächenfaktor |
| | τ_q | charakteristische Zeitkonstante |

Die charakteristische Zeitkonstante τ_q des Aufladungsprozesses ergibt sich aus:

$$\tau_q = \frac{4\varepsilon_0}{\rho_{Ion} b_{Ion}}. \quad (20)$$

mit: ρ_{Ion} Ionenraumladung

b_{Ion} Ionenmobilität

Der Faktor $\alpha(\tilde{E})$ definiert den Anteil der Partikeloberfläche, der für die Rekombination von Ionen zur Verfügung steht. Er hängt von der dimensionslosen elektrischen Feldstärke \tilde{E} ab.

$$\alpha(\tilde{E}) = 1 \quad \text{für: } \tilde{E} < 0,525 \quad (21)$$

$$\alpha(\tilde{E}) = \frac{1}{(\tilde{E} + 0,457)^{0,575}} \quad \text{für: } \tilde{E} \geq 0,525$$

Die dimensionslose elektrische Feldstärke \tilde{E} wiederum hängt von der Temperatur, der Partikelgröße und der lokalen elektrischen Feldstärke E ab und berechnet sich wie folgt:

$$\tilde{E} = \frac{d_p \cdot E}{2k_B T / e}. \quad (22)$$

Die Sättigungsladung einer Partikel für reine Felddaufladung ($Kn \rightarrow 0$) ergibt sich zu:

$$q_{p,F\infty} = 3\pi\varepsilon_0 \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_r + 2} d_p^2 E. \quad (23)$$

mit: ε_r : Dielektrizitätskonstante

Implementierung der Coronaentladung im Elektroabscheider

Zur Simulation des Stromflusses in einem EF muss an der Sprühelektrode ein Quellterm für die Ionenkonzentration als Randbedingung vorgegeben werden.

Der Wert dieses Quellterms ergibt sich aus der Vorgabe, dass die elektrische Feldstärke an der Elektrodenoberfläche immer gleich der Coroneinsatzfeldstärke ist.

Das bedeutet, dass die Elektrode so lange Ionen freisetzt, bis die Feldstärke an der Drahtoberfläche den Wert der Coroneinsatzfeldstärke annimmt. Durch die Interaktion von elektrischem Feld, partikel- und ionengetragener Raumladung und Coronamodell ist auch die Simulation des gequenchten Zustands (Unterdrückung der Corona aufgrund sehr hoher Partikelraumladung) des EF möglich.

Die Coroneinsatzfeldstärke bei negativer Corona wird modelltechnisch in der Regel mit Hilfe der Peek-Gleichung berechnet [40].

$$E_{\text{Einsatz}} = A_1 \cdot \delta + B_2 \cdot \sqrt{\frac{\delta}{r_D}} \quad (24)$$

mit: $A_1 = 3,2e6 \text{ V/m}$ und $A_2 = 9e4 \text{ V/m}^{0,5}$

$$\text{und} \quad \delta_r = \frac{p \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \quad (25)$$

Der Quellterm für die Ionenraumladungsdichte berechnet sich aus dem Verhältnis der elektrischen Feldstärken:

$$S_{IQ} = \frac{E_{\text{Istwert}}}{E_{\text{Sollwert}}} \quad (26)$$

mit: E_{Istwert} Feldstärke an Drahtoberfläche

E_{Sollwert} Einsatzfeldstärke am Coronaradius

Während der iterativen Lösung des Gleichungssystems wird der Quellterm für die Ionenraumladungsdichte an der Sprühelektrode solange erhöht oder erniedrigt, bis S_{IQ} entlang des Sprühdrahts in jedem finiten Element den Wert 1 annimmt.

$$\rho_{\text{ion,neu}} = \rho_{\text{ion,alt}} \cdot S_{IQ} \quad (27)$$

mit ρ = Ionenraumladungsdichte [C/m^3]

Abbildung 4. und Abbildung zeigen die charakteristischen Größen im EF anhand von Konturplots für einen teilweise gequenchten Betriebszustand.

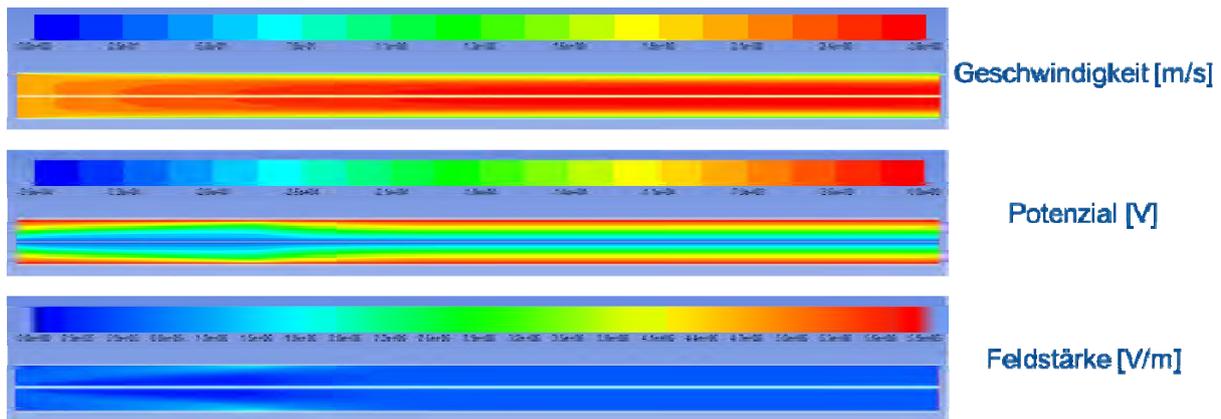


Abbildung 4.2: Feldgrößen bei der Elektrofiltersimulation I ($T = 200 \text{ °C}$)

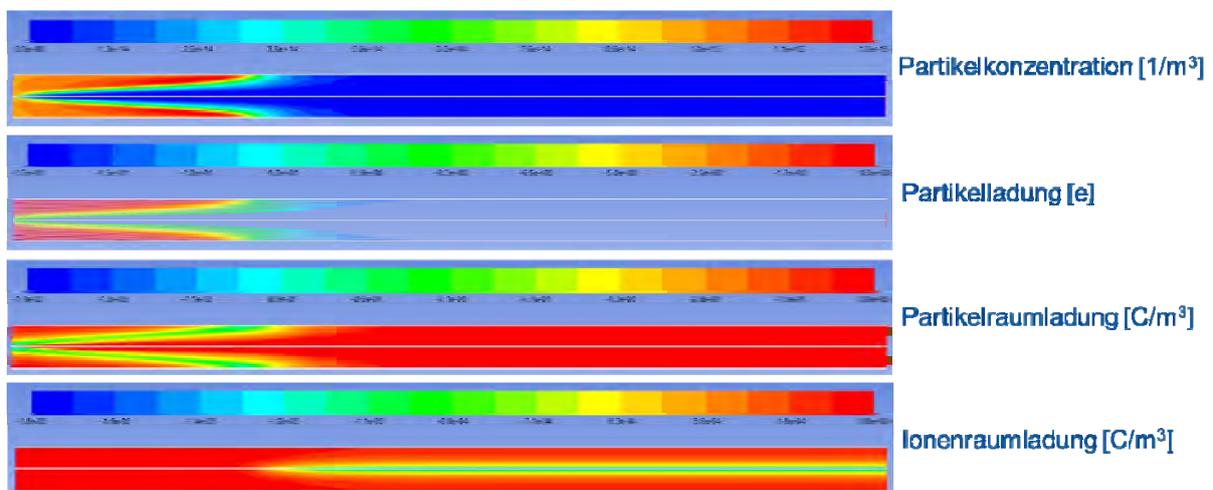


Abbildung 4.3: Feldgrößen bei der Elektrofiltersimulation II (ohne turbulente Dispersion)

Deutlich zu erkennen ist hier im untersten Plot (Ionenraumladung) der gequentschte Zustand im ersten Drittel des Filters. Hier werden die Partikel am Anfang des Filters unmittelbar elektrisch aufgeladen (siehe Partikelraumladung). Durch die hohe Raumladung im Bereich der Sprühelektrode wird die Corona gehemmt, und erst durch die Ablenkung der Partikel im elektrischen Feld (siehe Partikelkonzentration) wird eine erneute Zündung der Coronaentladung möglich.

Das Erreichen des gequentschten Zustands hängt bei einer gegebenen Betriebsspannung von der Partikelkonzentration an und bestimmt damit die maximal mögliche Partikelkonzentration für eine effiziente Abscheidung der Partikel.

Validierung des Coronamodells anhand des Fallbeispiels eines industriellen Elektrofilters (monodisperses Aerosol)

Die einzelnen Teilmodelle des EHDM wurden in den verschiedenen Entwicklungsstadien validiert. Neu implementiert wurde im Rahmen dieses Vorhabens das Modul für die Coronaentladung.

Für die Validierung dieses Modells standen Simulationsdaten eines industriellen Elektrofilters zur Verfügung, die mit einem, an der BTU Cottbus, am Lehrstuhl für mechanische Verfahrenstechnik unter der Leitung von Herrn Prof. Riebel, entwickelten 1-D Simulationsmodell berechnet wurden [41, 42].

Es wurden 10 verschiedene Testfälle unter verschiedenen Randbedingungen verglichen, die zur optimalen Vergleichbarkeit ebenfalls mit monodispersen Aerosol durchgeführt wurden.

Hier sind die zwei für den Anwendungsfall der Nanopartikelsynthese relevantesten Testfälle dargestellt.

Randbedingungen:

- Industrielles Filter
(Wabe 220 mm, $L = 5$ m, $v = 2$ m/s, $T = 57,5$ °C, $d_{\text{Draht}} = 0,3$ mm)
- $U = 39$ kV
- $I_{\text{Leerlauf}} = 0,453$ C/m²s (1-D Modell Lebedynskyy)
- $I_{\text{Leerlauf}} = 0,435$ C/m²s (EHDM)
- $N_p = 4,0e13$ 1/m³, $d_p = 150$ nm, Material: Fe₂O₃

Abbildung zeigt den Vergleich beider Modelle für den Fall, dass die Partikeldynamik laminar berechnet wird.

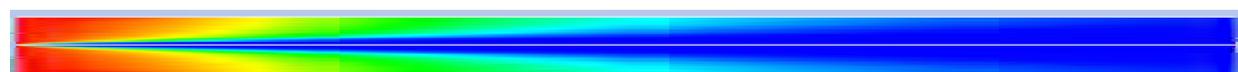
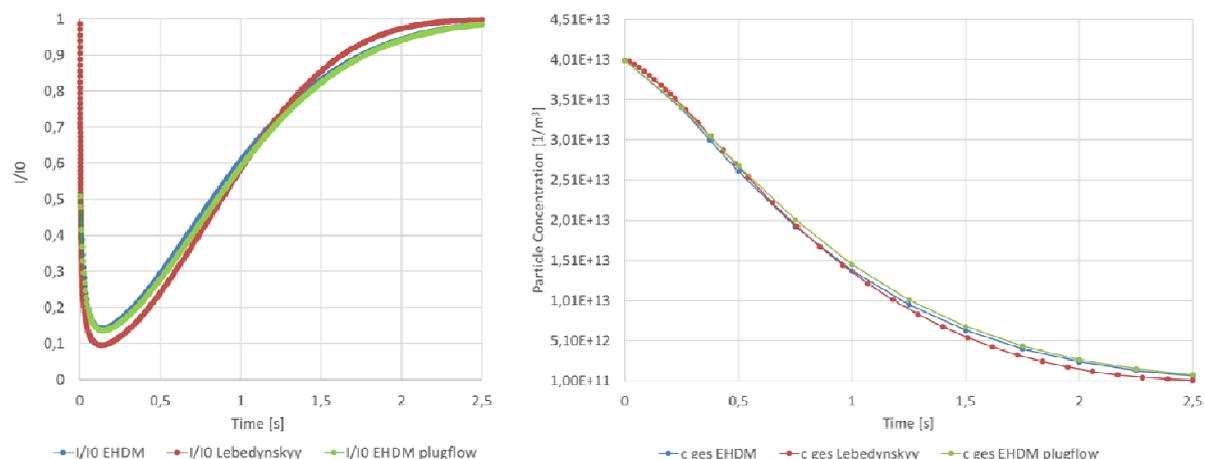


Abbildung 4.4: EHDM vs. 1D Cottbus 39 kV (laminar; $d_p = 150$ nm)

Das linke Diagramm zeigt hier das Verhältnis aus aktueller und Leerlauf-Stromstärke über der Verweilzeit im Filter. Deutlich zu erkennen ist, dass das Filter in der ersten Hälfte stark gequenchst wird. Hier sinkt der Strom auf minimal nur etwa 10 % der Leerlaufstromstärke ab. Die Übereinstimmung beider Modelle ist sehr gut, wobei das EHDM sowohl im Plugflow als auch bei Berechnung der Strömung vergleichbare Stromflüsse liefert. Das Strömungsprofil hat also keinen großen Effekt auf den Stromfluss und die Abscheidung im Filter.

Im rechten Diagramm ist die Partikelkonzentration über der Verweilzeit aufgetragen. Die Übereinstimmung beider Modelle ist auch hier sehr gut. Es ist kein signifikanter Einfluss der Strömung zu erkennen. Der Konturplot zeigt die örtliche Verteilung der Partikelkonzentration. Aufgrund der laminaren Partikeldynamikberechnung entsteht eine scharfe Trennung zwischen partikelbeladenen und partikelfreien Zonen im EF.

In *Abbildung* ist das gleiche Beispiel allerdings unter Verwendung eines turbulenten Dispersionskoeffizienten von $D_{eff} = 200 \text{ cm}^2/\text{s}$ dargestellt.

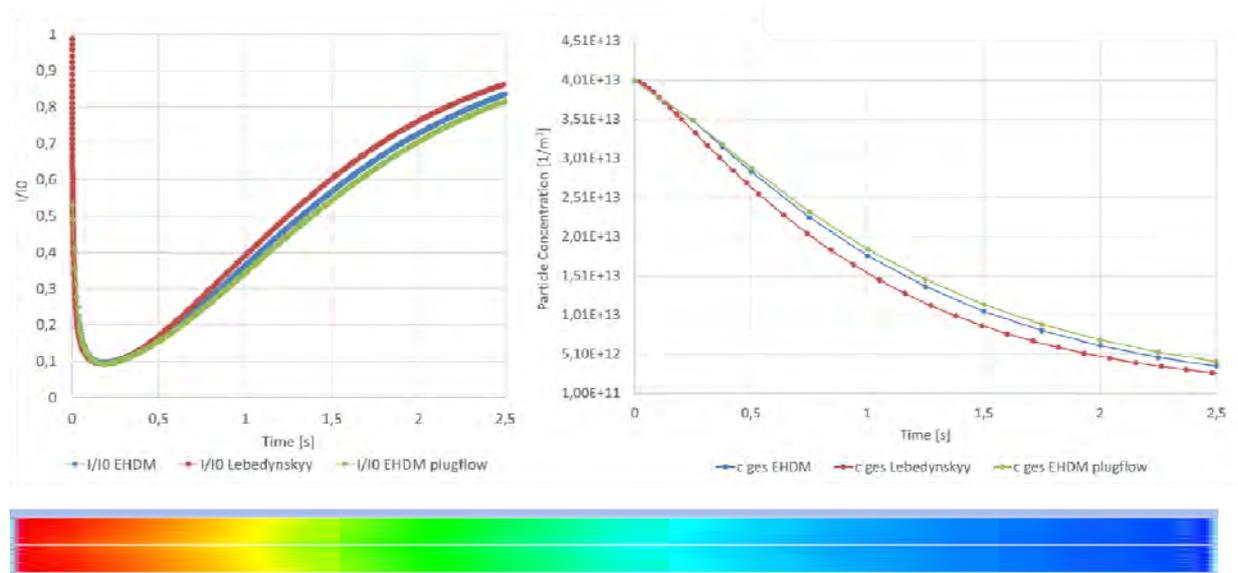


Abbildung 4.5: EHDM vs. 1D Cottbus 39 kV ($d_p = 150 \text{ nm}$; $D_{eff} = 200 \text{ cm}^2/\text{s}$ (turbulente Dispersion))

Hier ist ebenfalls eine gute Übereinstimmung der Modelle erkennbar, allerdings ist die Abweichung geringfügig höher.

Vergleicht man die beiden Fallbeispiele miteinander, fällt darüber hinaus auf, dass die Verwendung eines turbulenten Dispersionskoeffizienten sowohl das Quenching des Filters geringfügig erhöht als auch die Abscheidung leicht verschlechtert.

Der Konturplot zeigt nun eine gleichmäßige radiale Verteilung der Partikel mit kontinuierlicher Abnahme der Konzentration.

Die Übereinstimmung der beiden Modelle für die 10 untersuchten Testfälle ist generell gut und speziell für sehr kleine Partikel (150 nm) sehr gut, so dass die Anwendbarkeit auf die Nanopartikelsynthese in diesem Vorhaben als valide erscheint.

Einfluss der Größenverteilung:

Die größte Einschränkung des EHDM für die Simulation der Nanopartikelsynthese liegt z. Z. auf der Beschränkung auf eine monodisperse Betrachtungsweise.

Möglich ist es, eine gegebene Größenverteilung in der Simulation durch den mittleren Partikeldurchmesser der Verteilung und die Partikelkonzentration abzubilden.

Die folgenden Betrachtungen dienen der Abschätzung des zu erwartenden Fehlers bei den Simulationen.

Abbildung zeigt das Modellaerosol und die Randbedingungen des folgenden Vergleichs.

EHDM:

- $N = 4,0e13 \text{ 1/m}^3$, $d_p = 150 \text{ nm}$
- monodispers
- Plugflow $1,25 \text{ m/s}$ ($T = 4 \text{ s}$)
- $U = 39 \text{ kV}$

TU Cottbus:

- $N = 3,94e13 \text{ 1/m}^3$, $d_{gn} = 158 \text{ nm}$, $\sigma = 1,419$
- Log-Normalverteilung (Modellaerosol)
- Plugflow $1,25 \text{ m/s}$ ($T = 4 \text{ s}$)
- $U = 39 \text{ kV}$

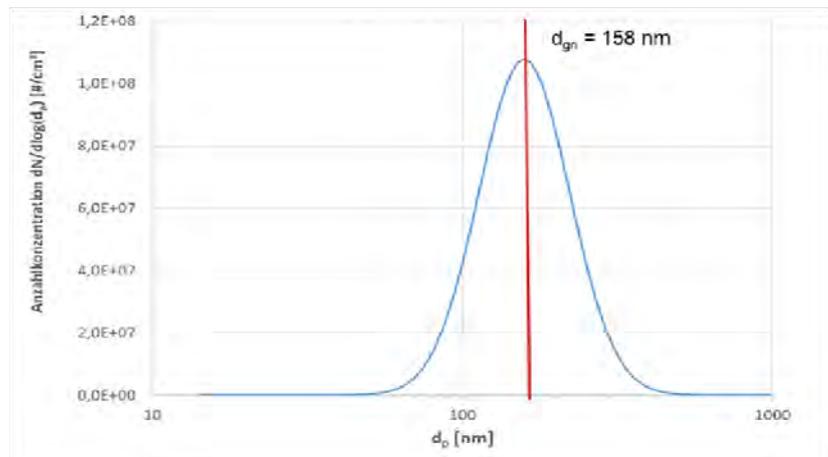


Abbildung 4.6: Modellaerosol und die Randbedingungen

Durch die Verwendung des mittleren Durchmessers der Log-Normalverteilung als Durchmesser für die monodisperse Simulation, existieren links und rechts vom mittleren Durchmesser gleich viele Partikel.

Gleichzeitig ist bekannt, dass im Größenbereich unterhalb von $d_p = 200 \text{ nm}$ die Partikelaufladung durch Diffusionsaufladung dominiert, während oberhalb von $d_p = 500 \text{ nm}$ der Mechanismus der Feldaufladung dominiert.

Während bei der Feldaufladung die Partikelaufladung proportional zur Partikeloberfläche verläuft, wächst die Partikelladung bei der Diffusionsaufladung proportional zum Durchmesser.

Abbildung zeigt eine EHDM-Simulation am Beispiel der Thermoionisation für verschiedene Partikeldurchmesser und Anzahlkonzentrationen.

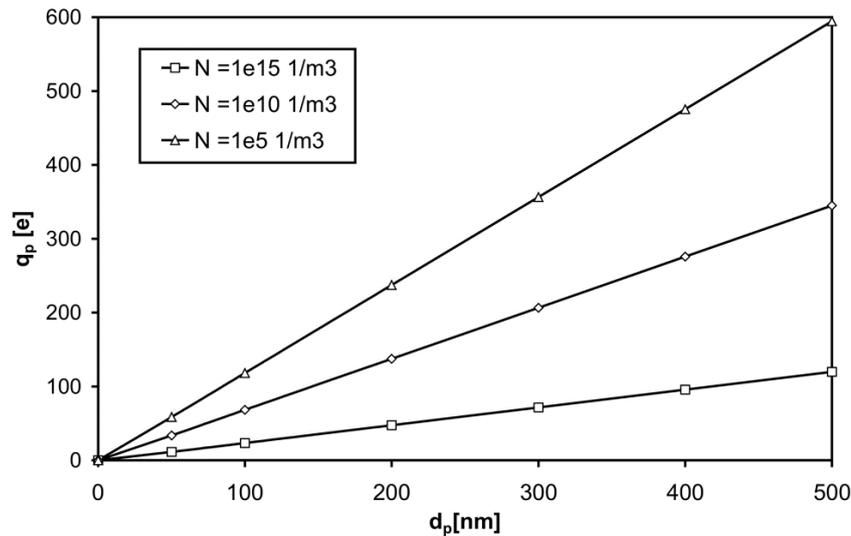


Abbildung 4.7: EHD-Simulation: Gleichgewichtspartikelladung Thermoionisation (Beispiel: $T = 1600K$, $W_{a0} = 3$ eV, kein ext. Feld)

Deutlich lässt sich der lineare Zusammenhang von Partikelgröße und Partikelladung erkennen.

Da die Partikel bei der Nanopartikelsynthese überwiegend durch Diffusionsaufladung geladen werden, sollte die Verwendung des mittleren Durchmessers der Verteilung bei der monodispersen Betrachtung zur Ausbildung der gleichen Raumladung wie bei Verwendung der Log-Normalverteilung führen.

Dadurch sollte das EF bei beiden Aerosolen einen vergleichbaren elektrischen Betriebspunkt besitzen.

Das Transportverhalten der Partikel ist im Wesentlichen durch die Widerstandskraft und die Coulombkraft definiert.

Abbildung zeigt das Kräftegleichgewicht am Partikel.

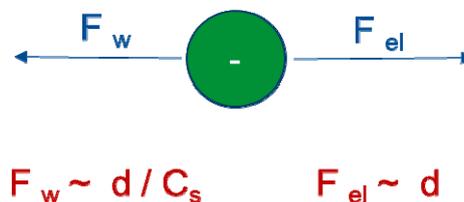


Abbildung 4.8: Kräftegleichgewicht am Partikel im Elektrofilter

Daraus folgt, dass in erster Näherung beide Aerosole auch ein vergleichbares Abscheideverhalten besitzen sollten. Abweichungen ergeben sich hier durch die Cunningham Slipkorrektur, die das erleichterte Transportverhalten von sehr kleinen Partikeln

beschreibt. Dadurch sollte die linke Seite der Log-Normalverteilung des Modellaerosols ein geringfügig besseres Abscheideverhalten zeigen, als die rechte Seite. Dies hätte zur Folge, dass die monodisperse Betrachtungsweise zu einer Unterschätzung der Raumladung im Elektrofilter und damit zu einer Überschätzung des Abscheideverhalten führen sollte.

Abbildung zeigt den Vergleich des Stromflusses und der Partikelabscheidung im EF.

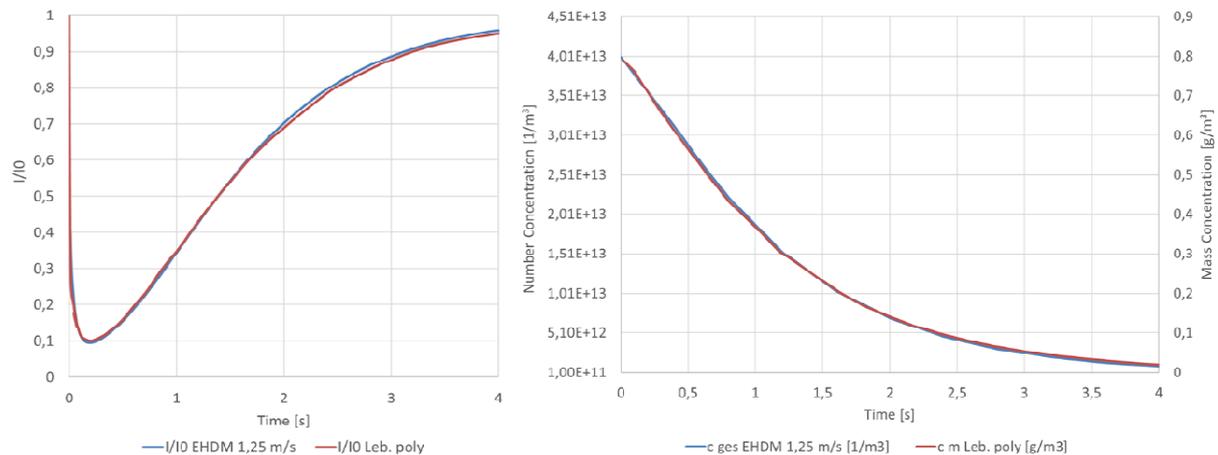


Abbildung 4.9: EHD (monodispers) vs. 1D Cottbus (Log-Normal)

Deutlich erkennbar ist die nahezu perfekte Übereinstimmung der beiden Simulationsmethoden. Die Übereinstimmung ist tatsächlich besser als bei monodisperser Betrachtung in beiden Fällen.

