

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

Hochspezifische partikuläre Nanomaterialien (NM) sind für zahlreiche ressourcenschonende und energieeffiziente Anwendungen hervorragend geeignet. Sie sind auf Grund ihres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses und der damit verbundenen extrem großen spezifischen Oberfläche in besonderem Maße in der Lage, Oberflächenreaktionen zu ermöglichen, wie sie beispielsweise bei Energietransferreaktionen, im Bereich der Sensorik und in der heterogenen Katalyse entscheidend sind. Darüber hinaus bietet die hohe spezifische Oberfläche vielfältige Möglichkeiten, die Partikeleigenschaften durch Funktionalisierung zu verändern und dies für die Weiterverarbeitung von Nanopartikeln (NP) zu Funktionsmaterialien zu nutzen. Wesentliche Herausforderungen sind jedoch die Abscheidung der Materialien ohne Zwischenschritt in Trägerflüssigkeiten und die Umsetzung dieser Direktabscheidung in kontinuierliche Prozesse. Die Untersuchung dieses Transfers (Waschvorgang) ist grundlegender Bestandteil des hier vorgestellten Forschungsprojektes und wird sowohl experimentell als auch numerisch untersucht.

Der Abscheideprozess zur Dispersionsherstellung ist auf dem Prinzip der Nasselektroabscheidung etabliert und wird exemplarisch für die Abscheidung von TiO_2 -NP angewandt. Im Vergleich mit anderen Nassabscheidern zeichnet sich der Nasselektroabscheider durch eine hohe Abscheideeffizienz bei Partikelgrößen im Nanometerbereich und einen geringen Energieverbrauch aus. Hochspezifische photokatalytisch aktive TiO_2 -NP finden in zahlreichen Industriebereichen Anwendung und eignen sich für die experimentellen Versuche auf Grund ihrer geringen Herstellungskosten im Vergleich zu anderen kostspieligeren NM (z. B. Ceroxid). Das hier vorgesehene Verfahren zur Herstellung von Dispersionen aus gasgetragenen NP ist unter Berücksichtigung der Partikeleigenschaften auf andere Materialien übertragbar.

Für das Projekt wurde ein kommerzieller Nasselektroabscheider mit einer Länge von 2 m der Firma ELSATEC verwendet.

Während des Betriebs wird ein partikelbeladenes Aerosol am Fußteil in den Abscheider geleitet, durchströmt das Mantelrohr, in dem die Elektrophorese stattfindet und verlässt den Abscheider gereinigt durch das Kopfteil. Als Anode dient ein Draht, der im Abscheiderrohr zwischen Kopf- und Fußteil gespannt ist. Die Elektrode wird durch ein im Kopfteil verbautes Hochspannungsnetzteil 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. Durch die zwei Einlassdüsen und das Reduzierstück kann sich auf der Strecke zum Mantelrohr ein Fallfilm stabilisieren, in welchem die Partikel abgeschieden werden.

Abbildung 1 zeigt den experimentellen Versuchsaufbau zur Herstellung und Abscheidung von Nanopartikeln aus der Gasphase in Flüssigkeiten. Das linke Bild gibt einen Überblick über 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. Im rechten Bildbereich ist die klare Waschflüssigkeit vor der Versuchsdurchführung zu sehen. Das mittlere Bild zeigt den Kern des Partikelsynthesereaktors. Deutlich zu erkennen ist die zentral brennende Flamme, in der die Nanomaterialien durch Verbrennungsmechanismen erzeugt werden. Auf dem rechten Bild ist die Dispersionsflüssigkeit, die sich aufgrund des TiO_2 -Gehaltes weiß gefärbt hat, sichtbar. Insbesondere an der unebenen Oberfläche, erzeugt durch das

Umpumpen der Dispersion im laufenden Prozess, wird deutlich, dass das Bild während des Versuchsbetriebes aufgenommen wurde.