Bei näherer Analyse und Vergleich mit *Abbildung* wird jedoch deutlich, dass die Simulation mit dem EHD die gleiche Abscheidekurve liefert, wie in *Abbildung*, jedoch verstärkt sich das Quenchingverhalten bei der Simulation mit Log-Normalverteilung und die Partikelabscheidung verschlechtert sich geringfügig entsprechend vorangegangener Prognose. Dadurch ist die erzielte Übereinstimmung der beiden Methoden sogar besser als zuvor.

Es kann jedoch sicher geschlossen werden, dass die Verwendung einer monodispersen Betrachtungsweise bei den EHD-Simulationen nur zu geringfügigen Abweichungen im Rahmen der durchzuführenden Simulationen führt und der Einsatz für die Nanopartikelsynthese möglich ist.

4.2 Festlegung der Anfangsbedingungen und Abschätzung des Betriebszustands des Filters

Da die Versuchsanlage erst spät im Projektverlauf in Betrieb genommen werden konnte, wurden zu Beginn einige Simulationsrechnungen mit dem EHDM durchgeführt, um eine Prognose des Betriebszustands des EF und der erreichbaren Abscheidegrade durchzuführen.

Zu diesem Zeitpunkt war die erwartete Partikelkonzentration nicht bekannt. Daher wurde bei den Simulationsrechnungen die Partikelkonzentration in einem weiten Bereich variiert.

Die Randbedingungen für die folgenden Simulationen wurden anhand der maximal erwarteten Prozessparameter gewählt: $T = 200 \text{ °C}$ / $v = 2 \text{ m/s}$ / $d_p = 100 \text{ nm}$. Darüber hinaus beträgt die gewählte Ionenmobilität bei diesen Berechnungen $\mu_{ion} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$.

Abbildung zeigt die ermittelte Partikelkonzentration und die Ionenraumladung an der Sprühelektrode bei einer Partikelkonzentration von $N_p = 10^{13} \text{ 1/m}^3$ und einer Betriebsspannung des Filters von $U = 30 \text{ kV}$.

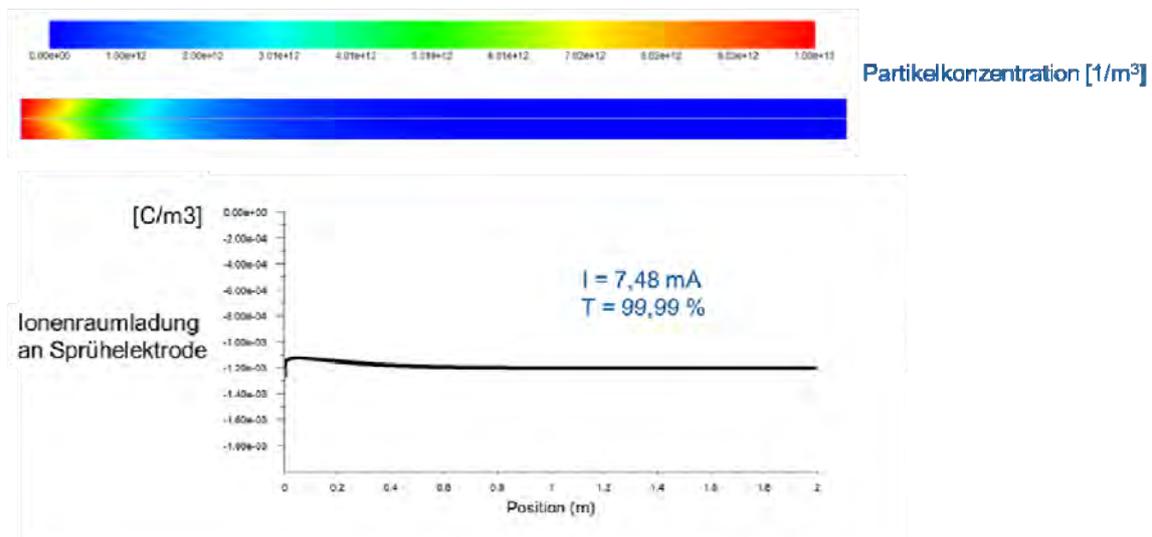


Abbildung 4.10: $N = 10^{13} \text{ 1/m}^3$ / turbulent ($d_p = 100 \text{ nm}$, $U_a = 30 \text{ kV}$)

Es ist deutlich zu erkennen, dass eine nahezu vollständige Abscheidung der Partikel im ersten Drittel des EF erfolgt. Die Stromaufnahme liegt mit 7,48 mA knapp unterhalb der maximal möglichen Stromaufnahme von 8 mA. Quenching ist nur ansatzweise zu beobachten.

Abbildung zeigt die ermittelte Partikelkonzentration und die Ionenraumladung an der Sprühelektrode bei einer Partikelkonzentration von $N_p = 10^{14} \text{ 1/m}^3$ und einer Betriebsspannung des Filters von $U = 30 \text{ kV}$.

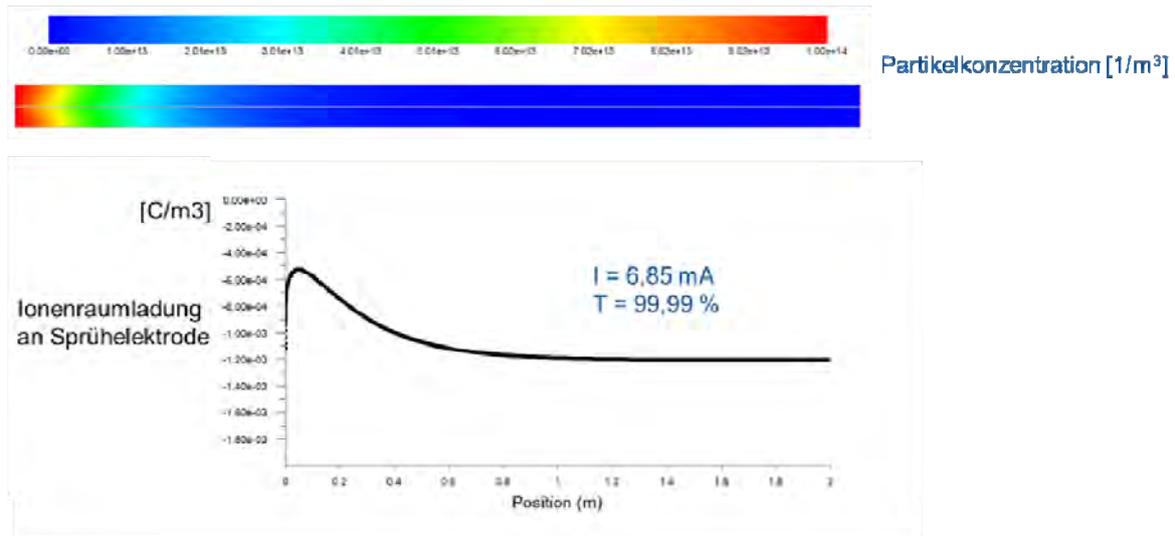


Abbildung 4.11: $N = 10^{14} \text{ 1/m}^3$ / turbulent ($d_p = 100 \text{ nm}$, $U_a = 30 \text{ kV}$)

Auch eine Konzentration von 10^{14} 1/m^3 führt zu vergleichbarem Abscheideverhalten. Jedoch ist die Stromaufnahme aufgrund der höheren Partikelraumladung im Eingangsbereich des EF geringer.

Abbildung 4 zeigt die ermittelte Partikelkonzentration und die Ionenraumladung an der Sprühelektrode bei einer Partikelkonzentration von $N_p = 10^{15} \text{ 1/m}^3$ und einer Betriebsspannung des Filters von $U = 30 \text{ kV}$.

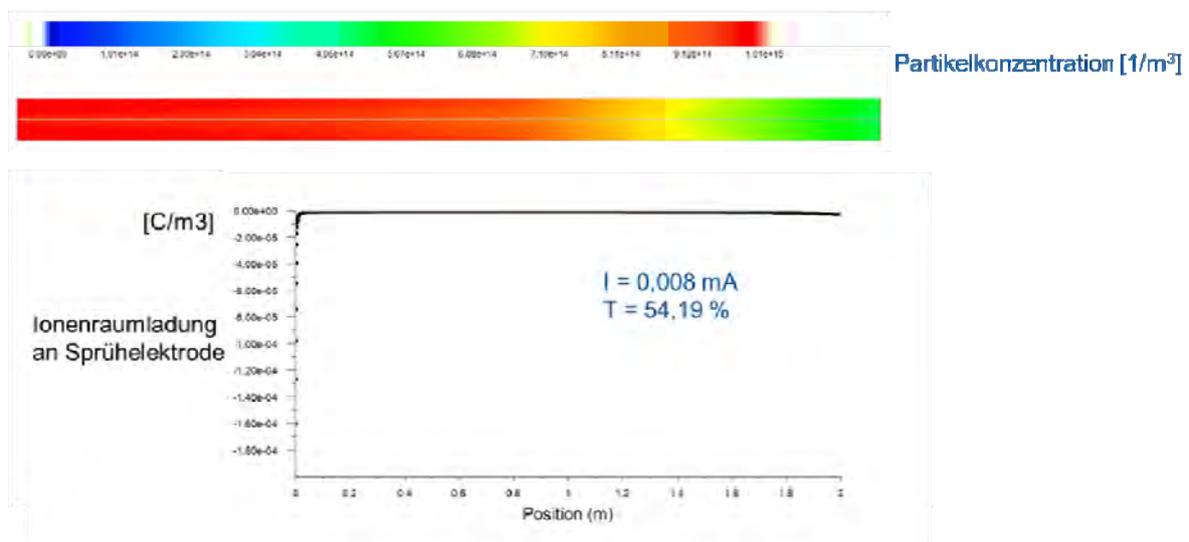


Abbildung 4.12: $N = 10^{15} \text{ 1/m}^3$ / turbulent ($d_p = 100 \text{ nm}$, $U_a = 30 \text{ kV}$)

Bei weiterer Erhöhung der Partikelkonzentration um den Faktor 10, entsteht ein stark gequenchter Betriebszustand, der sich am Zusammenbruch der Ionenraumladung, und damit auch der Stromstärke, nahezu über die gesamte Reaktorlänge äußert. Nach anfänglichem kurzen Zünden der Corona ist eine signifikante Ionenkonzentration an der Sprühelektrode erst im letzten Drittel erkennbar. Es fließt insgesamt nur ein Strom von $I = 0,0008 \text{ mA}$. Es werden jedoch trotzdem mehr als die Hälfte der Partikel abgeschieden.

Um dem Quenching entgegenzuwirken, wurde bei der nächsten Simulation die Betriebsspannung auf $U = 40$ kV erhöht.

Abbildung zeigt die ermittelte Partikelkonzentration und die Ionenraumladung an der Sprühelektrode bei einer Partikelkonzentration von $N_p = 10^{15} \text{ 1/m}^3$ und einer Betriebsspannung des Filters von $U = 40$ kV.

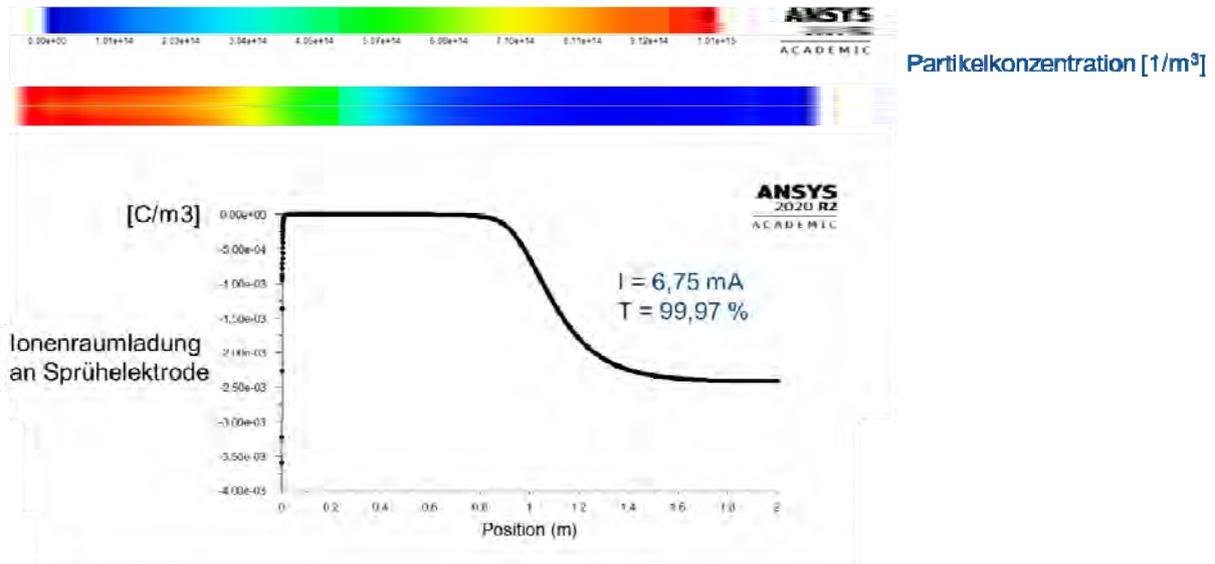


Abbildung 4.13: $N = 10^{15} \text{ 1/m}^3$ / turbulent ($d_p = 100 \text{ nm}$, $U_a = 40 \text{ kV}$)

Es ist deutlich erkennbar, dass die Partikelabscheidung dann innerhalb der ersten Hälfte des EF erfolgt. Das Filter befindet sich hier etwa für die erste Hälfte im Quenching. In der 2. Hälfte fließt der Leerlaufstrom, der hier deutlich über dem Strom bei einer Betriebsspannung von $U = 30$ kV liegt.

Abbildung zeigt die ermittelte Partikelkonzentration und die Ionenraumladung an der Sprühelektrode bei einer Partikelkonzentration von $N_p = 2 \times 10^{15} \text{ 1/m}^3$ bei einem Partikeldurchmesser von $d_p = 50 \text{ nm}$ und einer Betriebsspannung des Filters von $U = 37$ kV.

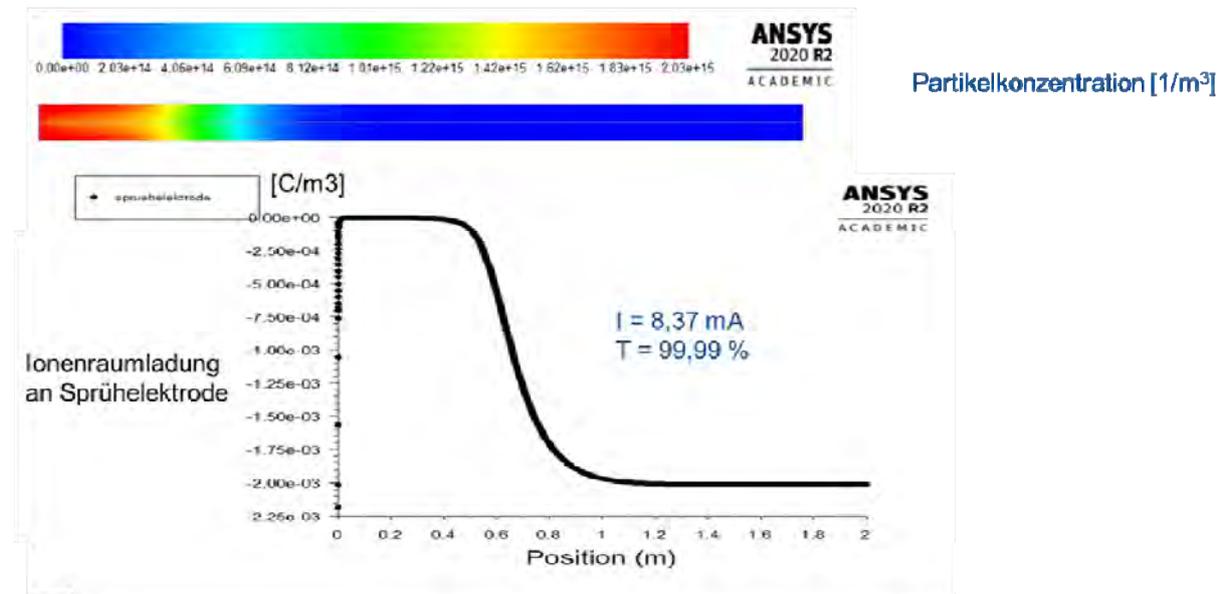


Abbildung 4.14: $N = 2 \times 10^{15} \text{ 1/m}^3$ / turbulent ($d_p = 50 \text{ nm}$, $U_a = 37 \text{ kV}$)

Wird der Partikeldurchmesser auf $d_p = 50 \text{ nm}$ verringert, so zeigt sich, dass die verringerte Raumladung eine weitere Erhöhung der Partikelkonzentration bei gleichzeitiger hervorragender Abscheidung zulässt.

Aus diesen Vorbetrachtungen kann für den problemlosen Betrieb des EF folgendes abgeleitet werden (Randbedingungen: $T = 200 \text{ °C}$ / $v = 2 \text{ m/s}$ / $\mu_{ion} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$):

$d_p = 100 \text{ nm}$:

- $N_{ges} \leq 10^{14} \text{ 1/m}^3 \rightarrow$ Betriebsspannung $U \leq 30 \text{ kV}$
- $N_{ges} > 10^{14} \text{ 1/m}^3 \rightarrow$ Betriebsspannung $U > 30 \text{ kV}$

$d_p < 100 \text{ nm} \rightarrow$ niedrigere Betriebsspannung oder höhere Konzentration möglich

In den später durchgeführten experimentellen Arbeiten zeigte sich, dass die Prozessrandbedingungen in der Praxis deutlich von den Auslegungsvorgaben abweichen und speziell die Ionenmobilität an die tatsächlichen Bedingungen angepasst werden muss, jedoch die anhand der hier durchgeführten Berechnungen getroffenen Aussagen trotzdem ihre Gültigkeit behalten.

4.3 Strom-Spannungskennlinien ohne Partikelsynthese

Vergleich Experiment und Simulation (Einsatzspannung nach Peek):

Die Strom-Spannungskennlinie eines Elektrofilters hängt neben der Bauart vor allem von der Betriebstemperatur, dem Druck und der relativen Feuchte ab. Die Einsatzfeldstärke wird üblicherweise mit Hilfe der Peek-Gl. berechnet. Neben der Einsatzfeldstärke gilt vor allem der Ionenmobilität das Hauptaugenmerk.

Ionenmobilitäten werden in der Regel empirisch ermittelt. Es ist bislang nicht gelungen eine allgemein gültige Formel zur Berechnung zu entwickeln. Der gebräuchlichste in der Literatur angegebene Wert für Luft unter atmosphärischen Bedingungen und bei mittlerer Feuchte ist $2,04 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$ [38; 43].

Ein erster Vergleich von Experiment und Simulation ergab eine gute Übereinstimmung der Werte für eine Ionenmobilität von $2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$.

Abbildung zeigt die ermittelten Strom-Spannungskennlinien.

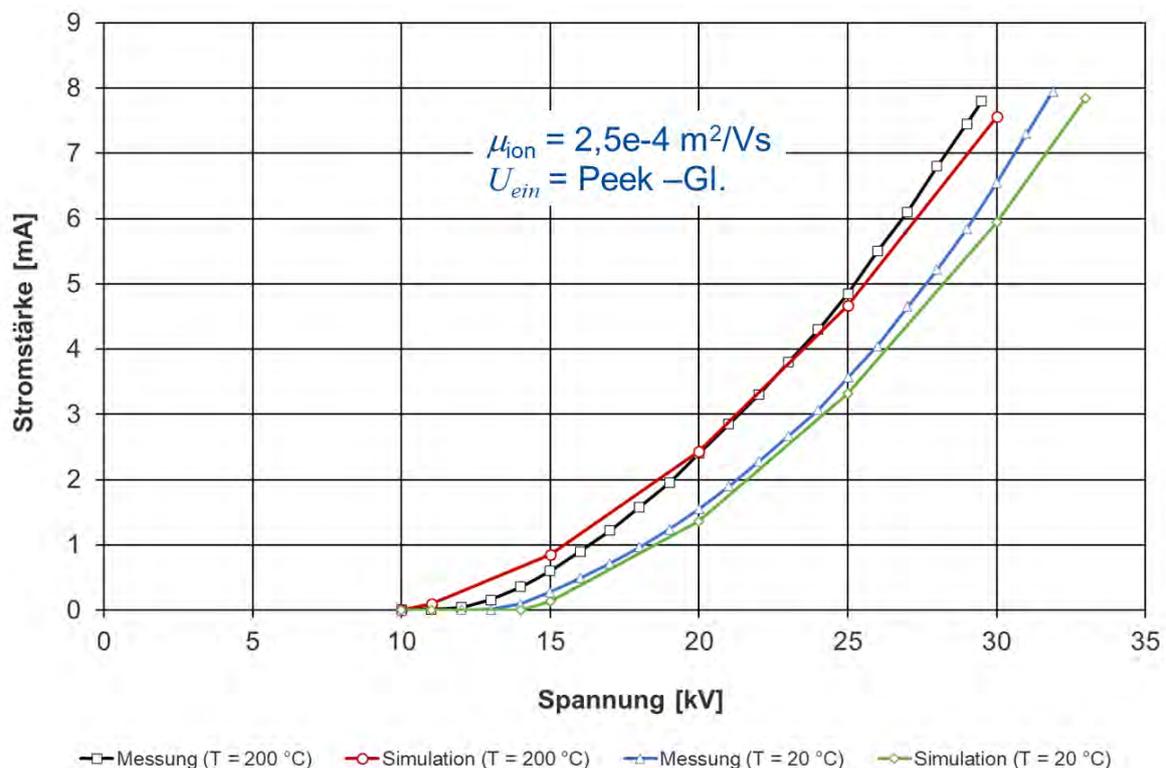


Abbildung 4.15: Erster Vergleich Strom-Spannungskennlinien (Experiment und Simulation)

Hier wurde die Einsatzfeldstärke mit der Peek-Gl. berechnet. Bei Raumtemperatur war das EF offen und nicht durchströmt. Deutlich erkennbar ist, dass die Übereinstimmung von Simulation und Experiment bereits ohne Feinabstimmung relativ gut ist. Allerdings scheint das Zündverhalten des Filters nicht optimal von der Peek-Gl. wiedergegeben. Während die Übereinstimmung bei Raumtemperatur gut ist, wird der Zündpunkt bei 200 °C bei zu niedriger Spannung berechnet.

Anpassung der Stromspannungskennlinien:

Im weiteren Projektverlauf wurden an verschiedenen Tagen Strom-Spannungskennlinien unter verschiedenen Randbedingungen gemessen. Das Filter wurde kalt sowohl offen als auch mit Druckluft betrieben. Um die Temperatur zu erhöhen, wurde sowohl eine Methanflamme als auch eine Kombination aus Methan und Isopropanol verwendet. Partikel wurden bei diesen Versuchen nicht synthetisiert.

Abbildung zeigt die gemessenen Strom-Spannungskennlinien ohne Verbrennung und entsprechend angepasste Simulationen.

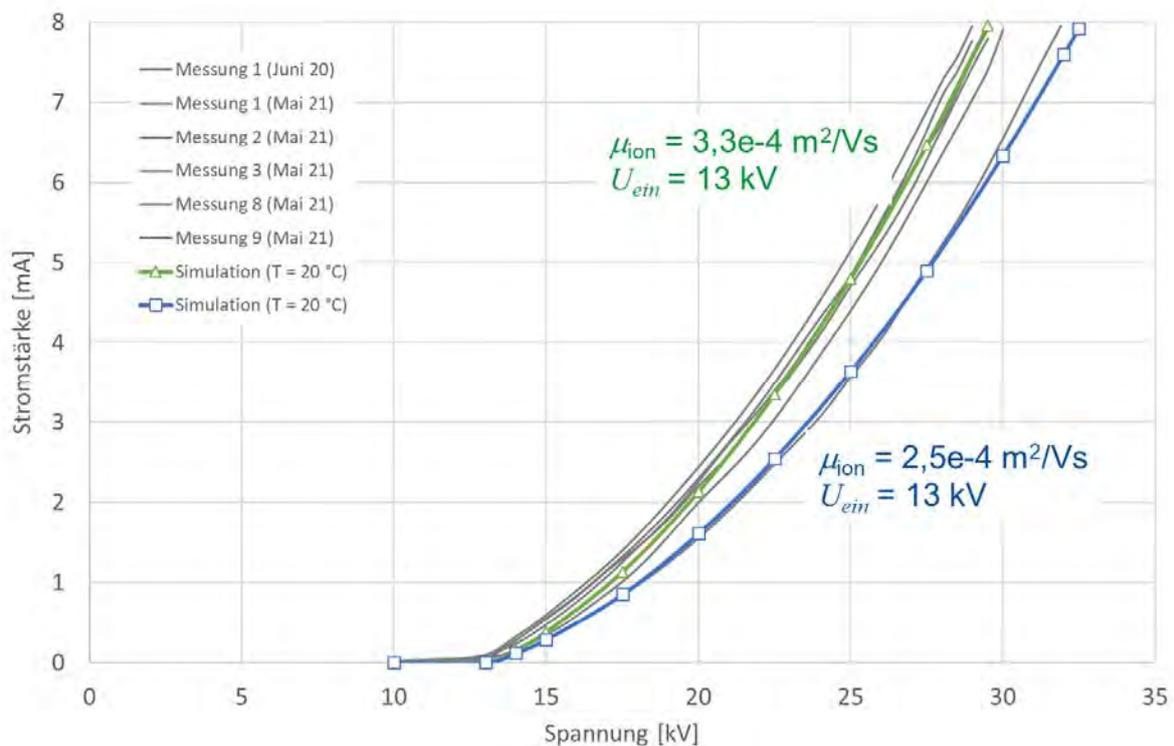


Abbildung 4.16: Strom-Spannungskennlinien; kalt; Anpassung der Simulation

Das Diagramm zeigt deutlich, dass alle Messungen bis auf die erste Messung, die im noch nicht fertig installierten Zustand des EF durchgeführt wurde (Messung 1; Juni 20), in einem engen Schwankungsbereich liegen. Diese Messungen besitzen einen deutlich höheren Stromfluss als die erste durchgeführte Messung.

Die erste Messung wurde vor der gaseitigen Inbetriebnahme des Filters durchgeführt. Folglich war das Filter mit Umgebungsluft gefüllt. Die Randbedingungen wurden bei dieser Messung nicht gemessen.

Die späteren Messungen wurden bei unterschiedlichen Randbedingungen und damit auch bei unterschiedlichen relativen Feuchten durchgeführt. Die relative Feuchte innerhalb des Elektrofilters konnte dabei nicht gemessen werden.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die relative Feuchte innerhalb der Anlage bei den später durchgeführten Messungen aufgrund der Verwendung von technischen Gasen

und trockener Druckluft deutlich niedriger als bei der ersten atmosphärischen Messung war, so dass der Verlauf der Stromspannungskennlinie plausibel erscheint.

Analog dazu ist ebenfalls plausibel, dass, zur Anpassung der Simulation bei den späteren Messungen, ein deutlich höhere Ionenmobilität eingestellt werden musste. Als Faustformel gilt, dass eine Erhöhung der relativen Feuchte um 20 % zu einer Halbierung der Ionenmobilität führt, eine Verringerung entsprechend zu einer Verdopplung [43].

Dies macht deutlich, wie sensitiv das System auf Schwankungen der relativen Feuchte reagiert. Im Prinzip muss die Strom-Spannungskennlinie für jedes Experiment angepasst werden. Zusätzlich wurde bei der Anpassung der Simulationen die Einsatzfeldstärke hier nicht mit der Peek-Gleichung berechnet, sondern manuell eingestellt, so dass sich die gemessenen Kurven in sehr guter Näherung anpassen lassen.

Abbildung zeigt die Strom-Spannungskennlinien für die verschiedenen Versuche mit erhöhter Temperatur.

Auch hier konnte durch eine Anpassung der Ionenmobilität und der Einsatzfeldstärke eine sehr gute Abbildung der gemessenen Kennlinien durch die Simulation erfolgen.

Es fällt dabei auf, dass die gemessenen Kennlinien eine geringere Schwankungsbreite aufweisen als die bei Umgebungstemperatur gemessenen Kurven. Dies ist ein klares Indiz dafür, dass bei Zuschaltung der Verbrennung der fließende Strom hauptsächlich durch die Prozessparameter bestimmt wird und nicht durch die Feuchte der Druckluft oder Umgebungsluft.

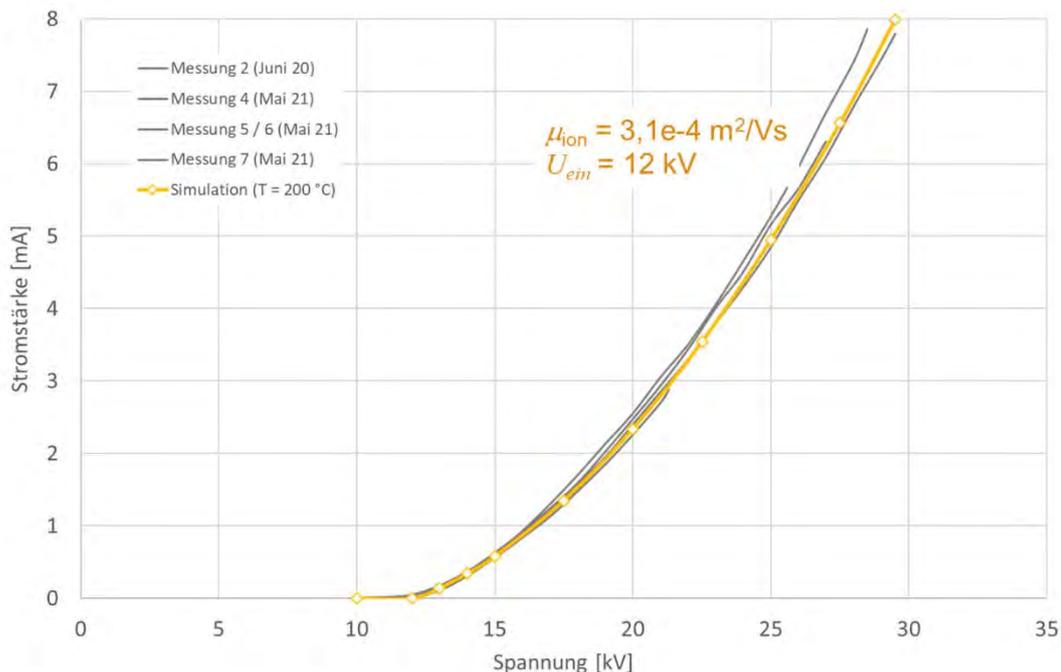


Abbildung 4.17: Strom-Spannungskennlinien; warm; Anpassung der Simulation

Um die ermittelten Ionenmobilitäten besser einordnen zu können, wurde in *Abbildung* eine Abschätzung der Ionenmobilität anhand von Temperatur und relativer Feuchte durchgeführt.

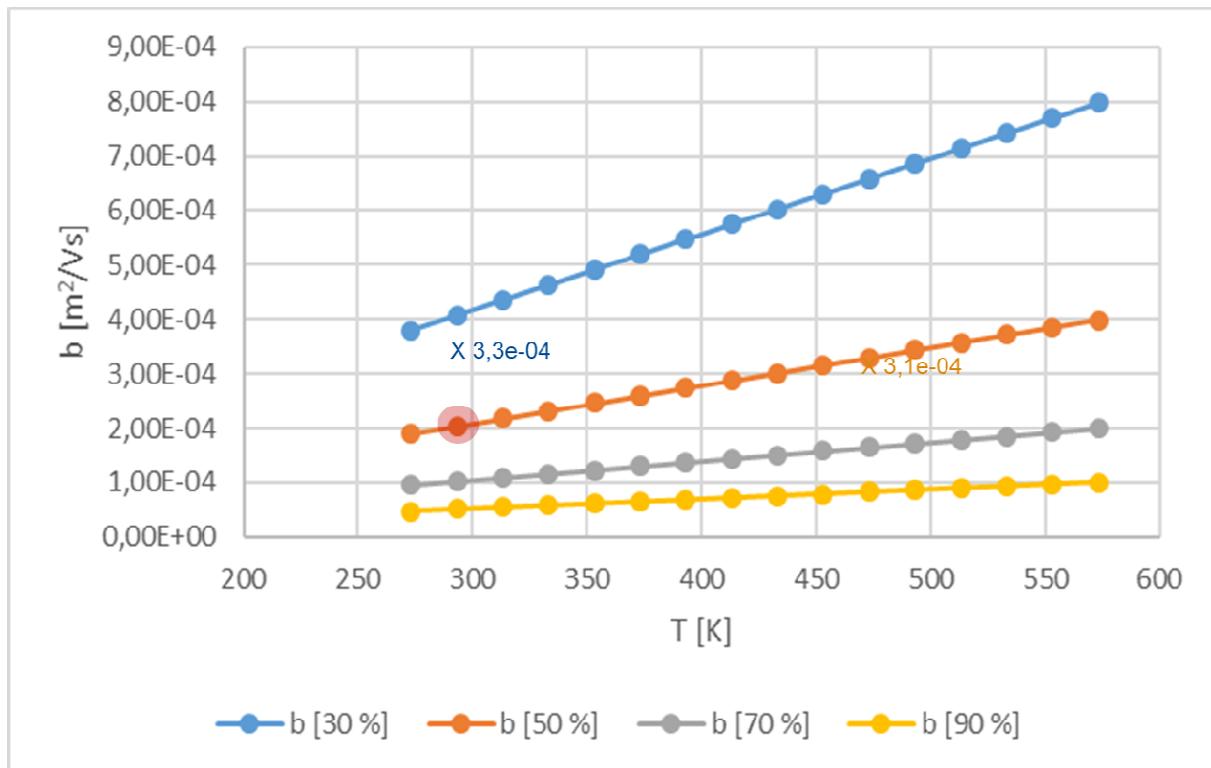


Abbildung 4.18: Abschätzung der Ionenmobilität

Hierbei wurde als Basis der aus der Literatur bekannte Wert von $2,04 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$ gewählt (rot markiert). Dieser Wert gilt für eine Temperatur von 293 K und eine relative Feuchte von 50% .

Wendet man nun für die Temperaturanpassung die ideale Gasgleichung an und für die Feuchteanpassung die oben bereits genannte Faustformel, so erhält man das entsprechende Diagramm.

Wenn man die für die Anpassung verwendeten Ionenmobilitäten im kalten und warmen Zustand in das Diagramm einträgt, so wird deutlich, dass das kalte Prozessgas bestehend aus Druckluft und Sauerstoff eine geringere Feuchte haben muss, als das heiße Verbrennungsabgas. Dies ist nachvollziehbar, da bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe Wasserdampf freigesetzt wird.

Sowohl die aus den Messungen angepassten Ionenmobilitäten als auch die im Diagramm dargestellte theoretische Schwankungsbreite korrespondieren gut mit aus der Literatur verfügbaren Daten [43].

4.3 Strom-Spannungskennlinien mit Partikelsynthese

Bei Zuschaltung der Partikelsynthese ist die ermittelte Strom-Spannungskennlinie, wie bereits bei den Simulationen zur Abschätzung des Betriebszustands gezeigt, stark abhängig vom erzeugten Aerosol. Je größer die partikelgebundene Raumladung im EF, umso niedriger wird die Stromaufnahme.

Im Folgenden werden experimentell ermittelte Daten während einer Partikelsynthese mit Simulationsdaten verglichen.

Abbildung zeigt gemessene und simulierte Strom-Spannungskennlinien.

Die Einsatzspannung und die Ionenmobilität wurden den experimentellen Randbedingungen nochmals angepasst, um eine optimale Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erreichen.

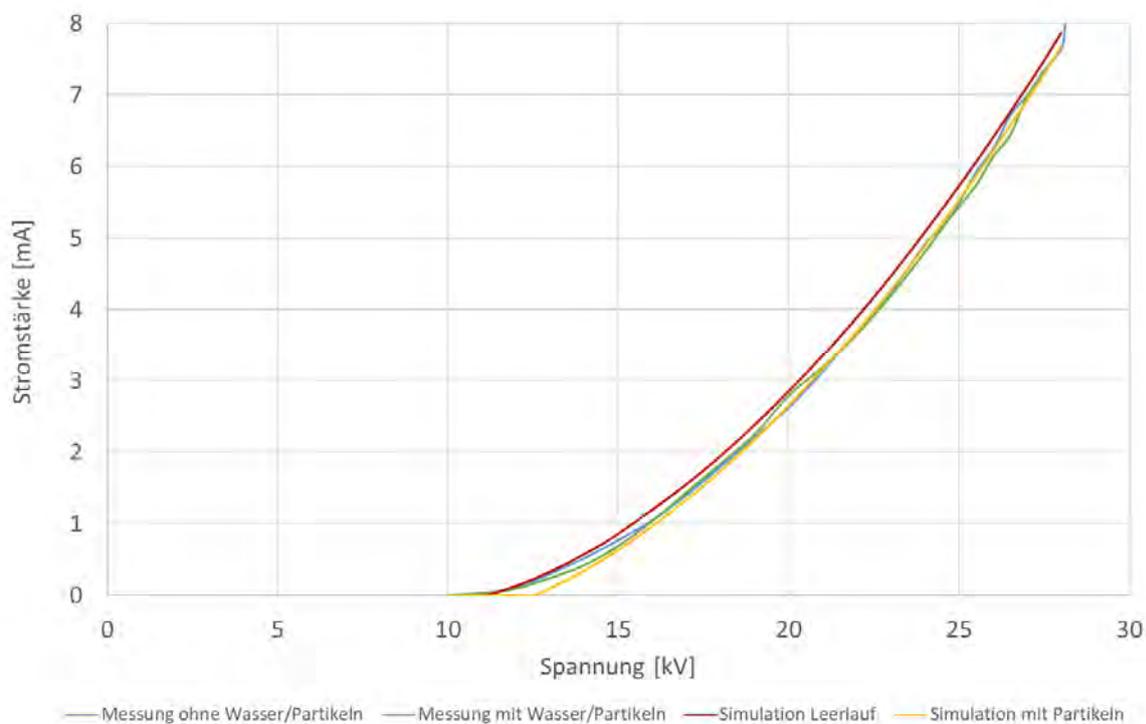


Abbildung 4.19: Experimentell und numerisch ermittelte Strom-Spannungskennlinien bei einer Partikelsynthese ($E_{ein} = 11 \text{ kV}$; $b_{ion} = 3,3e-4 \text{ m}^2/\text{Vs}$)

Die Übereinstimmung der experimentellen und numerischen Ergebnisse ist durch die Anpassung der Modellparameter sehr gut, so dass eine gute Vergleichbarkeit auch für die Partikelabscheidung gegeben sein sollte.

Darüber hinaus fällt bei dieser Synthese der Unterschied zwischen partikelfreiem Betrieb und dem Zustand bei der Synthese gering aus. Das bedeutet, dass das EF mit der synthetisierten Partikelfracht ohne Probleme betrieben werden kann. Ein gequenchter Zustand wird hier nicht erreicht, so dass sehr hohe Abscheideraten zu erwarten sind.

4.4 Nanopartikelsynthese und Partikelabscheidung

Die Messung der Partikelkonzentrationen erfolgte mit einem FMPS Spektrometer (Model 3091, TSI Inc.). Hiermit werden submikrone Aerosolpartikel im Größenbereich von 5,6 nm bis 560 nm mit einer Auflösung von 16 Kanälen pro Größendekade vermessen. Das FMPS beruht auf der elektrischen Mobilitätsanalyse luftgetragener Partikel. Hierzu werden die Partikel in einem koaxialen Zylinderkondensator klassiert. Die zeitliche Auflösung beträgt dabei eine Sekunde. Diese hohe zeitliche Auflösung wird dadurch erreicht, dass die zuvor aufgeladenen Partikel im Aerosolklassierer mit fest eingestellter Spannung aufgrund ihrer elektrischen Mobilität abgelenkt werden und auf die, um den Klassierer angeordneten Elektrometer auftreffen. Der Ort des Aufpralls ist ein Maß für die elektrische Mobilität (und damit die Größe) der Partikel und der mit den Elektrometern gemessene Strom für die Partikelkonzentration. Somit werden die Größenfraktionen des Aerosols parallel vermessen. Im FMPS sind 22 Elektrometer angeordnet.

Wenn die Partikel auf die Elektrometer treffen, fließt deren Ladung ab und der generierte Strom wird anschließend verstärkt, digitalisiert und durch einen Mikrocontroller ausgelesen. Über einen Berechnungsalgorithmus wird von der Software als Ergebnis jede Sekunde eine Partikelgrößenverteilung ausgegeben.

Zum Schutz des FMPS und zur Verhinderung von Kondensation erfolgte die Probenahme für die Partikelmessung über zwei kaskadierte Verdünnungssysteme des Typs VKL 10E (Palas GmbH, Karlsruhe). Über ein Ejektordüsensystem wird ein definierter Aerosolprobenstrom angesaugt und im Verhältnis 1:10 verdünnt und in einer Mischkammer homogen durchmischt. Bei Kaskadierung zweier Verdünnungsstufen ergibt sich ein Mischungsverhältnis von 1:100.

Experimentelle Daten:

Abbildung zeigt die gemessene Partikelgrößenverteilung am Einlass des EF, eine Log-Normalverteilung, die diese gemessene Verteilung annähert sowie die kumulative Massenverteilung der Log-Normalverteilung.

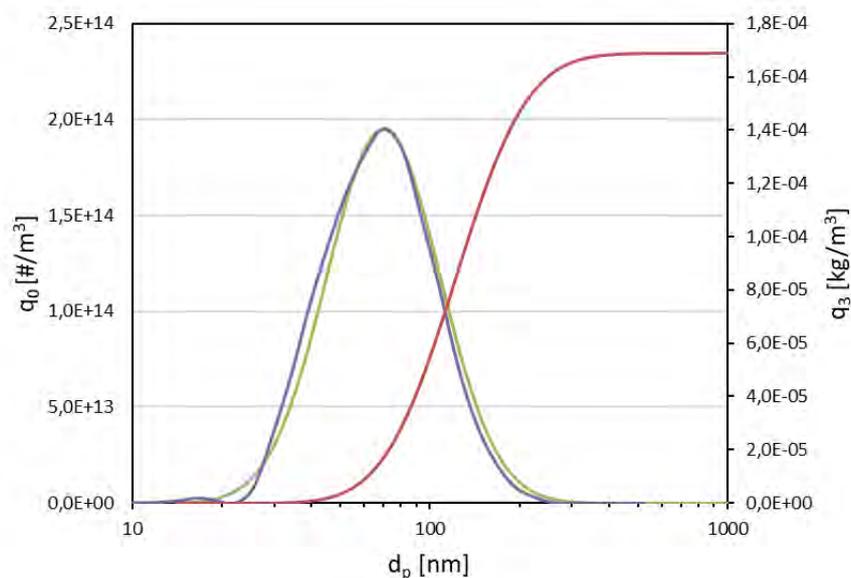


Abbildung 4.20: Partikelverteilung am Einlass des EF (gemessen, log-normal Fit und kumulative Masse)

Es ist deutlich erkennbar, dass die gemessene Partikelgrößenverteilung sehr gut mit einer Log-Normalverteilung angenähert werden kann. Das Aerosol hat folgende Parameter, die für die Simulation als Randbedingungen genutzt werden.

Modellaerosol für Simulationsrechnungen:

Synthese: $N = 9,3E13 \text{ 1/m}^3 \rightarrow 169 \text{ mg/m}^3$ (bei FMPS Temperatur von 22 °C)

$N = 6,19E13 \text{ 1/m}^3 \rightarrow 112 \text{ mg/m}^3$ (bei EF Eingangstemp. von 170 °C)

$d_{gn} = 70 \text{ nm}$

$\sigma = 1,55$

Entsprechend wurden die Partikelgrößenverteilung des spannungsfreien EF am Auslass ermittelt. Abbildung .21 zeigt die gemessene Partikelgrößenverteilung am Auslass des EF, eine Log-Normalverteilung, die diese gemessene Verteilung annähert sowie die kumulative Massenverteilung der Log-Normalverteilung.

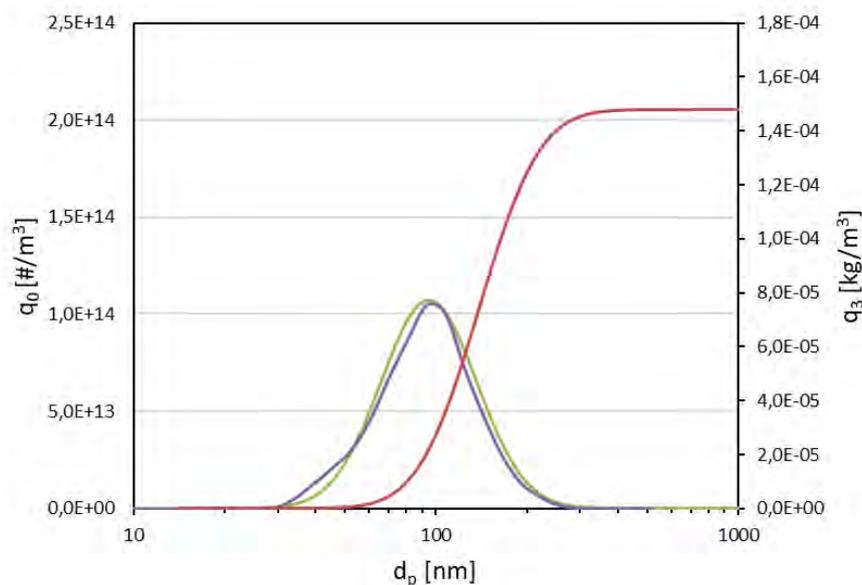


Abbildung 4.21: Partikelverteilung am Auslass des spannungsfreien EF (gemessen, log-normal Fit und kumulative Masse)

Auch am Auslass kann die Partikelverteilung sehr gut mit einer Log- Normalverteilung angenähert werden. Das Aerosol besitzt folgende Parameter.

Auslass ($U = 0 \text{ kV}$): $N = 4,25E13 \text{ 1/m}^3$

$\rightarrow 148 \text{ mg/m}^3$ (bei FMPS Temperatur von 22 °C)

$d_{gn} = 95 \text{ nm}$

$$\sigma = 1,44$$

Die Verweilzeit im EF beträgt ca. 2 s. Die gemessene Partikelverteilung am Auslass zeigt eine Reduzierung der Anzahl, eine Vergrößerung des Medians von 70 nm auf 95 nm und eine Reduzierung der Standardabweichung von 1,55 auf 1,44. Dies weist auf eine deutliche Agglomeration der Partikel während der Durchströmung hin. Vergleicht man die kumulative Masse beider Aerosole, so ergibt sich ein Masseverlust am Auslass von 12,5 %.

Abbildung zeigt die gemessenen Größenverteilungen bei unterschiedlichen Betriebsspannungen am Auslass des EF.

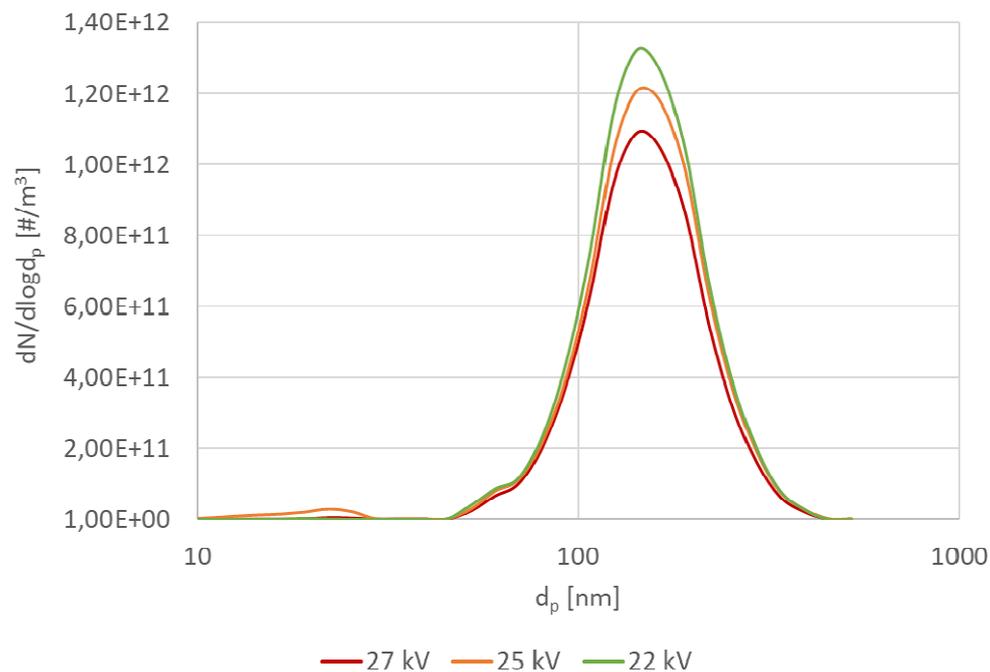


Abbildung 4.22: Gemessene Größenverteilungen bei unterschiedlichen Betriebsspannungen am Auslass des EF

Hier fällt die deutliche Vergrößerung des Medians durch die Abscheidung im EF auf. Dies ist charakteristisch für die Elektroabscheidung im gemessenen Partikelgrößenbereich, da kleine Partikel durch den Cunningham Slip eine überproportional sinkende Widerstandskraft erfahren.

Die erreichte maximale Partikelabscheidung liegt bei 99,6 %, was einen ausgezeichneten Wert darstellt. Im untersuchten Spannungsbereich (22 – 27 kV) variiert die Abscheidung nur geringfügig. Die Abscheidung liegt bei 22 kV immer noch bei 99,5 %, die geringfügige Änderung lässt sich anhand der Partikelgrößenverteilungen nachvollziehen.

Die erreichte maximale Partikelabscheidung bei einer Partikelgröße von 70 nm liegt bei etwa 99,95 %.

Simulationsrechnungen:

Zur Durchführung der Simulationsrechnungen wurden folgende Randbedingungen verwendet:

$$v_{ein} = 1 \text{ m/s} / 2 \text{ m/s}; T_{ein} = 170 \text{ °C}; T_{Wand} = 20 \text{ °C}$$

$$N = 1,238E14 \text{ 1/m}^3 / 6,19E13 \text{ 1/m}^3 / 1,5E13 \text{ 1/m}^3$$

$$d_{gn} = 70 \text{ nm} / 150 \text{ nm}.$$

Damit ergibt sich eine mittlere Austrittstemperatur von 61,6 °C. Die Temperatur liegt damit signifikant über der experimentell gemessenen Austrittstemperatur von 50 °C.

Die Ursache hierfür könnte in der Lage der Messstellen am EF liegen, die nicht identisch mit dem Einlass und Auslass der Simulationsdomäne sind. Daher könnte die Temperatur im Innern des Abscheiders einlassseitig niedriger liegen als an der Messstelle und am Auslass höher als an der Messstelle, was die Abweichungen nachvollziehbar macht. Es ist jedoch nicht zu erwarten, dass der Temperaturunterschied zu stark abweichenden Betriebszuständen im EF führt.

Abbildung zeigt die am Sprühdraht im Zentrum des EF durch die Coronaentladung entstehende Ionenraumladung bei verschiedenen Betriebsspannungen.

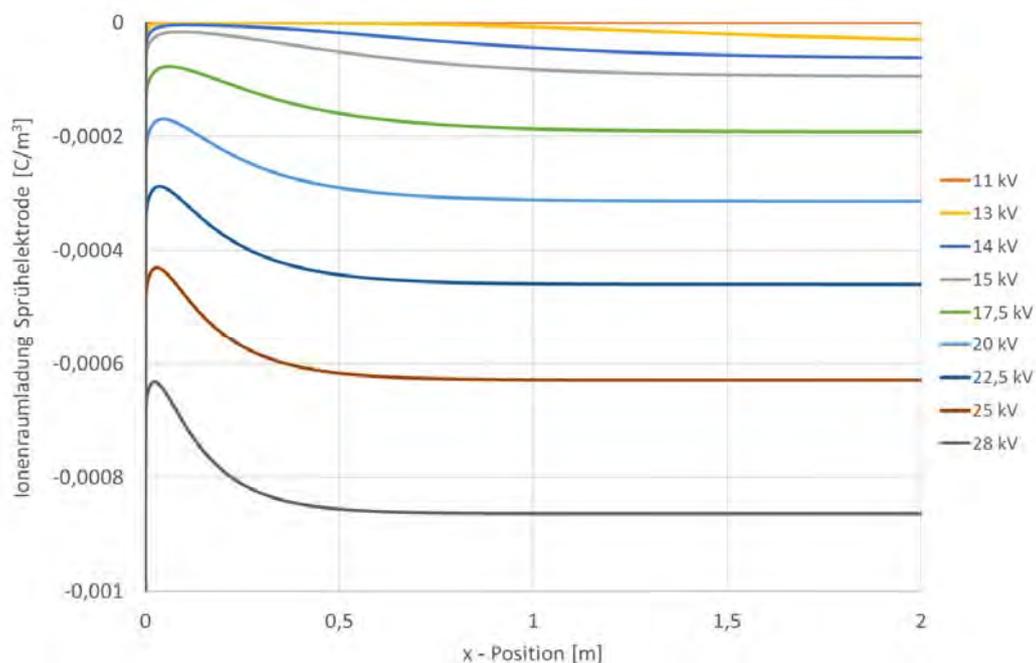


Abbildung 4.23: Ionenraumladung am Sprühdraht bei variierender Spannung

Deutlich erkennbar ist hier das stetige Wachstum der negativen Raumladung mit Erhöhung der Spannung. Generell zeigt sich am Einlass eine hohe Ionenraumladung, die dann aufgrund der Aufladung der Partikel leicht gequencht wird und abhängig von der Betriebsspannung unterschiedlich schnell wieder zunimmt. Hohe Spannungen führen dabei zu einem schnelleren Wiederanstieg der Raumladung.

Abbildung und *Abbildung* zeigen die ermittelte Partikelabscheidung für eine Partikelgröße von 70 nm und 150 nm.

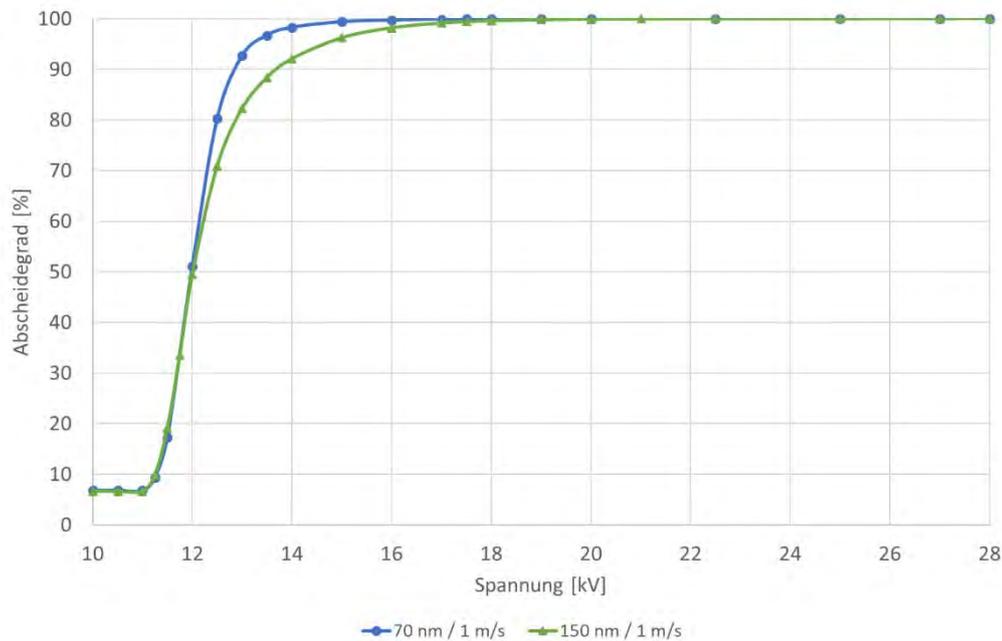


Abbildung 4.24: Filtereffizienz ($N = 6,19E13 \text{ 1/m}^3 / 1,5E13 \text{ 1/m}^3$; $d_{gn} = 70 \text{ nm} / 150 \text{ nm}$)

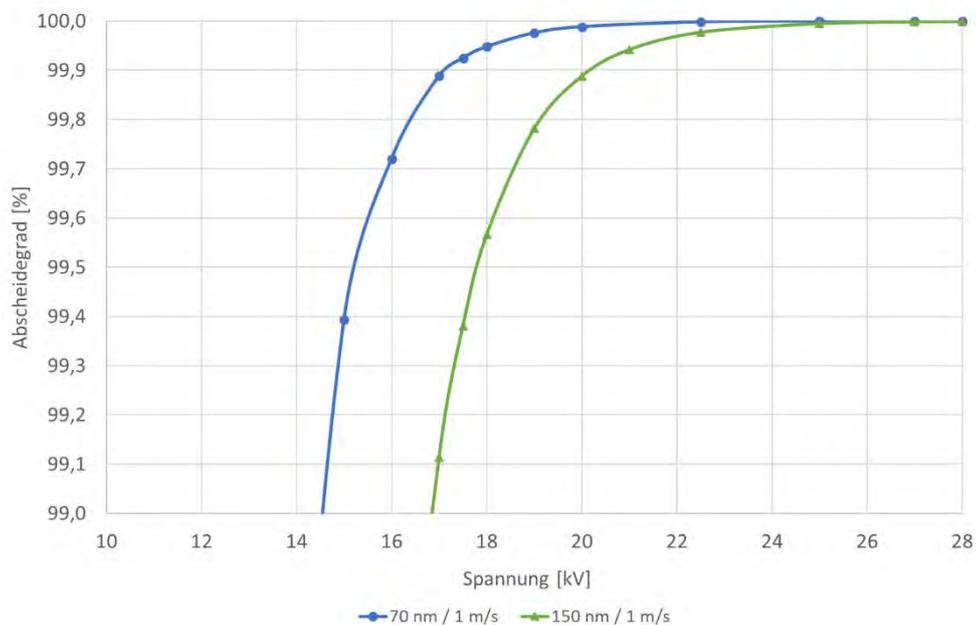


Abbildung 4.25: Filtereffizienz skaliert ($N = 6,19E13 \text{ 1/m}^3 / 1,5E13 \text{ 1/m}^3$; $d_{gn} = 70 \text{ nm} / 150 \text{ nm}$)

Die beiden vorangegangenen Abbildungen zeigen deutlich, dass bereits ab Zündung der Corona oberhalb einer Spannung von 11 kV, bei sehr kleinen Stromstärken, eine signifikante Partikelabscheidung erfolgt. Die Abscheidkurve besitzt die größte Steigung zwischen 11 und 16 kV. Um jedoch Abscheidegrade oberhalb von 99 % zu erreichen, sind überproportional hohe Ionenkonzentrationen erforderlich.

Bei der Simulation der unterschiedlichen Partikelgrößen (70 nm und 150 nm), wurde die Stromaufnahme des EF so eingestellt, dass bei beiden Partikelgrößen die gleiche Strom-Spannungskennlinie entsteht. Dies wurde erreicht, indem bei den größeren Partikeln die Partikelkonzentration abgesenkt wurde. Damit ist der elektrische Betriebszustand bei beiden monodispersen Betrachtungen vergleichbar.

Die beiden untersuchten Partikelgrößen weisen oberhalb eines Abscheidegrads von 50 % deutlich unterschiedliches Verhalten auf. Hier zeigt sich das auch in den Experimenten beobachtete Verhalten. Die kleineren Partikel werden deutlich besser abgeschieden. Wird *Abbildung* von 99 bis 100 % Abscheidegrad skaliert, dann lässt sich sehr gut erkennen, dass bei einer Partikelgröße von 150 nm zwischen 20 und 28 kV Betriebsspannung eine Verbesserung von etwa 99,9 auf 100 % im Abscheidegrad besteht. Im Experiment liegt eine Verbesserung von 99,5 auf 99,6 % vor.

Im spannungsfreien Abscheider zeigen die Simulationen einen Abscheidegrad von ca. 7 %. Im Experiment wurde eine Massenabscheidung für den gesamten Versuchsaufbau von ca. 12,5 % ermittelt. Da die Simulationsdomäne nur den Strom führenden Teil des EF abbildet scheint diese geringe Abweichung schlüssig, da im Experiment auch thermophoretische Verluste in den Leitungswegen zum Elektrofilter und Partikelverluste bei der Probenahme hinzukommen.

Insgesamt scheint das Verhalten der Experimente bestätigt, jedoch weisen die Simulationen mit Abscheidespannung eine geringfügig bessere Abscheidung als die Experimente auf.

Abbildung zeigt Abscheidetkurven für unterschiedliche Partikelkonzentrationen bei einem Partikeldurchmesser von 70 nm.

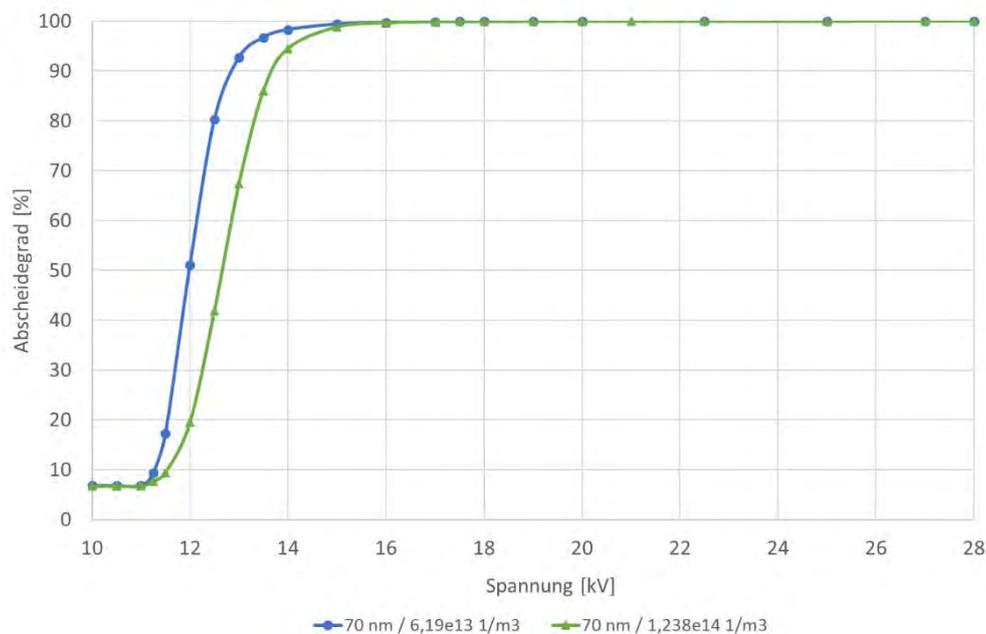


Abbildung 4.26: Filtereffizienz ($N = 6,19E13 \text{ 1/m}^3 / 1,238E14 \text{ 1/m}^3$; $d_{gn} = 70 \text{ nm}$)

Abbildung zeigt Abscheidekurven für unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten bei einem Partikeldurchmesser von 70 nm.

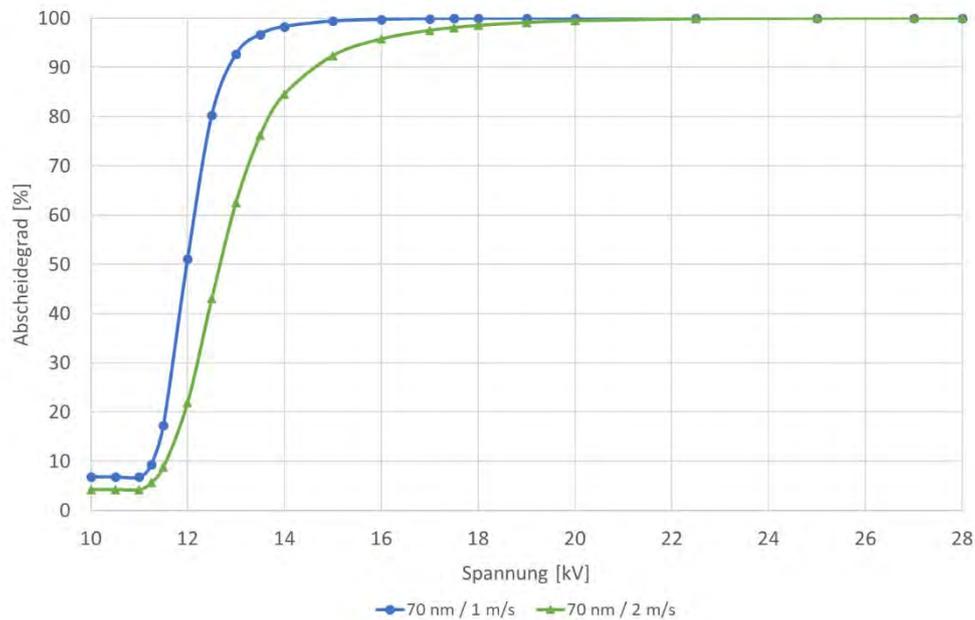


Abbildung 4.27: Filtereffizienz ($v = 1 / 2 \text{ m/s}$; $N = 6,19E13 \text{ 1/m}^3$; $d_{gn} = 70 \text{ nm}$)

Sowohl die Verdopplung der Partikelkonzentration als auch die Verdopplung der Strömungsgeschwindigkeit führen zu einer Verschiebung und Abflachung der Abscheidekurve. Im Bereich der Maximalspannung sind die erreichbaren Abscheidegrade jedoch vergleichbar mit den experimentellen Randbedingungen.

Die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit besitzt im untersuchten Rahmen einen stärkeren Einfluss auf die Abscheidung als die Erhöhung der Partikelkonzentration.

Bewertung der Ergebnisse:

Abscheideeffizienz:

Obwohl die ermittelten Unterschiede zwischen Experiment und Simulation in Bezug auf die Abscheideeffizienz gering sind, soll hier eine kurze Bewertung erfolgen.

Zum einen ist das Simulationsmodell als achsensymmetrisches 2 D-Modell aufgebaut und damit streng symmetrisch und idealisiert. Der Wasserfilm wird nicht simuliert und der Effekt von Ionenwinden ist hier nicht berücksichtigt, da dies eine 3D-Simulation erfordern würde.

Darüber hinaus ist aus der Literatur bekannt, dass das Aufladungsmodell nach Lawless die Partikelaufladung im Kontinuumsbereich zwar präzise berechnet, im Übergangsbereich wird die Partikelaufladung jedoch bis max. 20 % überschätzt [44]. Diese Punkte könnten zu einer Überschätzung der Partikelabscheidung im Modell führen.

Zum anderen ist die Reingasmessung im Experiment aufgrund der starken Verdünnung des Abgases nahe an der messtechnischen Nachweisgrenze, so dass die Unsicherheiten bei der Messung stärker ins Gewicht fallen, was einen Vergleich der Abscheidung jenseits von 99 %-Marke erschwert.

Die erreichte Übereinstimmung der Simulationen mit dem Experiment ist vor diesem Hintergrund als sehr gut zu bewerten.

Partikelmasse:

Die Auswertung der experimentellen Daten liefert eine Partikelmasse im Synthesegas von:

Produzierte Partikelmasse: 420 mg/m^3 (22°C) → bei 170°C 279 mg/m^3

Gemessene Partikelmasse: 169 mg/m^3 (22°C) → bei 170°C 112 mg/m^3

Die Abweichung ist erheblich und bedarf einer Diskussion und Bewertung.

Es gibt verschiedene mögliche Ursachen für die deutliche Abweichung:

- Die Zähleffizienz des FMPS lässt oberhalb von ca. 200 nm nach, so dass zu wenige große und damit schwere Partikel gemessen werden.
- Partikelverluste durch Diffusion und Thermophorese auf dem Weg zum Abscheider reduzieren die von der Messtechnik detektierbare Masse.
- Eventuell führt die fraktale Dimension der Agglomerate zu einer Fehlinterpretation der Partikelgröße, da das FMPS für sphärische Partikel kalibriert ist.

Da jedoch der elektrische Betriebspunkt des EF im Experiment und der Simulation gut übereinstimmen, scheint das Modellaerosol, das aus den FMPS-Messungen generiert wurde, die experimentellen Bedingungen gut anzunähern. Die gemessene Partikelkonzentration scheint realistisch, da eine größere Partikelraumladung zu einer stärkeren Abnahme des Stromflusses gegenüber dem partikelfreien Betrieb führen und somit den elektrischen Betriebspunkt verschieben würde.

Es scheint daher wahrscheinlicher, dass die FMPS-Messung zur Messbereichsgrenze nach oben hin die Partikelanzahl unterschätzt und damit die Partikelmasse deutlich unterschätzt ohne, dass dies große Auswirkungen auf den elektrischen Betriebszustand hat.

Um dies zu verdeutlichen wurde in *Abbildung* der Median der Log-Normalverteilung von 70 nm auf 95 nm verschoben.

Dies hat zur Folge, dass die Partikelmasse von 169 mg/m^3 auf 420 mg/m^3 ansteigt und damit den berechneten Wert der Synthese erreicht.

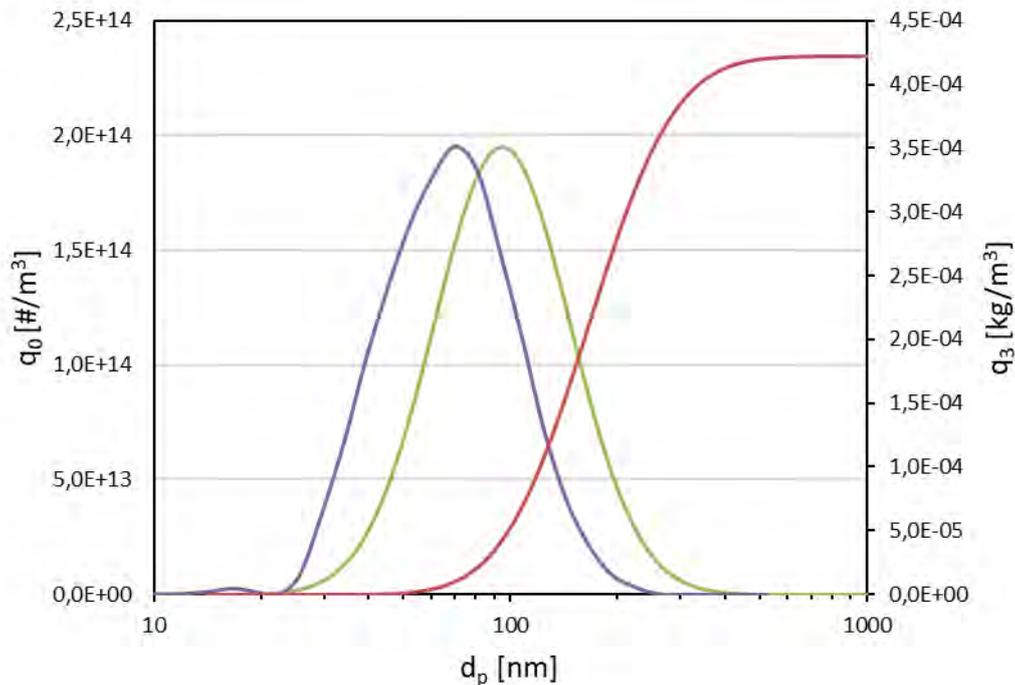


Abbildung 4.28: Änderung der Partikelmasse bei Verschiebung des Medians der Verteilung von 70 nm auf 95 nm

Diese Erklärung deutet darauf hin, dass obwohl die Diskrepanz zwischen theoretischer und gemessener Partikelmasse im Synthesegas groß ist, sie für die beschriebenen Schlussfolgerungen jedoch von untergeordneter Rolle ist, da nur große Partikel von der Messtechnik ausgeblendet wurden und damit der Betriebszustand und das Abscheideverhalten trotzdem gut beschrieben werden können.

Parameterübergabe an das Wandfilmmodell (AP5)

Im Rahmen des Vorhabens war vorgesehen, die Simulation des EF und die Simulation des Wandfilms in zwei separaten Modellen zu realisieren und die notwendigen Randbedingungen (Temperatur-, Strömungsfeld und Partikelimpuls) für die Berechnung des Phasentransfers und die Agglomeration im Wasserfilm an der Phasengrenzfläche von einem Modell in das andere zu übergeben.

Im Rahmen der Modellentwicklung für den Wasserfilm mit Hilfe von OpenFOAM®, zeigte sich, dass eine direkte Kopplung aufgrund der fehlenden Kenntnis der physikalischen Randbedingungen beim Phasentransfer vom Prozessgas in den Wasserfilm nicht zielführend ist. Daher wurde beschlossen, dass die Simulation des Phasenübergangs als Parameterstudie durchgeführt wird und die Simulation des EF die Größenordnung der relevanten Parameter liefert.

Der größte Partikelimpuls senkrecht zur Phasentransferfläche ergibt sich bei maximaler Betriebsspannung. In den experimentellen Untersuchungen wurde eine Maximalspannung von 28 kV erreicht. Daher sind im Folgenden die Prozessparameter bei dieser Betriebsspannung aufgelistet. Sie bilden die Grundlage für die Simulation des Phasenübergangs:

- $v = 1 \text{ m/s}$
- $T_{max} = 170 \text{ °C}$
- $U = 28 \text{ kV}$
- $N = 6,19 \text{ e}13 \text{ 1/m}^3$
- $d_p = 70 \text{ nm}$
- $b_{ion} = 3,3\text{e-}4 \text{ m}^2/\text{Vs}$
- $\rho_{\text{TiO}_2} = 4260 \text{ kg/m}^3$
- $\epsilon_{\text{TiO}_2} = 114$
- $C_s = 4\text{-}5 \text{ an Niederschlagelektrode}$

Darüber hinaus wurde die elektrische Feldstärke an der Phasengrenzfläche aus dem radialen Verlauf im EF ermittelt.

Abbildung zeigt den radialen Verlauf der elektrischen Feldstärke im EF. Der für die Parameterstudien verwendete Wert ist $E = 5 \text{ kV/cm}$.

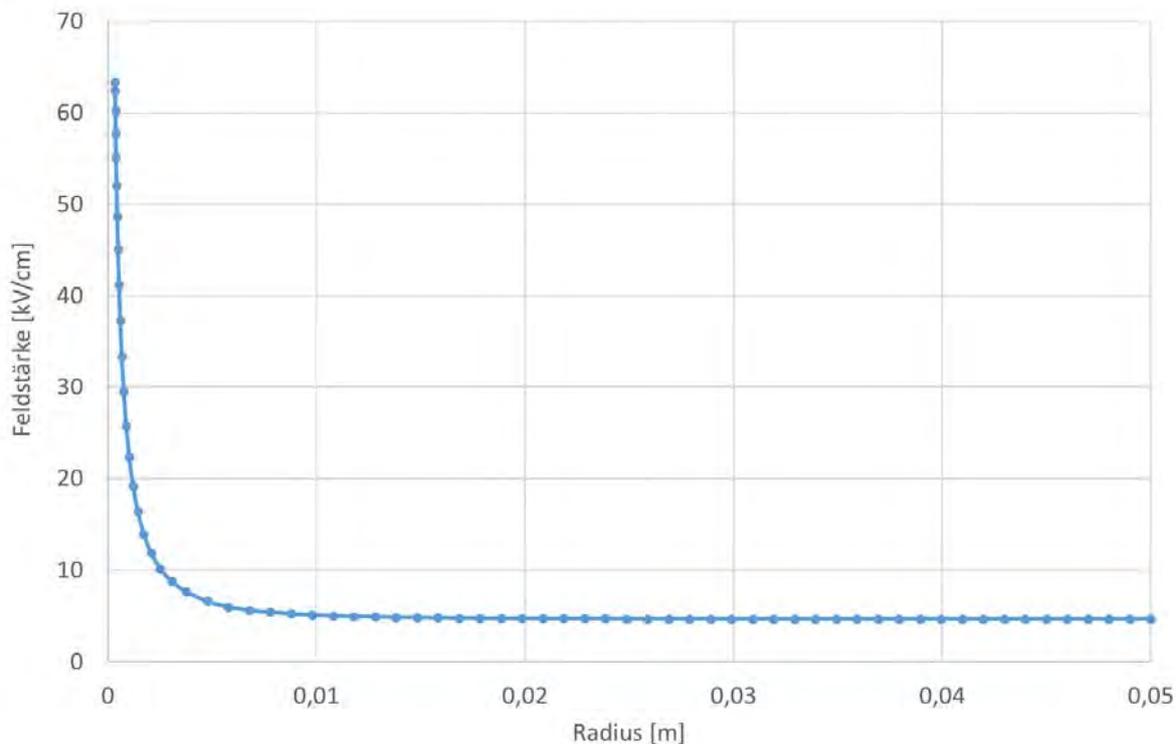


Abbildung 4.29: Verlauf der radialen Feldstärke bei einer Betriebsspannung von 28 kV

Abbildung zeigt die resultierende mittlere Partikelladung im Eingangsbereich des EF, wo die Hauptabscheidung stattfindet. Der für die Parameterstudien verwendete Wert ist $Q_p = -8,8 e$.

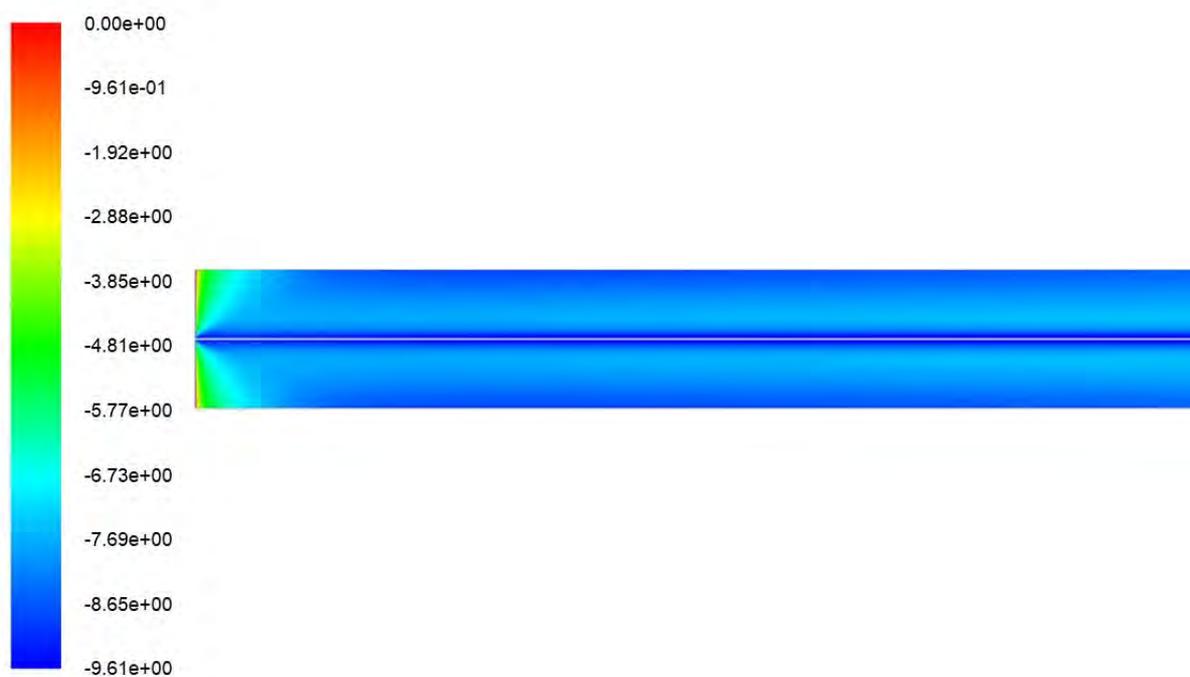


Abbildung 4.30: Partikelladung [e] ($U = 28 \text{ kV}$; $d_p = 70 \text{ nm}$)

Abbildung zeigt die Partikelgeschwindigkeit senkrecht zur Niederschlagselektrode.

Für die Parameterstudie wurde $v = 0,23$ m/s verwendet.

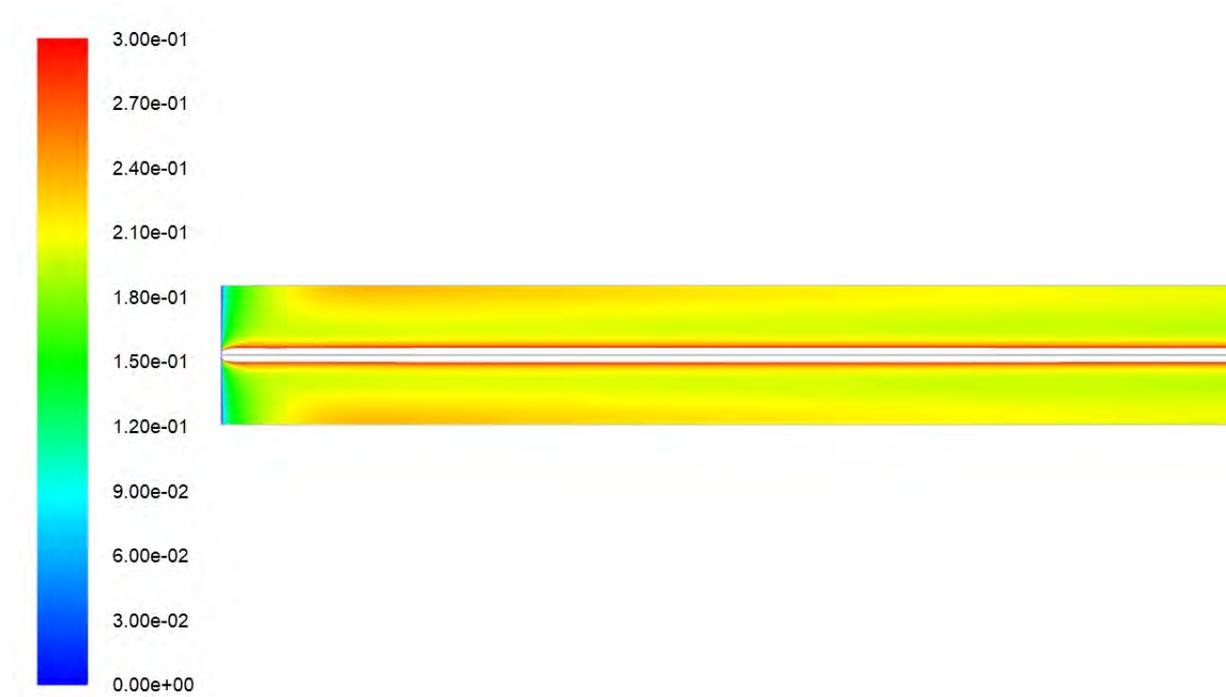


Abbildung 4.31: Partikelgeschwindigkeit senkrecht zur Niederschlagselektrode [m/s]

2.5 Arbeitspaket 5: Numerische Untersuchungen des Phasentransfers und der partikelbeladenen Waschflüssigkeit

Die gasgetragenen elektrisch geladenen Nanopartikel und ihre Abscheidung und Phasenübertragung auf/in den Wasserfilm beinhalten viele komplexe Mehrphasen-Fluid-Partikel-Wechselwirkungen (MFPI) über einen weiten Längen- und Zeitskalenbereich, wie in Abbildung 5.1 dargestellt. Der detaillierte Einblick in MFPI-Prozesse kann durch CFD-Modellierung und -Simulationen gewonnen werden, indem die Kopplung von zwei kontinuierlichen Phasen und einer dispergierten Phase berücksichtigt wird. Bei der Betrachtung der Suspension von Partikeln in Trägerflüssigkeiten (einphasige oder mehrphasige Fluide) lassen sich grundsätzlich zwei Modellierungsansätze unterscheiden. Beim so genannten Eulerschen Ansatz wird auch die partikuläre Phase als Kontinuum betrachtet und entwickelt ihre Erhaltungsgleichung auf der Basis eines Kontrollvolumens in ähnlicher Form wie die der Trägerflüssigkeitsphase aufgestellt, während beim Lagrangeschen Ansatz die Partikel als diskrete Phase behandelt werden und die Trajektorien jedes einzelnen Partikels berechnet werden. In diesem Projekt werden die Trajektorien der im vorgeschalteten Syntheseprozess erzeugten Nanopartikel (gasgetragene Partikel) betrachtet, so dass für die Partikel ein auf dem Lagrangeschen Ansatz basierendes Modell verwendet wird. Die beiden Trägerflüssigkeiten (kontinuierliche Phasen) hingegen werden mit einem Volume-of-Fluid-Modell (VoF-Modell) auf der Grundlage des Eulerschen Ansatzes implementiert, bei dem die verschiedenen Phasen durch eine Volumenkonzentration beschrieben werden.

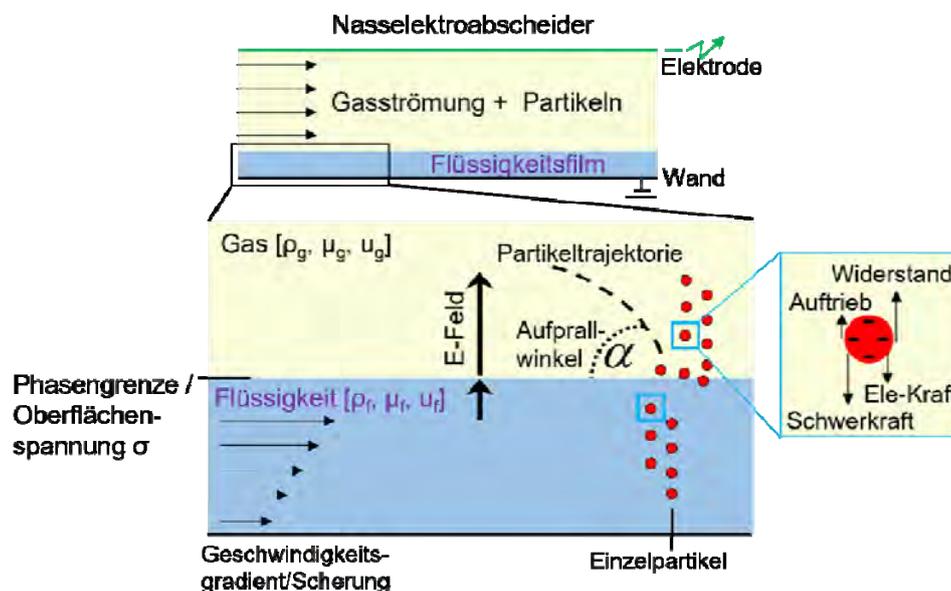


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Partikeldynamik im mehrphasigen Flüssigkeitsträger

5.1 Numerische Modellierung in OpenFOAM®

Die meisten kommerziellen CFD-Methoden haben bereits verschiedene Mehrphasenmodelle als Standard. Wie jede andere kommerzielle Software verfügt auch die Open-Source-CFD-Software OpenFOAM® über eine große Anzahl vordefinierter Standard-Solver, die für eine Vielzahl von strömungsdynamischen Anwendungen, einschließlich Mehrphasenströmungen und Partikeln, verwendet werden können. Darüber hinaus bietet OpenFOAM® aufgrund

seiner objektorientierten C++-Struktur eine große Flexibilität, um jedes bestehende Modell gezielt für ein bestimmtes Problem zu erweitern. Daher wurde OpenFOAM® ausgewählt, um die Basis des MFPI-Modells zu implementieren. Hierzu wurde das auf dem „Volume of Fluids“ [45] basierende Modell - interFOAM genannt - mit der Particle Tracking Library gekoppelt, um die Ablagerung/Phasenübertragung von gasgetragenen Partikeln auf/in Trägerflüssigkeiten zu analysieren. Anschließend wurde das Basismodell durch die Implementierung der erforderlichen Fluid-Partikel-Wechselwirkungsmethoden weiterentwickelt. In diesem Modell löst interFOAM (VoF-Methode) sowohl die Gas- als auch die Flüssigkeitsmedien als Kontinuumsphasen (Euler-Ansatz), während die Particle Tracking Library die Trajektorien aller diskreten Partikel (Lagrangescher Ansatz) verfolgt.

5.1.1 Volume of Fluid method / Continuum mediums (Euler approach)

In diesem Modell wird die VoF-Methode - ein Verfahren zur Modellierung der freien Oberfläche - eingesetzt, um die Grenzfläche zwischen zwei inkompressiblen, nicht mischbaren, isothermen Fluiden in einem Eulerschen Verfahren zu verfolgen und zu lokalisieren. Bei dieser Methode werden beide Fluide als ein einziges Kontinuum mit einem Satz von Gleichungen für Masse und Impuls behandelt:

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (28)$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U} \mathbf{U}) - \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{U}) - (\nabla \mathbf{U}) \cdot \nabla \alpha = -\nabla p + \nabla(\rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{x}) - \mathbf{g} \cdot \mathbf{x} \nabla \rho + \sigma \kappa \nabla \alpha + f_p \quad (29)$$

Dabei steht \mathbf{U} für das gemeinsame Geschwindigkeitsfeld beider Fluide im gesamten Strömungsgebiet, ρ für die Dichte, p für den Druck, α für den Phasenanteil, \mathbf{g} für die Schwerkraft, \mathbf{x} für den Ortsvektor, σ für die konstante Oberflächenspannung und κ für die

mittlere Krümmung der freien Oberfläche, die sich aus dem Ausdruck $\kappa = -\nabla \cdot \left(\frac{\nabla \alpha}{|\nabla \alpha|} \right)$

berechnet. f_p ist die zusätzliche Kraft, die durch die Partikel auf die Flüssigkeit ausgeübt wird.

Da beide nicht mischbaren Flüssigkeiten im gesamten Bereich als eine effektive Flüssigkeit betrachtet werden, werden die gemeinsamen Geschwindigkeiten und physikalischen Eigenschaften als gewichtete Mittelwerte auf der Grundlage des Phasenanteils wie folgt berechnet:

$$\mathbf{U} = \alpha \mathbf{U}_l + (1 - \alpha) \mathbf{U}_g \quad (30)$$

$$\rho = \rho_l \alpha + \rho_g (1 - \alpha) \quad (31)$$

$$\mu = \mu_l \alpha + \mu_g (1 - \alpha) \quad (32)$$

Der Phasenanteil, α , unterscheidet zwischen den beiden Phasen. Er beschreibt das von einer bestimmten Phase eingenommene Zellvolumen und gibt die räumliche Verteilung zweier Phasen an. Der Phasenanteil kann Werte im Bereich von $0 \leq \alpha \leq 1$ annehmen, wobei die Werte Null und Eins Regionen entsprechen, die nur eine Phase beherbergen, z. B. $\alpha = 0$ für Gas und $\alpha = 1$ für Flüssigkeit. Dieser Phasenanteil α selbst wird mit einer Transportgleichung gelöst:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{U} \alpha) + \nabla \cdot [\mathbf{U}_r \alpha (1 - \alpha)] = 0 \quad (33)$$

Dabei ist $\mathbf{U}_r = \mathbf{U}_l - \mathbf{U}_g$ der Vektor der relativen Geschwindigkeit, auch bekannt als "Kompressionsgeschwindigkeit".

Der Kompressionsterm erscheint als ein künstlicher Beitrag zur Konvektion des Phasenanteils. Er ist nur innerhalb der Grenzflächenregion aktiv und verschwindet an beiden Grenzen des Phasenanteils. Die Phasenbruchgleichung wird gleichzeitig mit der Kontinuitäts- und Impulsgleichung gelöst.

Die Gradienten des Phasenanteils in der Impulsgleichung treten nur im Bereich der Grenzfläche auf. Der vorletzte Term in der Impulsgleichung stellt die zusätzliche Druckgradientenkraft an der Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche dar, die aufgrund der Oberflächenspannung entsteht und pro Volumeneinheit mit Hilfe des "continuum surface force" (CSF) [46] Modells bewertet wird.

Neben der Geschwindigkeits-, Druck-, Dichte- und Viskositätsverteilung der Kontinuumsbereiche benötigen die diskreten geladenen Teilchen auch die Verteilung des elektrischen Feldes der Kontinuumsbereiche, um die elektrostatische Kraft zu berechnen. Da das elektrische Feld aufgrund der Dielektrizitätskonstante beider Flüssigkeiten nicht einheitlich ist, werden das elektrische Potenzial und das elektrische Feld durch die Implementierung der Poisson-Gleichung im Eulerschen Bezugsrahmen gelöst:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho_{el}}{\varepsilon} \quad \& \quad \mathbf{E} = -\nabla V \quad (34)$$

Dabei ist ρ_{el} die Raumladungsdichte, V und \mathbf{E} sind die elektrische Spannung bzw. das elektrische Feld und ε die Dielektrizitätskonstante des Mediums, die auch als gewichtete Mittelwerte auf der Grundlage des Phasenanteils berechnet wird $\varepsilon = \alpha \varepsilon_l + (1 - \alpha) \varepsilon_g$.

5.1.2 Discrete Particle Phase (Lagrangian Particle Tracking method)

In diesem Modell wird die Bewegung der diskreten Partikelphase in einem Lagrangeschen Bezugssystem mit Hilfe der Lagrangian Particle Tracking (LPT) Library/-methode (LPT) beschrieben. Die LPT-Methode verfolgt die Bewegung von Lagrangeschen Parcels im gesamten Berechnungsgebiet. Jedes Parcel repräsentiert eine bestimmte Anzahl von Partikeln mit identischen Eigenschaften, wie Durchmesser und Geschwindigkeit. Die Darstellung der Teilchen im Rechenggebiet wird als Punktmasse ohne räumliche Ausdehnung behandelt und enthält somit kein Volumen. Position und Geschwindigkeit der Partikel werden in jedem Zeitschritt aktualisiert, indem eine Reihe von gewöhnlichen Differentialgleichungen für Flugbahn und Impuls auf der Grundlage des zweiten Newtonschen Gesetzes gelöst werden:

$$\frac{d\mathbf{x}_p}{dt} = \mathbf{u}_p \quad \& \quad m_p \frac{d\mathbf{u}_p}{dt} = \mathbf{F}_p \quad \& \quad I_p \frac{d\omega_p}{dt} = \mathbf{T} \quad (35)$$

Dabei ist $m_p = \rho_p d_p^3 \pi / 6$ die Masse eines Teilchens, $I_p = 0.1 m_p d_p^2$ das Trägheitsmoment einer Kugel, \mathbf{F}_p die Summe der verschiedenen relevanten Kräfte, die auf das Teilchen wirken, ω_p die Winkelgeschwindigkeit eines Teilchens und \mathbf{T} das Drehmoment, das auf ein rotierendes Teilchen aufgrund der viskosen Wechselwirkung mit der Flüssigkeit wirkt.

In dieser Arbeit werden der Luftwiderstand, die Schwerkraft, die Auftriebskräfte, die elektrostatischen Kräfte und die Oberflächenspannung berücksichtigt. Die Kraftbilanz eines kugelförmigen Teilchens in einer viskosen Flüssigkeit wird daher wie folgt ausgedrückt:

$$\mathbf{F}_p = m_p \frac{d\mathbf{u}_p}{dt} = \mathbf{F}_D + \mathbf{F}_g + \mathbf{F}_e + \mathbf{F}_s \quad (36)$$

Die Widerstandskraft auf kugelförmige Partikel wird dann wie folgt berechnet:

$$F_D = \frac{3}{4} \frac{m_p \mu_f C_D \text{Re}(\text{Re})}{\rho_p d_p^2} (\mathbf{u}_f - \mathbf{u}_p) \quad (37)$$

Das Produkt aus Luftwiderstandsbeiwert C_D und Reynoldszahl der Partikel wird auf der Grundlage des Schiller-Neumann-Widerstandsmodells [47] als Funktion der Reynoldszahl der Partikel ermittelt

$$C_D \text{Re}(\text{Re}) = \begin{cases} 24 \times (1 + 0.15 \text{Re}_p^{0.687}) & \text{if } \text{Re}_p \leq 1000 \\ 0.44 \times \text{Re}_p & \text{if } \text{Re}_p > 1000 \end{cases} \quad (38)$$

Da die Partikelgröße mit der freien mittleren Weglänge von Luft vergleichbar ist, wird der Cunningham-Slipkorrekturfaktor C_c auch in das Widerstandsmodell implementiert, der nur aktiv ist, wenn sich die Partikel in der Gasphase befinden.

Gravitations- und Auftriebskräfte werden als eine kombinierte Kraft berechnet:

$$\mathbf{F}_g = m_p \mathbf{g} \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_p} \right) \quad (39)$$

Die elektrostatische Kraft wird berechnet als:

$$\mathbf{F}_e = ne\mathbf{E} \quad (40)$$

Dabei ist n die Gesamtzahl der Ladungen auf dem Teilchen, e die Elementarladung und \mathbf{E} das lokale elektrische Feld, das in einem Eulerschen Bezugssystem berechnet wird.

Im Experiment werden die Partikel durch die Coronaentladung aufgeladen, wenn sie das Elektrofilter passieren. In der Simulation kann die Anzahl der Ladungen auf den Partikeln mit dem Lawless-Modell [39] berechnet werden. In dieser Arbeit wird jedoch der Einfachheit halber die Gesamtzahl der Ladungen auf den Partikeln als Kombination von Diffusions- und Feldaufladungsmechanismen mit Hilfe der analytischen Formeln von Hinds [48] berechnet,

$$n = n_{diff} + n_{field} = \frac{d_p kT}{2K_E e^2} \ln \left[1 + \frac{\pi K_E d_p c_i e^2 N_i t}{2kT} \right] + \left(\frac{3\varepsilon}{\varepsilon + 2} \right) \left(\frac{Ed_p^2}{4K_E e} \right) \left(\frac{\pi K_E e Z_i N_i t}{1 + \pi K_E e Z_i N_i t} \right) \quad (41)$$

Dabei ist c_i die mittlere thermische Geschwindigkeit der Ionen, N_i die Konzentration der Ionen, K_E die Coulomb-Konstante, k Boltzmann-Konstante, d_p der Durchmesser des Teilchens, e die Elementarladung, ε die relative Dielektrizitätskonstante des Teilchens, T die Temperatur des Mediums, Z_i die Mobilität der Ionen.

Die Oberflächenspannung ist implementiert als:

$$\mathbf{F}_s = \pi d_p \sigma \quad (42)$$

Dies ist ein vereinfachender Ansatz, bei dem die Oberflächenspannung im Eulerschen Bezugssystem als Funktion der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche implementiert wird. Somit erfahren die Teilchen die Oberflächenspannungskraft nur, wenn sie sich an der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche befinden.

5.1.3 Coupling algorithm

Für die Partikeldynamiksimulationen in den mehrphasigen Trägerflüssigkeiten muss eine geeignete Kopplung von kontinuierlichen und diskreten Partikelphasen definiert werden. Im Allgemeinen gibt es drei verschiedene Arten der Kopplung: 1-, 2-, und 4-Wege-Kopplung. Die Art der Kopplung wird zunächst durch den Volumenanteil der festen Partikel bestimmt,

$$\alpha_p = \frac{V_p}{V}.$$

- Bei $\alpha_p \leq 10^{-6}$ beeinflusst die Strömung der Trägerflüssigkeiten die Flugbahnen der Partikel, aber die Partikel haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Strömung. Daher enthalten die Impulsgleichungen der kontinuierlichen Phasen keinen zusätzlichen Kraftterm für die Partikel. Dies wird als 1-Wege-Kopplung bezeichnet.
- Bei $10^{-6} \leq \alpha_p \leq 10^{-3}$ beeinflusst die Dynamik der Partikel das Strömungsfeld der Trägerflüssigkeiten. Daher berücksichtigt die Impulsgleichung für kontinuierliche Phasen die zusätzliche Rückkopplungskraft, die von den Partikeln auf die Strömung ausgeübt wird. Dies wird als 2-Wege-Kopplung bezeichnet.
- Wenn $\alpha_p > 10^{-3}$ übersteigt, treten zusätzliche Partikel-Partikel-Wechselwirkungen (z. B. Kollisionen zwischen Partikeln) auf, die im Lagrangeschen Modell berücksichtigt werden. Dies wird als 4-Wege-Kopplung bezeichnet.

In dieser Arbeit wurde die 4-Wege-Kopplung von MFPI in OpenFOAM® implementiert, aber alle Simulationen wurden unter Berücksichtigung der 2-Wege-Kopplung durchgeführt. Das Flussdiagramm des implementierten MFPI-Modells in OpenFOAM® ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Im Initialisierungsschritt werden die Geometrie, die Rand- und Anfangsbedingungen sowie die Eigenschaften des Fluids und der Partikel in den Berechnungsbereich geladen. Dann beginnt die Zeitschleife und in jedem Zeitschritt werden die Operationen im Euler'schen und anschließend im Lagrange'schen Verfahren ausgeführt:

- Im Euler'schen Verfahren wird der VoF-basierte Solver - interFOAM - unter Verwendung des „Pressure-Implicit with Splitting of Operator“ (PISO)-Algorithmus gelöst, um die Verteilungen der Phasenanteile, Geschwindigkeits-, Druck- und Dichtefelder der Trägerflüssigkeiten zu erhalten.
- Dann wird die Poisson-Gleichung im Eulerschen Modell gelöst, um das elektrische Potenzial und die Feldverteilungen zu erhalten.
- Nach der Lösung der VoF- und Poisson-Gleichungen werden die Verteilungen der mehrphasigen Flüssigkeitseigenschaften (z. B. Viskosität, Oberflächenspannung) unter Verwendung der zuletzt berechneten Verteilung des Phasenanteils aktualisiert.
- Anschließend werden die zuletzt berechneten Eigenschaften der Trägerflüssigkeiten an die Lagrangesche Bibliothek weitergegeben.

- Unter Verwendung der neuesten Werte der Flüssigkeitseigenschaften berechnet der Lagrangesche Code die Kräfte der Trägerflüssigkeit auf die Partikel, und auf der Grundlage dieser Kräfte werden dann auch die Positionen und Geschwindigkeiten der Partikel berechnet.
- Anschließend werden die Kollisionen zwischen den Partikeln berechnet, wenn die 4-Wege-Kopplung eingeschaltet ist. Die Kollisionsereignisse werden durch Unterteilung des Zeitschritts in mehrere kleine Zeitschritte aufgelöst.
- Am Ende berechnet der Lagrangesche Code die Kräfte der Partikel auf die Trägerflüssigkeiten, indem er die Impulsaustauschterme zwischen Partikeln und Flüssigkeiten für jedes Partikel summiert und in die Impulsgleichungen der Kontinuumsphasen einspeist (letzter Term in Gleichung-29), wenn die 2-Wege-Kopplung eingeschaltet ist.

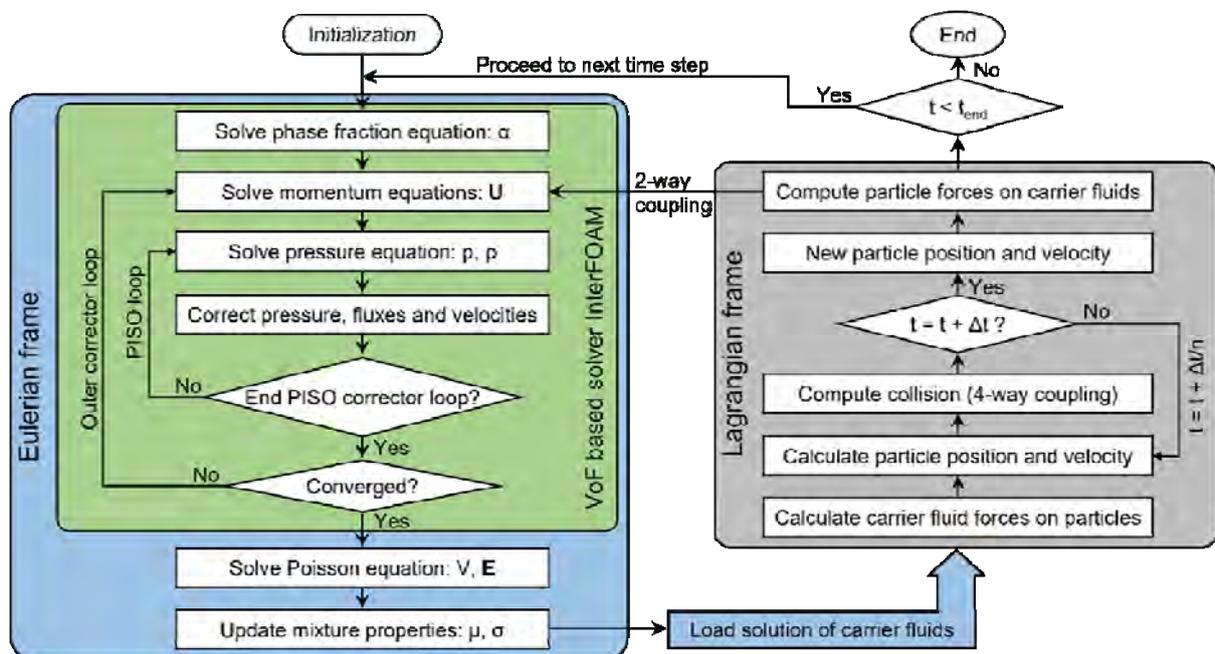


Abbildung 5.2: Flussdiagramm des Eulerian-Lagrangian-Algorithmus

3.2 Simulationsergebnisse

3.2.1 Abscheidung der geladenen Partikel auf dem Fallfilm

Um die Ablagerung von gasgetragenen Ladungsteilchen auf dem Fallfilm zu untersuchen, wird das in der Abbildung 5.3 gezeigte 2-D-Rechengebiet gewählt, in dem der Wasserfilm von oben nach unten entlang der rechten Wand fällt, während die partikelbeladene Strömung in das Gebiet von unten nach oben strömt und es an der oberen Stelle verlässt. Die Injektionsgeschwindigkeiten und -dauer von Luft, Wasser und 100 nm großen Partikeln sind in der Tabelle 5.1 aufgeführt. Das negative Potential (-75 kV über eine Breite von 5 cm) wird an die linke Wand angelegt, während die rechte Wand geerdet bleibt. Da die Höhe des Berechnungsbereichs kleiner ist als die Höhe der Versuchsgeometrie, wurde eine höhere Potenzialdifferenz angelegt, damit sich die geladenen Teilchen auf dem fallenden Film innerhalb der Höhe des Berechnungsbereichs ablagern können.

| | U_0 [m/s] | Zeit [s] |
|-----------------|-------------|-----------|
| Luft | (0 1 0) | 0 – 0.3 |
| Wasserfilm | (0 -1 0) | 0 – 0.3 |
| 100 nm Partikel | (0 0 0) | 0.1 – 0.3 |

Tabelle 5.1: Injektionsgeschwindigkeit

Die physikalischen und elektrischen Eigenschaften der Partikel entsprechen denen des TiO₂-Materials. Die Teilchen werden mit konstanter Ladung injiziert, die gemäß der Gleichung berechnet wird. Die elektrostatische Kraft wirkt auf die geladenen Teilchen nur während ihrer Bewegung in der Gasphase. Wenn die Teilchen in die flüssige Phase eindringen, wird die elektrostatische Kraft aufgehoben. Neben der elektrostatischen Kraft werden auch der Luftwiderstand, die Schwerkraft und die Auftriebskräfte berücksichtigt.

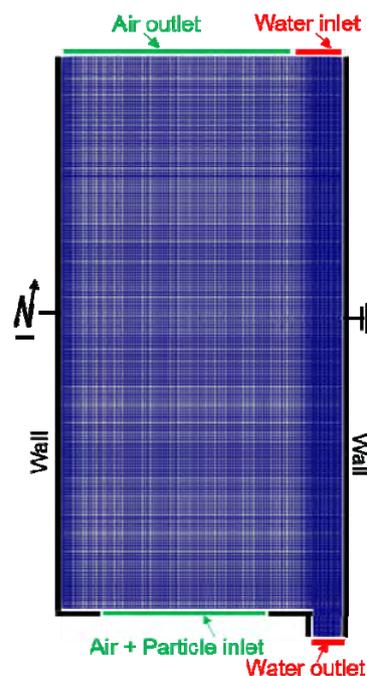


Abbildung 5.3: 2-D-Berechnungsgebiet

Mit der Wahl geeigneter Randbedingungen für die Ein- und Auslässe wird die Simulation für die partikelbeladene Strömung mit Fallfilm für 0,3 s durchgeführt. Die räumliche und zeitliche Entwicklung der Phasenanteile, der Geschwindigkeit und des elektrischen Feldes für den Fallfilm, der mit der partikelbeladenen Strömung gekoppelt ist, ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das VOF-basierte Modell die Entwicklung des Fallfilms und der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche genau erfasst. Darüber hinaus wurde durch die Kopplung der Poisson-Gleichung mit der VOF-Methode auch das elektrische Feld in der Domäne entsprechend der Verteilung des Phasenanteils angepasst.

Die Gasgeschwindigkeit zieht die Partikel nach oben, während das elektrische Feld die Partikel in Richtung des Fallfilms treibt. Infolgedessen bewegen sich die Partikel diagonal auf den Fallfilm zu. Sobald die Partikel den Fallfilm erreicht haben, lagern sie sich auf der Oberfläche des Fallfilms ab (anstatt in den Film einzudringen) und bewegen sich mit der Grenzfläche des Fallfilms. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Partikel nicht in den Fallfilm eindringen konnten, obwohl das elektrische Feld an der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche höher ist als das Feld in der passiven Zone von elektrostatischen Nassabscheidern und keine Oberflächenspannungskraft berücksichtigt wird, was zur

Untersuchung der verschiedenen Kräfte an der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche führt (nächster Abschnitt).

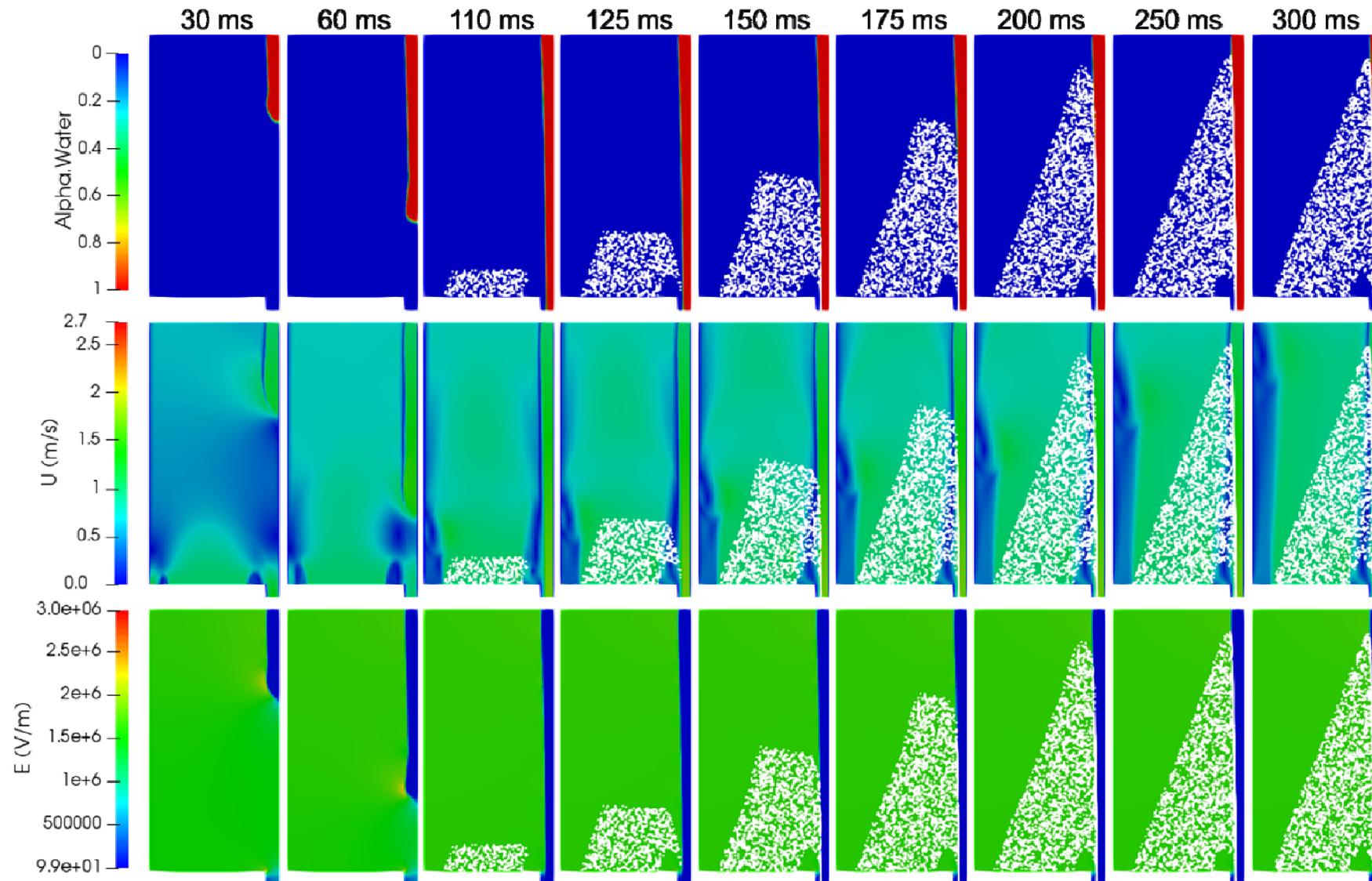
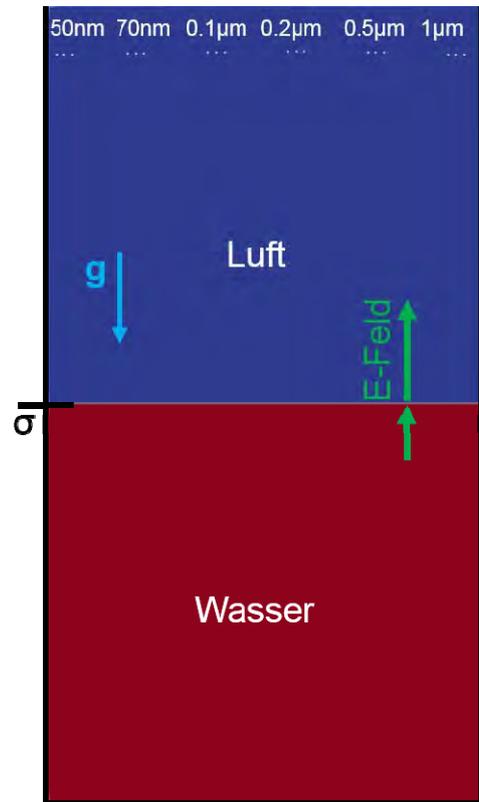


Abbildung 5.4: Räumliche und zeitliche Entwicklung des Fallfilms und der mit aufgeladenen Partikeln beladenen Strömung

3.2.2 Parameterstudie der Kräfte für den Phasentransfer

Um die Auswirkungen der verschiedenen Kräfte auf die Partikel an der Gas-Fluid-Grenzfläche zu untersuchen, wird das in der Abbildung 5.5 gezeigte 2-D-Rechengebiet gewählt. Die untere Hälfte ist mit Wasser und die andere Hälfte mit Luft gefüllt. Beide Phasen befinden sich im Ruhezustand. Geladene Partikel unterschiedlicher Größe, von 50nm bis 1µm, werden in die Luftdomäne in der Nähe der oberen Fläche injiziert. Mit Ausnahme des Durchmessers und der Anzahl der Ladungen sind alle anderen physikalischen und elektrischen Eigenschaften der Partikel identisch und entsprechen den Eigenschaften des TiO₂-Materials. Die Ladungen der Partikel sind proportional zu ihren Durchmessern und werden nach Gleichung-41 berechnet. Das negative elektrische Potential (-25kV über eine Höhe von 10 cm) wird an das obere Feld angelegt, während das untere Feld geerdet ist. Die elektrische Feldstärke in der Luft und an der Luft-Wasser-Grenzfläche beträgt etwa 5 kV/cm, was dem in der EHDM-Simulation ermittelten Wert entspricht (AP4 - Abbildung 4.29).



Mit geeigneten Randbedingungen wurden die in der Tabelle 5.2 gezeigten Simulationsreihen mit folgenden Kombinationen durchgeführt:

- Elektrostatik- F_e ,
- Oberflächenspannung - F_s ,
- Gravitation - F_g ,
- Auftrieb – F_{auf}
- Widerstand – F_D
- relative Permittivität, ϵ_r

Abbildung 5.5: 2-D-Berechnungsgebiet zur Simulation des Phasenübergangs von Partikeln

In einigen Fällen werden die Werte der relativen Permittivitäten (ϵ_r) für beide Phasen als 1 angenommen, um eine konstante elektrostatische Kraft für die Teilchen in beiden Phasen zu erreichen.

| | F_e und ϵ_r | | F_s | F_g | F_{auf} | F_D |
|--------|------------------------|----------|-------|-------|-----------|-------|
| | Luft | Wasser | | | | |
| Case 1 | An / 1 | Aus / 80 | An | An | An | An |
| Case 2 | An / 1 | An / 80 | Aus | An | An | An |
| Case 3 | An / 1 | An / 80 | Aus | An | An | An |
| Case 4 | An / 1 | An / 80 | Aus | An | Aus | An |
| Case 5 | An / 1 | An / 1 | Aus | An | An | An |

Tabelle 5.2: Parameterstudie

Die simulierte räumliche und zeitliche Entwicklung der Partikel für jede Parametervariation ist in Abbildung 5.6 – 5.10 dargestellt. Zum besseren Vergleich der Fälle werden die Partikelentwicklungen für jeden Fall mit den Verteilungen des Phasenanteils und des elektrischen Feldes dargestellt. Da sich beide Phasen im Ruhezustand befinden und die Auswirkungen der Partikel auf die Kontinuumsphasen vernachlässigbar sind, sind die

Verteilungen des Phasenanteils und des elektrischen Feldes während der gesamten Simulation konstant.

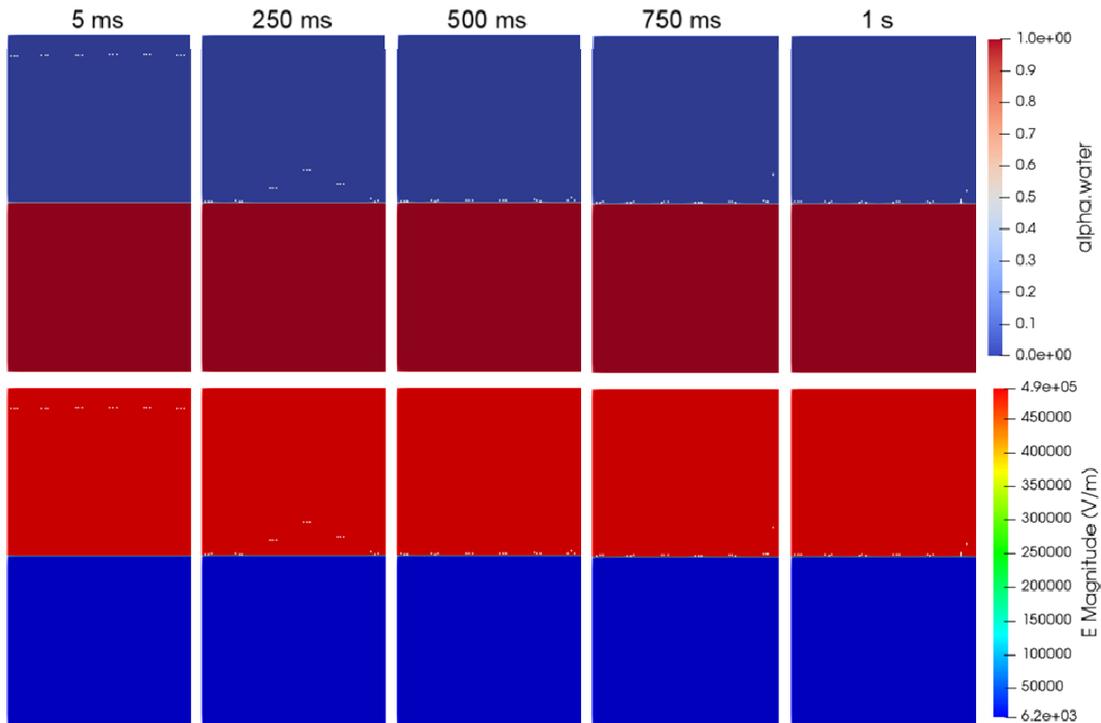


Abbildung 5.6: Fall 1 / Berücksichtigung von Elektrostatik (nur Gasphase), Oberflächenspannung, Widerstand, Gravitation und Auftrieb

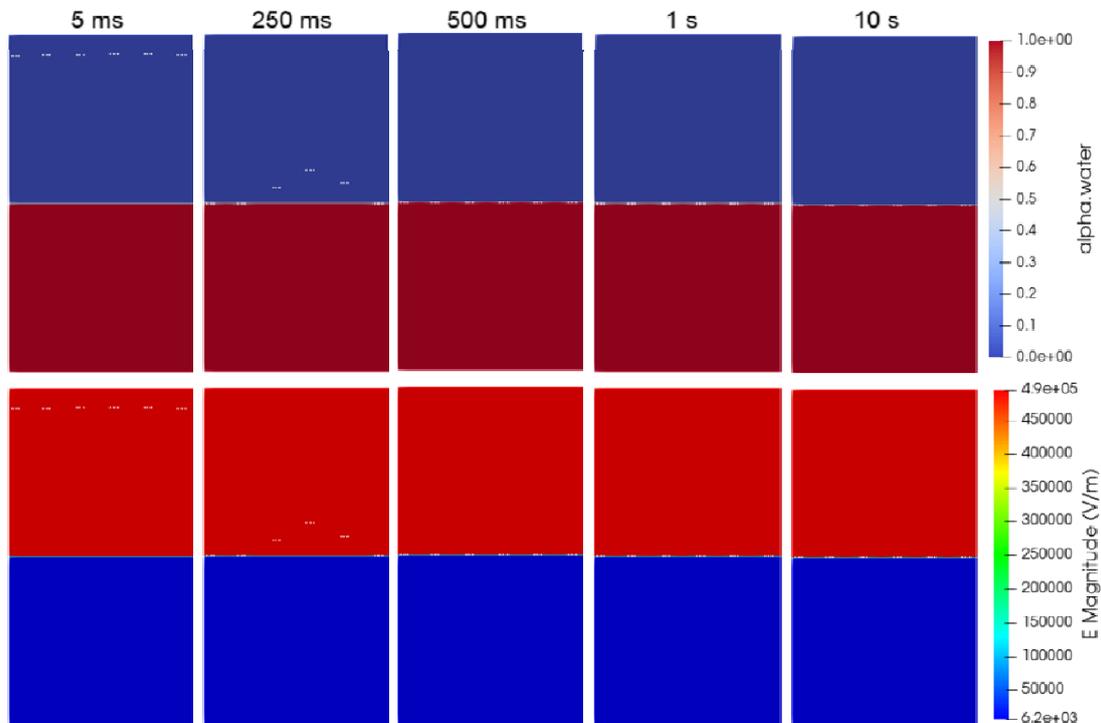


Abbildung 5.7: Fall 2 / Berücksichtigung von Elektrostatik (nur Gasphase), Widerstand, Gravitation und Auftrieb

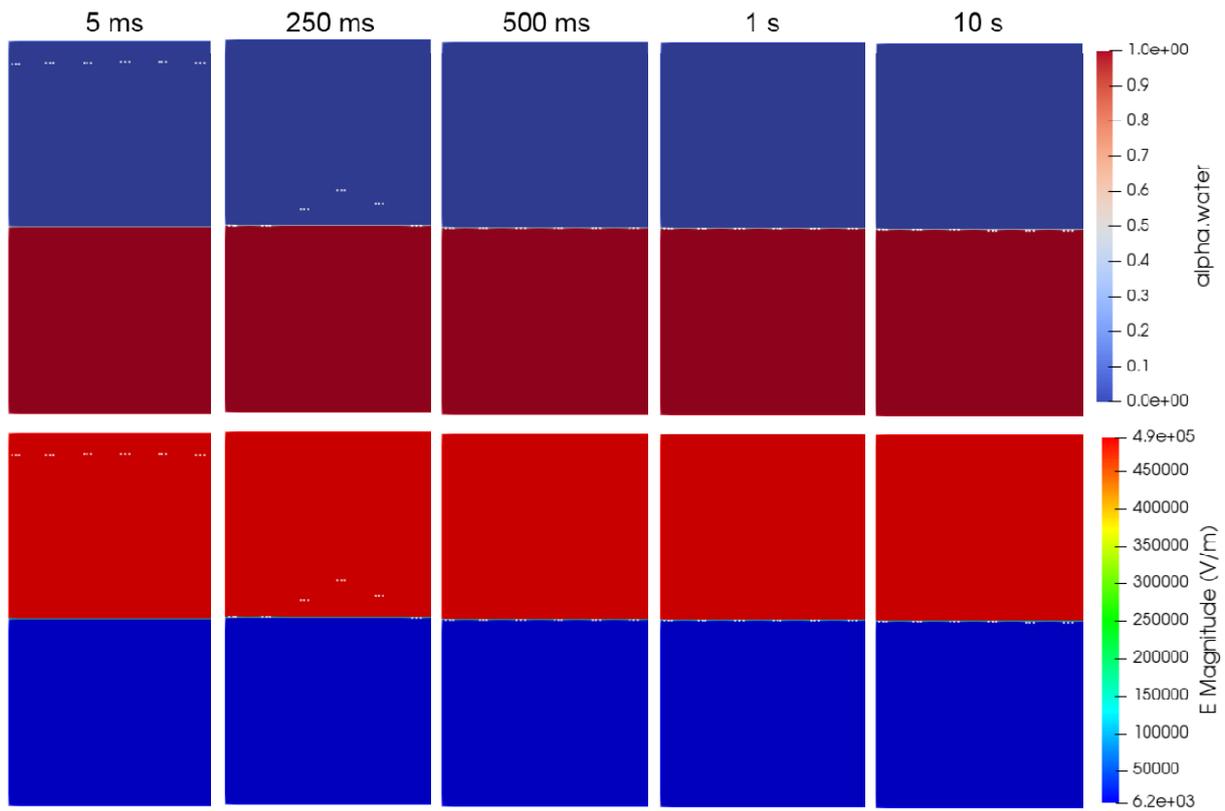


Abbildung 5.8: Fall 3 / Berücksichtigung von Elektrostatik (beide Phasen), Widerstand, Gravitation und Auftrieb

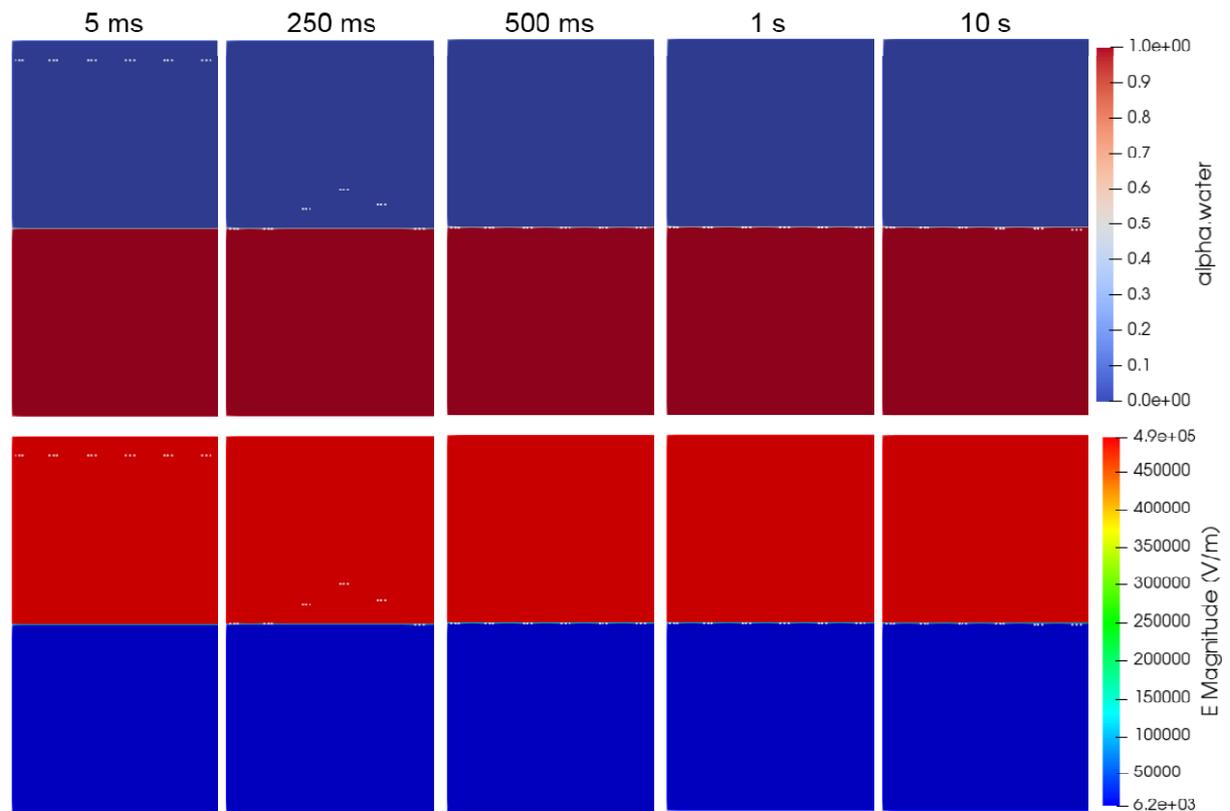


Abbildung 5.9: Fall 4 / Berücksichtigung von Elektrostatik (beide Phasen), Widerstand, Gravitation

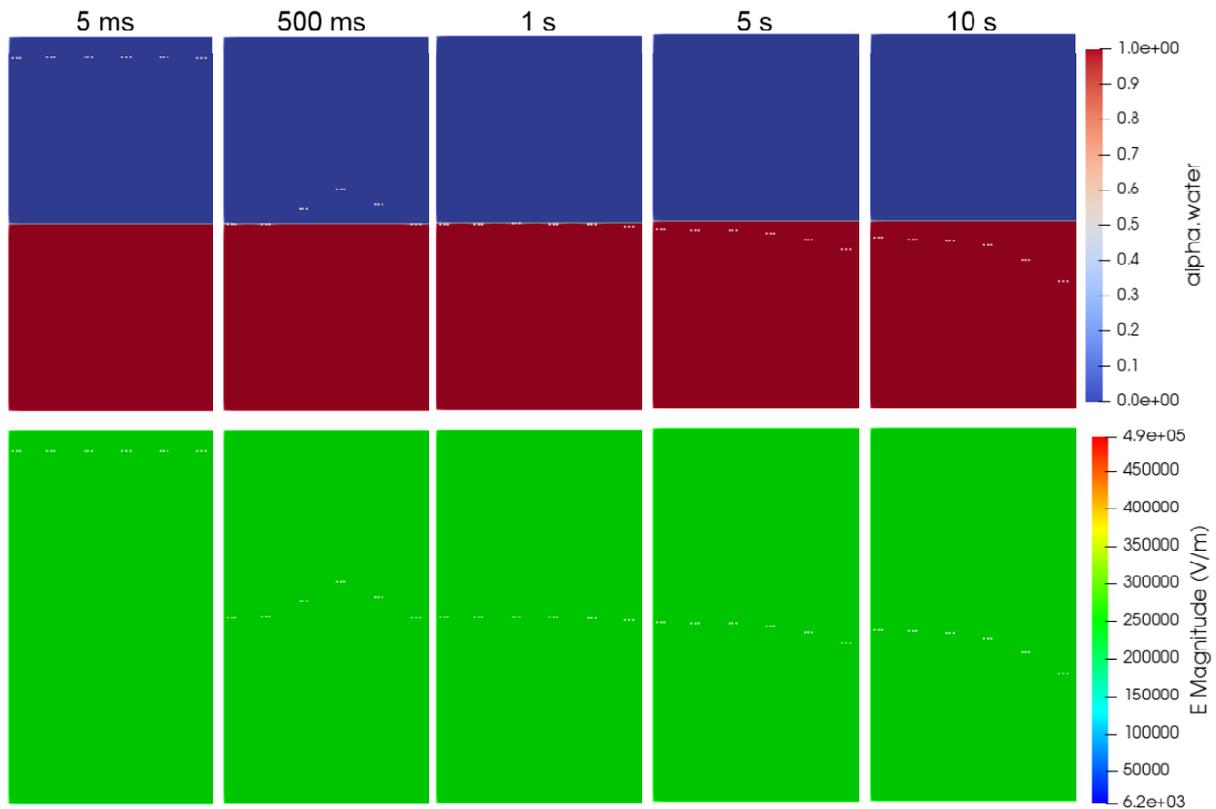


Abbildung 5.10: Fall 5 / Berücksichtigung von Elektrostatik (beide Phasen; $\epsilon_r = 1$), Widerstand, Gravitation und Auftrieb

Analyse aller Fälle:

- Da in allen Fällen die elektrostatische Kraft in der Gasphase dominiert, bewegen sich die Partikel mühelos entlang der elektrischen Feldlinien in der Gasphase und erreichen die Gas-Wasser-Grenzfläche. Während ihrer Bewegung in der Gasphase ist deutlich zu erkennen, dass die Geschwindigkeit der Partikel bei 50 nm bis 200 nm mit zunehmender Größe der Partikel abnimmt, während bei 200 nm bis 1 μm die Geschwindigkeit der Partikel mit der Größe der Partikel zunimmt. Dies ist auf die Kombination von elektrostatischen, Schwerkraft- und Widerstandskräften zurückzuführen. Sowohl die Schwerkraft ($\propto d_p^3$) als auch die Luftwiderstandskräfte ($\propto d_p^2$) nehmen mit der Größe der Partikel zu, während die Anzahl der Partikelladungen bei Partikeln unter 0,1 μm (aufgrund von Diffusionsaufladung) proportional d_p und bei Partikeln über 1 μm (aufgrund von Felddaufladung) proportional zu d_p^2 ist. Zwischen 0,1 μm und 1 μm Größe wirken beide Mechanismen [48].
- Im Fall 1 werden alle Kräfte berücksichtigt. Aus Abbildung 5.6 ist ersichtlich, dass die Partikel, sobald sie die Grenzfläche erreichen, aufgrund der Oberflächenspannung wieder in die Gasphase zurückprallen. Da die Oberflächenspannungskraft proportional zu d_p ist, ist der Rückpralleffekt bei größeren Partikeln stärker. Da die elektrostatische Kraft in der Gasphase wirkt, bewegen sich die Partikel wieder in

Richtung der Grenzfläche und prallen wieder zurück, wenn sie die Grenzfläche erreichen. Das Hin- und Herwandern und Zurückprallen setzt sich ewig fort. Dies bedeutet, dass die Oberflächenspannung die dominierende Kraft an der Grenzfläche ist.

- Wie in Abbildung 5.4 zu sehen ist, dringen die Partikel nicht in den Fallfilm ein, auch wenn die Oberflächenspannungskraft in der Berechnung nicht berücksichtigt wurde. Um die Wirkung anderer Kräfte an der Grenzfläche zu analysieren, wird die Oberflächenspannung in Fall 2 ausgeschaltet. Wenn die Partikel die Grenzfläche erreichen, bleiben sie innerhalb der Grenzfläche, weil (i) der Luftwiderstand und die Auftriebskraft des Wassers größer sind und (ii) keine elektrische Kraft auf die Partikel wirkt, wenn die Partikel in Kontakt mit Wasser kommen. Im Gegensatz zum Fallfilm wirkt die Schwerkraft hier in Richtung des Eindringens, aber es scheint, dass auch ihre Größe nicht ausreicht, um den Widerstand und die Auftriebskraft des Wassers zu überwinden.
- In Wirklichkeit kann ein dielektrisches Partikel seine Ladung nicht sofort nach dem Kontakt mit dem Wasser verlieren, vielmehr nimmt sie exponentiell mit der Relaxationszeit $\tau = \epsilon_r \epsilon_0 \rho_{resis}$ ab. Daher wird in Fall 3 die elektrostatische Kraft sowohl für die Luft- als auch für die Wasserphase eingeschaltet. Die Ladungen der Partikel werden in beiden Phasen während der gesamten Simulation als konstant gesetzt (keine exponentielle Abnahme). Vergleicht man die Fälle 2 und 3, so ist deutlich zu erkennen, dass die Partikel in das Wasser eindringen können, wenn sie in der Wasserphase der elektrostatischen Kraft ausgesetzt sind.
- Bei Fallfilmen tragen die Schwerkraft und die Auftriebskräfte normalerweise nicht zum Phasentransfer der Partikel bei, da sie senkrecht zur Bewegung der Partikel wirken. Daher wird der Fall 4 ohne Berücksichtigung der Auftriebskraft simuliert, die Schwerkraft hingegen wurde berücksichtigt, damit der Vergleich mit Fall 3 möglich ist. Die Ergebnisse (Abbildung 5.9) zeigen, dass die Wirkung der Auftriebskraft nicht stark sichtbar ist, wenn die elektrostatischen und die Widerstandskräfte vorhanden sind.
- Da die elektrische Feldstärke im Wasser 80-mal kleiner ist als das Feld in der Luft und auch die Widerstandskraft im Wasser im Vergleich zur Luft hoch ist, ist die Auswirkung der elektrostatischen Kraft im Wasser nicht so stark, wie in den Abbildungen 5.8 und 5.9 zu sehen. Dies kann in der Simulation deutlich gemacht werden, wenn man die höhere elektrische Feldstärke in der Wasserphase (Fall 5) berücksichtigt. Anstatt die Potenzialdifferenz in der Domäne zu erhöhen, wird das höhere elektrische Feld dadurch erreicht, dass der Wert der relativen Dielektrizitätskonstante des Wassers gleich dem der Luft gesetzt wird, so dass die Partikeldynamik in der Gasphase auch in der gleichen Zeitskala wie in allen vorherigen Fällen bleibt. Vergleicht man Fall 3 und Fall 5, so wird deutlich, dass eine höhere elektrostatische Kraft im Wasser die Partikel tiefer in das Wasser eindringen lässt.

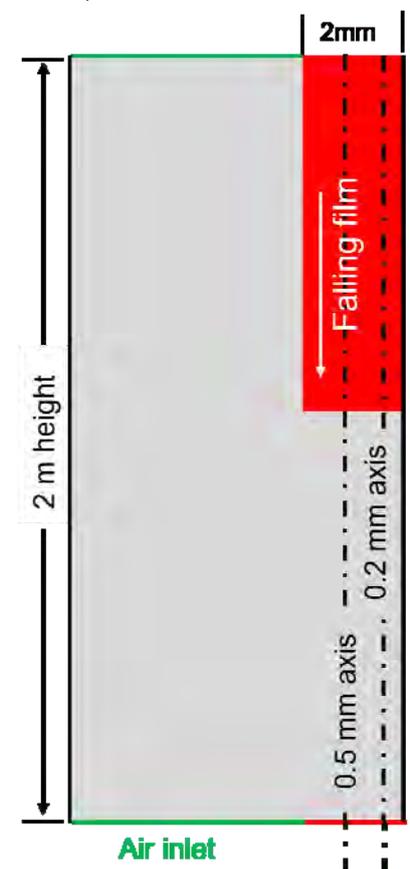
Aus den Fällen 1-5 wird deutlich, dass die Oberflächenspannung an der Grenzfläche und die Widerstandskraft im Wasser die Haupthindernisse für den Phasentransfer der Partikel sind.

- Im Experiment werden die Partikel erfolgreich in das Wasser überführt, während in der Simulation die Partikel nicht in den Fallfilm eindringen, wenn die Oberflächenspannungskraft aktiv ist. Diese Diskrepanz kann auf die Methode zur Berechnung der Oberflächenspannungskraft (geschätzt durch Gleichung 42) zurückzuführen sein. Diese Gleichung basiert auf einem sehr vereinfachten Ansatz und berücksichtigt keine detaillierten Wechselwirkungen der Partikel mit der Grenzfläche, wie z. B. eine zeitabhängige Kapillarkraft. Diese Wechselwirkung kann nur durch die Simulation der Partikel mit einem volumetrischen Auflösungsansatz gelöst werden, bei dem die Geometrie der Partikel berücksichtigt wird. Dies ist jedoch in dieser Studie nicht möglich, da die Darstellung der Partikel in diesem Berechnungsgebiet als Punktmassen ohne räumliche Ausdehnung behandelt wird und somit kein Volumen enthält.
- Die Widerstandskraft im Wasser kann durch die elektrostatische Kraft im Wasser überwunden werden, was in der Realität der Fall ist, da die Relaxationszeit der TiO_2 Partikel $\tau \cong 100 \text{ s}$ ($\epsilon_r = 114$ und der elektrische Widerstand $\sim 10^{11} \Omega\text{-m}$) beträgt. Natürlich haben die Partikel im EF nicht die Möglichkeit, die elektrostatische Kraft über einen so langen Zeitraum zu erfahren, da die Verweilzeit nach dem Kontakt mit dem Fallfilm sehr kurz ist. Die Verweilzeit ist dabei abhängig von der Geschwindigkeit des Fallfilms, die im Folgenden mit Hilfe einer weiteren Simulation in einem 2 m hohen ESP abgeschätzt werden soll (nächster Abschnitt).

5.2.3 Geschwindigkeit des Fallfilms

Die Entwicklung des Geschwindigkeitsprofils des Fallfilms in einem 2 m hohen Nasselektrofilter kann durch eine Simulation abgeschätzt werden, wenn der Massenstrom des Fallfilms und die Dicke des Films bekannt sind. Im Experiment beträgt der Massenstrom des Fallfilms 7 kg/min, die Dicke ist jedoch nicht bekannt. Daher wird für die Simulation angenommen, dass der Fallfilm während seines Eintritts in das System gleichmäßig über den Umfang des Rohrs (10 cm Innendurchmesser) mit einer Dicke von 2 mm verteilt ist, woraus sich eine Injektionsgeschwindigkeit von 0,1856 m/s ergibt. Unter Berücksichtigung dieser Parameter wurden die Simulationen, wie in Abbildung 5.11 dargestellt, mit und ohne Gegenströmung im 2-D-Berechnungsgebiet durchgeführt. In beiden Fällen wird das Wasser kontinuierlich mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0,1856 m/s aus einem 2 mm dicken Wassereinlass in das Berechnungsgebiet injiziert. Bei der Simulation mit entgegengesetzter Luftströmung wurde der Luftstrom mit 1 m/s von unten in das Gebiet eingeleitet.

Wenn der Film fällt, variiert seine Dicke in Abhängigkeit von der Resultierenden aus Schwerkraft, Adhäsion an der Wand, Oberflächenspannung und dem aerodynamischen Widerstand in der Gegenströmung. Daher wurden der



Phasenanteil des Wassers und vertikale Geschwindigkeitsprofile (nur in y-Richtung) über zwei verschiedene vertikale Linien extrahiert: (i) 0,2 mm Abstand von der Wand und (ii) 0,5 mm Abstand von der Wand. Die Länge der vertikalen Linien beträgt 2 m, beginnt unten (Wasserauslass) und endet oben (Wassereinlass).

Die zeitliche Entwicklung der vertikalen Geschwindigkeitsverteilungen über beide vertikalen Linien ist in den Abbildungen 5.12 - 5.13 dargestellt.

Aus Abbildung 5.12 und 5.13 ist ersichtlich, dass der Fallfilm beschleunigt und in weniger als 0,5 Sekunden eine konstante Geschwindigkeit erreicht. Dabei hat er eine Strecke von etwa 15 cm zurückgelegt. Dann fällt er bis 1,5 s mit nahezu konstanter Geschwindigkeit über eine Entfernung von 1m. Der Film fällt die untere Hälfte des EF mit einer stark schwankenden Geschwindigkeit weiter und erreicht den Auslass nach etwa 2,3 Sekunden. Die Geschwindigkeit des Fallfilms am Auslass liegt im Bereich von 0,5 - 2 m/s. Die Geschwindigkeit im Film ist an der Wand null und nimmt mit zunehmender Entfernung von der Wand zu. Dies ist beim Vergleich von Abbildung 5.12 und 5.13 erkennbar. Der Betrag der vertikalen Geschwindigkeit ist für einen Abstand von 0,5 mm von der Wand an jedem beliebigen Punkt (von unten nach oben) höher als für einen Abstand von 0,2 mm.

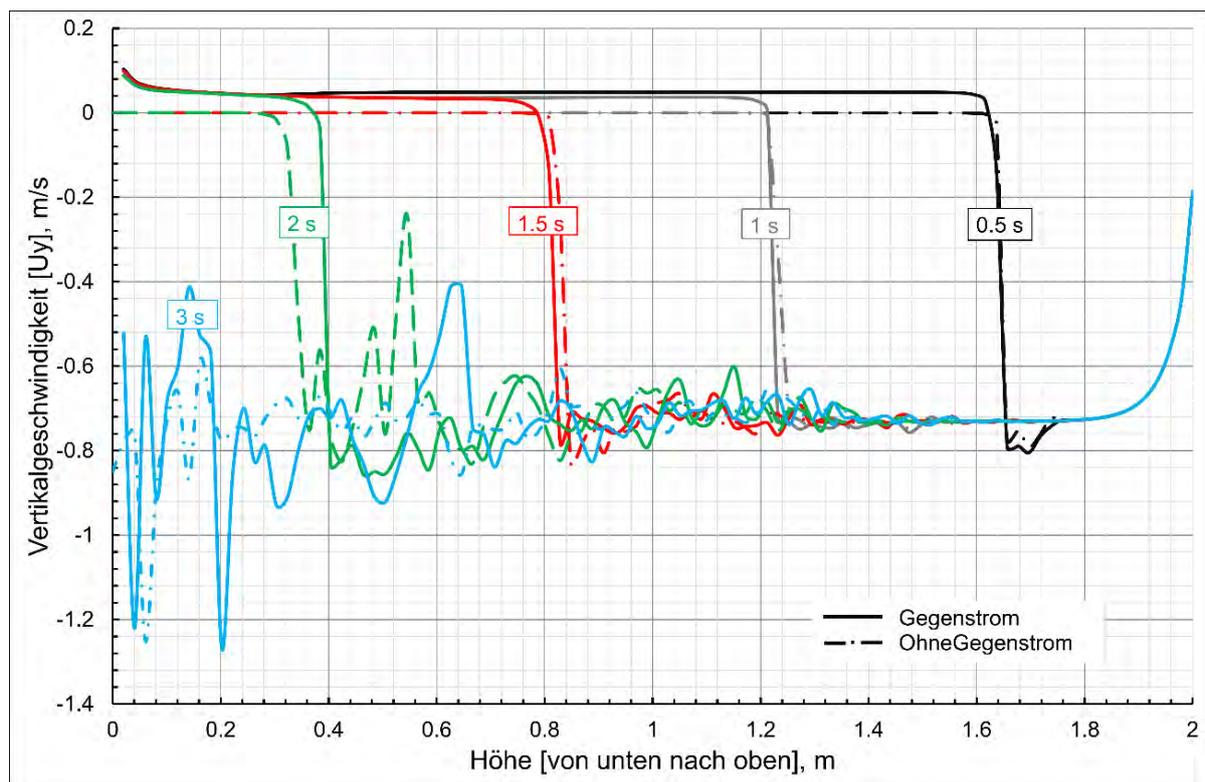


Abbildung 5.12: Zeitliche Entwicklung des vertikalen Geschwindigkeitsprofils über die vertikale Achse - 0,2 mm von der Kontaktwand entfernt - für die beiden Fälle mit Gegenstrom und ohne Gasströmung

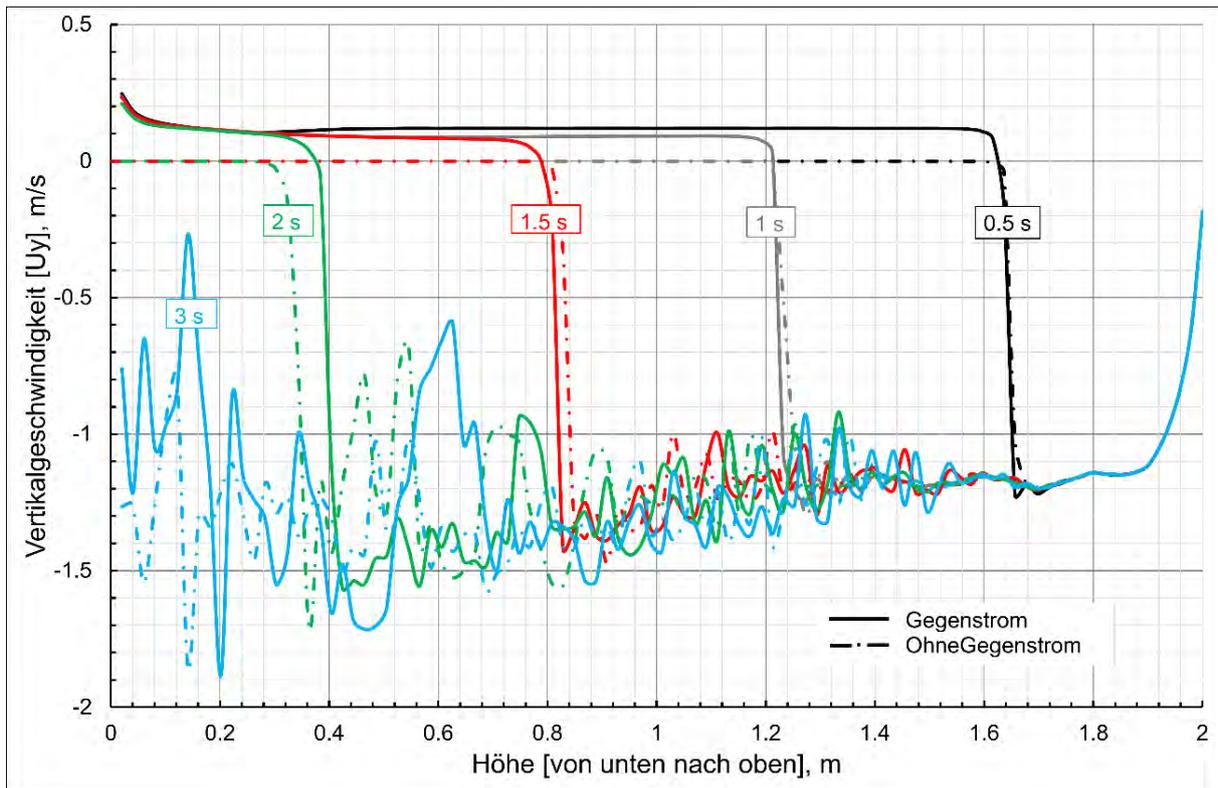


Abbildung 5.13: Zeitliche Entwicklung des vertikalen Geschwindigkeitsprofils über die vertikale Achse - 0,5 mm von der Kontaktwand entfernt - für die beiden Fälle mit Gegenstrom und ohne Gasströmung

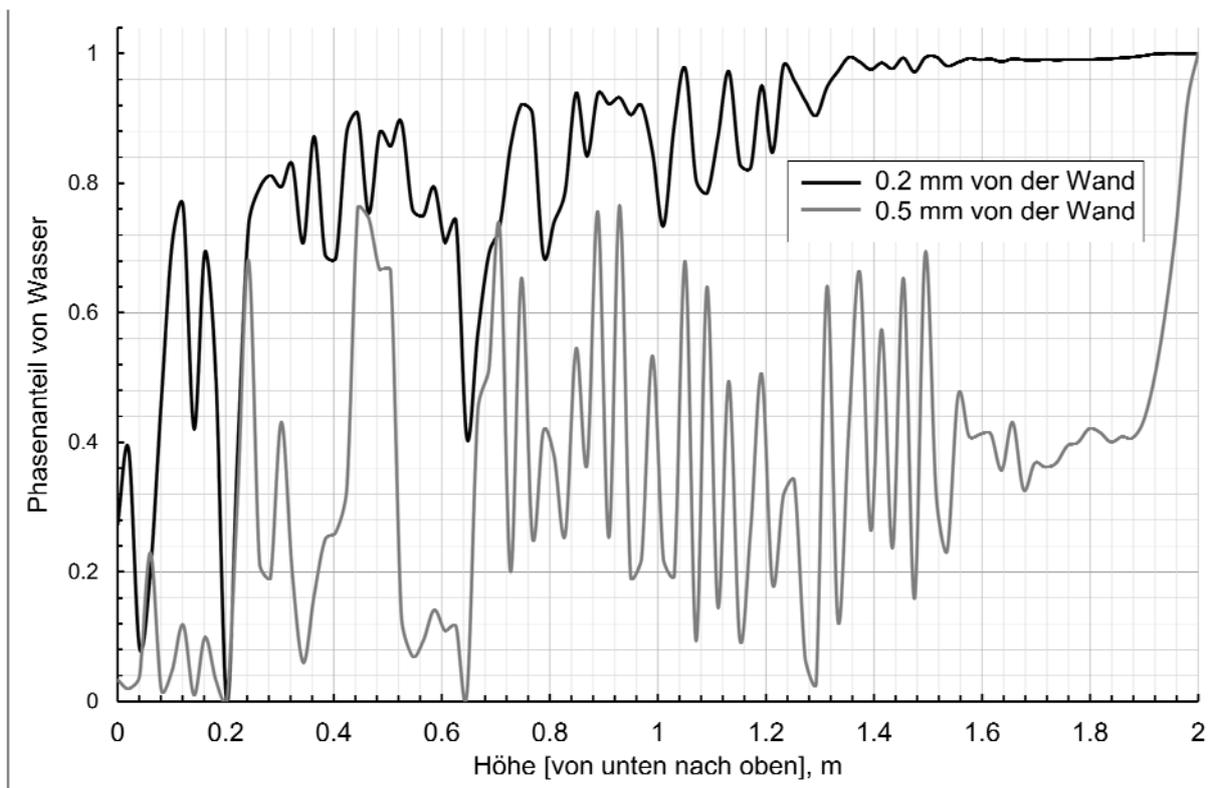


Abbildung 5.14: Verteilung des Phasenanteils von Wasser über beide vertikalen Achsen für $t=3s$ für den Fall des Gegenstroms

Nach etwa 3s haben sowohl der Gasstrom als auch der Fallfilm ihre entsprechenden Auslässe erreicht, so dass die Strömung voll entwickelt ist. Daher wurde der Phasenanteil des Wassers über beide vertikalen Linien für $t=3s$ extrahiert und in Abbildung 5.14 aufgetragen.

Vergleicht man die vertikalen Geschwindigkeitsprofile aus Abbildung 5.12 und 5.13 für $t=3s$ mit dem Phasenanteil des Wassers aus Abbildung 5.14, so wird deutlich, dass der laminare Fallfilm in der zweiten Hälfte des EF vollständig zerfällt und in eine turbulente Strömung übergeht. Selbst in Wandnähe (0,2 mm) wird die Strömung innerhalb von etwa 60 cm Strömungslänge instabil (Vermischung von Luft und Wasser).

Zwar spiegelt dieses Geschwindigkeitsprofil nicht die realen Verhältnisse, da es mit einem volllaminaren Modell simuliert wurde, jedoch weisen die starken Fluktuationen in der zweiten Reaktorhälfte eindeutig auf das Vorhandensein einer turbulenten Strömung im Fallfilm hin. Die vollständige Charakterisierung des Fallfilms durch Simulation mit einem geeigneten Turbulenzmodell wird im Rahmen des Folgeprojekts PRODIS (IGF-Vorhaben 22191 N) erfolgen und experimentell validiert werden.

Zusammenfassung der numerischen Untersuchungen zum Phasentransfer:

Die durchgeführten Simulationen zeigen, dass die direkte Überführung der Nanopartikel in den Wasserfilm durch elektrische Kräfte unter den Randbedingungen des Elektrofilters und den Modellannahmen nicht wahrscheinlich ist.

In der Gasphase werden die Partikel durch elektrostatische Kräfte sicher an die Phasengrenzfläche transportiert. Dort wirken maßgeblich die Oberflächenspannung und der Strömungswiderstand des Wassers gegen den Phasentransfer der Nanopartikel.

Es konnte gezeigt werden, dass unter Vernachlässigung der Oberflächenspannung und bei konstanten elektrischen Kräften im Gas und im Wasser, ein direkter Übergang der Partikel bei entsprechend langer Verweilzeit nicht ausgeschlossen werden kann.

Hier bleibt in zukünftigen Untersuchungen zu prüfen, ob ein akkurateres Modell zur Berechnung der Kraft durch die Oberflächenspannung und die Implementierung einer Relaxationszeit für die Abnahme der Partikelladung bei Berührung mit dem Wasserfilm eine andere Schlussfolgerung zulässt.

Zum derzeitigen Zeitpunkt erscheint eine Durchquerung der Phasengrenzfläche durch Turbulenz im Fallfilm wahrscheinlicher als eine Überführung aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen.

2.6 Arbeitspaket 6: Numerisch optimierte Nanodispersion

Ziel dieses Arbeitspakets war die Optimierung der Abscheideeffizienz und Dispersionsstabilität durch gezielte Einstellung der Prozessparameter basierend auf den Ergebnissen der Arbeitspakete 4 und 5.

Der Vergleich von experimentellen und numerischen Daten zur Abscheideeffizienz in AP 4 hat deutlich gezeigt, dass die erreichte Partikelabscheidung im Experiment mit einer Effizienz von 99,6 % sicherlich als optimal gelten kann. Die verschiedenen numerischen Parametervariationen zeigten, dass das installierte Elektrofilter mit den experimentellen Randbedingungen keinesfalls ausgereizt ist und sowohl in Bezug auf die Strömungsgeschwindigkeit als auch auf die Partikelkonzentration noch ausreichend Reserven bestehen. Generell kann gesagt werden, dass eine möglichst niedrige Strömungsgeschwindigkeit, niedrige Partikelkonzentrationen und möglichst hohe Abscheidespannungen zu den besten Abscheideraten führen.

Das Ziel, durch gezielte Einstellung von Prozessparametern eine Optimierung der Dispersionsstabilität zu bewirken, wurde aus verschiedenen Gründen nicht erreicht. Die experimentellen Arbeiten zeigen insbesondere, dass durch die Zugabe von TSP in die Waschflüssigkeit hinreichend stabile Dispersionen für die weitere Prozessierung erzielbar sind. Weiterhin wird belegt, dass der Phasentransfer ohne signifikante Morphologieänderung erfolgt. Die Kombination aus beiden spannt eine solide Basis zur weiteren numerischen Optimierung auf. Zwar können aus diesen experimentellen Arbeiten im AP 2b und AP 3 entsprechende Empfehlungen abgeleitet werden, jedoch fehlen an dieser Stelle die numerischen Untersuchungen und weiterführenden Empfehlungen.

Gründe hierfür liegen zum einen an einem erhöhten Personalaufwand zum Aufbau und der Ertüchtigung der Versuchsanlage. Die Erzeugung des Fallfilms stellte sich als deutlich aufwändiger heraus, als angenommen und die Verwendung des am IUTA vorhandenen Hochspannungsnetzteils war nicht möglich, da die verbaute Regelungstechnik nicht adäquat für die Aufgabenstellung war. Hier musste ein entsprechender Ersatz beschafft werden.

Zum anderen wurde während der Projektbearbeitung nach anfänglichen Versuchen beschlossen, die Simulation des Wasserfilms nicht mit ANSYS Fluent® sondern aufgrund seiner objektorientierten und quelloffenen C++-Struktur mit Hilfe der Open-Source-CFD-Software OpenFOAM® durchzuführen. OpenFOAM® bietet eine größere Flexibilität und Anpassbarkeit bei der Implementierung zusätzlicher Modelle als ANSYS Fluent®.

Auch diese Umstellung der Simulationsumgebung sowie die Erstellung eines neuartigen Solvers für OpenFOAM® mündete in einem erheblich erhöhten Personalaufwand, so dass mit dem neu erstellten Modell keine Optimierung der Experimente mehr durchgeführt werden konnte (siehe AP 5).

Darüber hinaus wurde erst während der Bearbeitung von ODIN erkannt, dass der Transfer der Nanopartikel in die Flüssigphase mit den vorhandenen physikalischen Modellen nicht erklärt werden kann. Zwar zeigen die Experimente, dass die Nanopartikel im Waschwasser als stabile Dispersion vorliegen, doch die Simulationen konnten bislang keinen Mechanismus identifizieren, der einen direkten Übergang der Partikel in den Wasserfilm erklärt (siehe AP 5). Es bleibt offen, ob Turbulenzen im Fallfilm oder die Scherkräfte in der Umwälzpumpe zur Bildung der Dispersion führen.

Die genannten Gründe und offenen Fragestellungen verhinderten zwar, dass AP 6 in vollem Umfang bearbeitet werden konnte, mündeten jedoch in der Formulierung zweier weiterer Forschungsanträge, um tiefer gehende Untersuchungen in diesem Bereich zu ermöglichen:

IGF-Vorhaben 22291 N: **PRO**zessierbare **DIS**persionen aus hochspezifischen gasgetragenen Nanopartikeln durch Elektrophorese: Direkte Herstellung basierend auf optischer und numerischer Fallfilm-Charakterisierung sowie maßgeschneiderter Anpassung der kontinuierlichen Phase (PRODIS)

IGF-Antrag POSEIDON: Untersuchung der De**POS**ition und des **E**intrags gasgetragener Partikelagglomerate in **D**ynamische Fluide durch experimentelle und numerische Meth**ODE**N (POSEIDON)

3. Angaben zur Projektförderung

3.1 Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben

Es wurde wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans, HPA A und HPA B) im Umfang von 24,19 Personenmonaten eingesetzt.

Die Überschreitung des bewilligten Personaleinsatzes wurde rechtzeitig angezeigt.

Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):

Der beantragte Versuchselektroabscheider wurde beschafft: 16.500 Euro am 04.02.2020

Leistungen Dritter (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):

Die beantragten Jahreslizenzen für die Software ANSYS wurden beschafft: 6.000 Euro am 21.04.2020 und 4.860 Euro am 24.04.2021

3.2 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

In der Forschungseinrichtung war das eingesetzte Personal und die geleisteten Arbeiten entsprechend dem Arbeitsplan angemessen und für den erzielten Projektfortschritt notwendig. Die durchgeführten Arbeiten erfolgten weitgehend planmäßig und entsprechend der im Projektantrag formulierten Zielstellungen.

Allerdings wurde aufgrund einiger Verzögerungen eine ausgabenneutrale Verlängerung beantragt und bewilligt. Die Arbeiten überschreiten den im Antrag geplanten und bewilligten Umfang wie angemeldet und begründet. Arbeitspaket 6 konnte wie beschrieben nicht abschließend durchgeführt werden, da personelle und zeitliche Ressourcen insbesondere in den Aufbau des Systems sowie die Bearbeitung des Arbeitspaketes 5 flossen. In beiden Fällen war die Bearbeitung ressourcenintensiver als geplant.

Die Corona-Pandemie hatte unmittelbaren Einfluss auf die Bearbeitung des Forschungsvorhabens. Über einen Zeitraum von sieben Monaten waren bedingt durch die ergriffenen Corona-Schutz- und Arbeitssicherheitsmaßnahmen in der FE experimentelle Arbeiten nur eingeschränkt möglich. Die Arbeiten wurden von max. zwei Personen gleichzeitig durchgeführt. Dies führte zu einem um höheren Personalaufwand wie angezeigt. Weiterhin war die Kombination von Reaktor und dem Nasselektroabscheider weitaus aufwändiger als in der Antragsphase erwartet. Sowohl hinsichtlich des Aufbaus (Konstruktion) als auch im eigentlichen Betrieb (Betriebsparameterbestimmung und Versuchsdurchführung). Im numerischen Bereich wurde im laufenden Vorhaben von der Plattform AnsysFluent auf die Plattform OpenFOAM® gewechselt, so dass hier ein personeller Mehraufwand zu verzeichnen war.

3.3 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Für den Fallfilm-Nasselektroabscheider wurde eine prototypische Konstruktion entwickelt, die ohne weiteres für industrielle Anwendungen im kleineren und mittleren Maßstab genutzt werden kann. Die Grundlagen für die rechnerische Auslegung der Aerosolabscheidung sind bekannt und veröffentlicht. Die im Bericht dargestellte Auslegung bezieht sich auf Aerosolpartikel, die als typisch bezeichnet werden können. Durch den im Bericht angegebenen Proportionalitätsfaktor für die Verweilzeit werden auch Nicht-Spezialisten in die Lage versetzt, Auslegungsdaten für andere Aerosole, Volumenströme usw. abzuleiten. Die Daten zu den Wärmeübergangskoeffizienten sind vor allem für die Auslegung und

Einhaltung sicherer Betriebsbedingungen bei der Aerosolabscheidung in nicht-wässrige Medien von Bedeutung.

Weiterhin ist es erstmalig gelungen eine integrierte Gesamtanlage im Technikumsmaßstab aufzubauen und in Betrieb zu nehmen. Hier stehen KMU erstmalig Informationen zur Verfügung maßgeschneiderte Nanomaterialien in der Gasphase herzustellen, diese zu funktionalisieren und direkt im Anschluss in die Flüssigkeit zu überführen. Die Erzeugung prozessierbarer Flüssigkeiten spielt für KMU eine entscheidende Rolle. Zum einen müssen diese kostengünstig herstellbar sein und zum anderen einfach handhabbar sein. Beides erfüllt das Anlagenkonzept, da die Pulverbehandlung entfällt (kostengünstig) und eine bereits nutzbare Dispersion direkt im Abscheider herstellbar ist. Der Schluss, dass die Überführung die Partikelmorphologie nicht signifikant beeinflusst, stellt ebenfalls einen positiven Aspekt für die industriellen Nutzung im KMU Umfeld dar.

3.4 Fortschreibung des mit dem Antrag vorgelegten Plans zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Durchgeführte spezifische Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

| Durchgeführte Maßnahme | Ziel | Rahmen | Datum/ Zeitraum |
|---------------------------|--|---|-----------------|
| Vortrag | Vorstellung des Projekts am Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Universität Duisburg-Essen | Duisburg / Sitzung | 28.05.2019 |
| 1. projektbegl. Ausschuss | Vorstellung des Projekts | Duisburg / Sitzung | 04.06.2019 |
| 2. projektbegl. Ausschuss | Ergebnispräsentation | Duisburg/Online | 23.06.2020 |
| 3. projektbegl. Ausschuss | Ergebnispräsentation | Duisburg/Online | 30.08.2021 |
| Bachelorarbeit | Qualifizierender Hochschulabschluss) | Betreuung von Sara Struk durch Projektleitung | 12/19 bis 05/20 |
| Poster | Transfer der Ergebnisse bei internationalen Konferenzen | European Aerosol Conference (EAC 2020) Online | August 2020 |
| Poster | Transfer der Ergebnisse bei internationalen Konferenzen | NRW Nanokonferenz | April 2021 |
| Poster | Ergebnispräsentation | Cenide Konferenz | 02.-04.03.2020 |
| Internetpräsenz | Rasche / umfassende Verbreitung der Ergebnisse | Veröffentlichung auf den Seiten des IUTA | Ab Herbst 2020 |

Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens

| Geplante Maßnahmen | Ziel | Rahmen | Datum/Zeitraum |
|---------------------------|--|--|-----------------------|
| Vortrag | Weiterbildung von KMU-Mitarbeitern | CENIDE-Fortbildungsseminar | Quartal III 2022 |
| Ausstellung | Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft | Nationale Messen (durch CENIDE) | Ab Herbst 2022 |
| Publikation | Veröffentlichung der Ergebnisse in internationalen Fachzeitschriften | z.B. Experiments in Fluids, Chemical Engineering Science | Ab 2022 |
| Internetpräsenz | Rasche & umfassende Verbreitung der Ergebnisse | Veröffentlichung auf den Seiten des IUTA | Ab Herbst 2022 |
| Bericht | Weiterbildung von KMU-Mitarbeitern | CENIDE Newsletter/NanoEnergie und IUTA Tätigkeitsbericht (Auflage ca. 1500 bzw. 400) | Jährlich |
| Publikation | Veröffentlichung der Ergebnisse in intern. Fachzeitschriften | z.B. Experiments in Fluids, Chemical Engineering Science | Ab Herbst 2020 |
| 4. projektbegl. Ausschuss | Ergebnispräsentation | Duisburg | September 2022 |

3.4.1 Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzeptes

Die weitere Realisierbarkeit des Transferkonzeptes wird als hoch eingeschätzt:

Die während der Projektlaufzeit nicht mehr realisierte abschließende PA-Sitzung wird nachgeholt, die meisten der noch ausstehenden Maßnahmen haben bereits einen konkreten Umsetzungstermin.

4. Literaturverzeichnis

- [1] K. R. Parker, *Applied Electrostatic Precipitation*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1996.
- [2] R. Mueller, L. Mädler und S. E. Pratsinis, „Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis,“ *Chemical Engineering Science*, Bd. 58, p. 1969–1976, 5 2003.
- [3] K. Wegner, B. Schimmöller, B. Thiebaut, C. Fernandez und T. N. Rao, „Pilot Plants for Industrial Nanoparticle Production by Flame Spray Pyrolysis,“ *KONA Powder and Particle Journal*, Bd. 29, p. 251–265, 2011.
- [4] C. R. Bickmore, K. F. Waldner, D. R. Treadwell und R. M. Laine, „Ultrafine spinel powders by flame spray pyrolysis of a magnesium aluminum double alkoxide,“ 1996.
- [5] A. Abdali, B. Moritz, A. Gupta, H. Wiggers und C. Schulz, „Hybrid microwave-plasma hot-wall reactor for synthesis of silica nanoparticles under well-controlled conditions,“ *Journal of optoelectronics and advanced materials*, Bd. 12, p. 440, 2010.
- [6] N. Mandzy, E. Grulke und T. Druffel, „Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions,“ *Powder Technology*, Bd. 160, p. 121–126, 12 2005.
- [7] C. Anderlohr und K. Schaber, „Direct Transfer of Gas-Borne Nanoparticles into Liquid Suspensions by Means of a Wet Electrostatic Precipitator,“ *Aerosol Science and Technology*, Bd. 49, p. 1281–1290, 11 2015.
- [8] A. Lorke, M. Winterer, R. Schmechel und C. Schulz, Hrsg., *Nanoparticles from the Gasphase*, Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [9] Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), „Über IUTA,“ [Online]. [Zugriff am 30 April 2020].
- [10] Y. Huttel, *Gas-Phase Synthesis of Nanoparticles*, Newark: John Wiley & Sons, Incorporated, 2017.
- [11] H. D. Jang und S.-K. Kim, „Controlled synthesis of titanium dioxide nanoparticles in a modified diffusion flame reactor,“ *Materials Research Bulletin*, Bd. 36, p. 627–637, 2 2001.
- [12] Institut für Energie und Umwelttechnik e.V., „Nanopartikelsynthese,“ [Online]. Available: <https://www.iuta.de/forschung/aerosole-partikel/nanopartikelsynthese-thema/nanopartikelsynthese/>. [Zugriff am 30 April 2020].
- [13] P. Kulkarni, *Aerosol measurement : principles, techniques, and applications*, Hoboken, N.J: Wiley, 2011.
- [14] L. Mädler, A. Roessler, S. E. Pratsinis, T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan und U. Weimar, „Direct formation of highly porous gas-sensing films by in situ thermophoretic deposition of flame-made Pt/SnO₂ nanoparticles,“ *Sensors and Actuators B: Chemical*, Bd. 114, p. 283–295, 3 2006.

- [15] Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. Bereich Luftreinhaltung und Prozessaerosole, *Schlussbericht IGF 17660 N: Entwicklung eines Verfahrens zur Abscheidung von Nanopartikeln aus der Gasphasensynthese in Flüssigkeiten*, Duisburg, 2015.
- [16] W. Gilbert, *De magnetete*, Courier Corporation, 1958.
- [17] F. G. Cottrell, *Art of separating suspended particles from gaseous bodies.*, Google Patents, 1908.
- [18] C. Anderlohr, L. Brachert, J. Mertens und K. Schaber, „Collection and Generation of Sulfuric Acid Aerosols in a Wet Electrostatic Precipitator,“ *Aerosol Science and Technology*, Bd. 49, p. 144–151, 1 2015.
- [19] M. Pohl, S. Hogeckamp, N. Q. Hoffmann und H. P. Schuchmann, „Dispergieren und Desagglomerieren von Nanopartikeln mit Ultraschall,“ *Chemie Ingenieur Technik*, Bd. 76, p. 392–396, 4 2004.
- [20] T. Tadros, *Dispersion of powders in liquids and stabilization of suspensions*, Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.
- [21] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science*, Elsevier, 1981.
- [22] A. Kumar und C. K. Dixit, „Methods for characterization of nanoparticles,“ in *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids*, Elsevier, 2017, p. 43–58.
- [23] J. M. Berg, A. Romoser, N. Banerjee, R. Zebda und C. M. Sayes, „The relationship between pH and zeta potential of \square 30 nm metal oxide nanoparticle suspensions relevant to in vitro toxicological evaluations,“ *Nanotoxicology*, Bd. 3, p. 276–283, 11 2009.
- [24] S. Bobbo, L. Fedele, A. Benetti, L. Colla, M. Fabrizio, C. Pagura und S. Barison, „Viscosity of water based SWCNH and TiO₂ nanofluids,“ *Experimental Thermal and Fluid Science*, Bd. 36, p. 65–71, 1 2012.
- [25] F. Loosli und S. Stoll, „Effect of surfactants, pH and water hardness on the surface properties and agglomeration behavior of engineered TiO₂ nanoparticles,“ *Environmental Science: Nano*, Bd. 4, p. 203–211, 2017.
- [26] A. M'Pandou und B. Siffert, „Polyethyleneglycol adsorption at the TiO₂&H₂O interface: Distortion of ionic structure and shear plane position,“ *Colloids and Surfaces*, Bd. 24, p. 159–172, 5 1987.
- [27] D. L. Liao, G. S. Wu und B. Q. Liao, „Zeta potential of shape-controlled TiO₂ nanoparticles with surfactants,“ *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Bd. 348, p. 270–275, 9 2009.
- [28] K. Suttiponpanit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul und P. Biswas, „Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties,“ *Nanoscale Research Letters*, 9 2010.
- [29] M. Kraume, *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*, Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [30] F. Küster, *Rechentafeln für die Chemische Analytik: Basiswissen für die*

Analytische Chemie, Berlin: De Gruyter, 2011.

- [31] D. Meschede, Gerthsen Physik, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [32] K. Raj und B. Viswanathan, „Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile,“ 2009.
- [33] C. D. Park und T. Nosoko, „Three-dimensional wave dynamics on a falling film and associated mass transfer,“ *AICHE Journal*, Bd. 49, p. 2715–2727, 11 2003.
- [34] Beckmann Coulter, *Delsa Nano-Partikelanalysator zur Bestimmung von Partikelgröße und Zetapotential, User's Manual*, 2011.
- [35] van der Zwaag, T., Haep, S., Schmidt, K. G., Simulation of Electrical Effects with Respect to Fine Particle Separation at Conditions of Pressurized Pulverized Coal Combustion, 6th International Symposium & Exhibition “Gas Cleaning at High Temperatures“, Osaka, 10/2005
- [36] H.-J. Schmid, “Zum Partikeltransport in Elektrischen Abscheidern,“ Karlsruher Institut für Technologie, 1999.
- [37] Sorokin, A., Vancassel, X., Mirabel, P., Emission of ions and charged soot particles by aircraft engines, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 3, 2003
- [38] Maisels, A., Jordan, F., Fissan, H., Dynamics of the aerosol particle photocharging process, *Journal of applied Physics*, Vol. 91, 5, 2002
- [39] P. A. Lawless, “Particle charging bounds, symmetry relations, and an analytic charging rate model for the continuum regime,“ *J. Aerosol Sci.*, vol. 27, no. 2, pp. 191–215, Mar. 1996, doi: 10.1016/0021-8502(95)00541-2.
- [40] F. W. Peek, *Dielectric phenomena in high-voltage engineering*. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1929.
- [41] C. Lübbert, “Zur Charakterisierung des gequenchten Zustandes im Elektroabscheider,“ Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, Cottbus, 2012.
- [42] V. Lebedynskyy, „Selbstregelnde bipolare Agglomeration im Elektroabscheider“, Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, Cottbus, 2020.
- [43] S. Kaiser, “Modellierung und Simulation von elektrostatischen Abscheidern nasser Bauart,“ Technische Universität Dortmund, Dortmund, 2012.
- [44] Marquard, A., Unipolare Aufladung nanoskaliger Aerosolpartikeln bei hohen Ladungsträgerdichten, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2006
- [45] Hirt, C.W., Nichols, B. D., Volume of fluid (VoF) method for the dynamics of free boundaries, *Journal of Computational Physics*, 39 (1), pp. 201-225, 1981
- [46] Brackbill J, Kothe D, Zemach C. A continuum method for modeling surface tension. *J Comput Phys*;100(2): 335–54, 1992
- [47] Schiller L, Naumann Z. A drag coefficient correlation. *VDI Zeitung* 1935; 77:318–20
- [48] Hinds, W. C., *Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*, New York, Wiley (1999)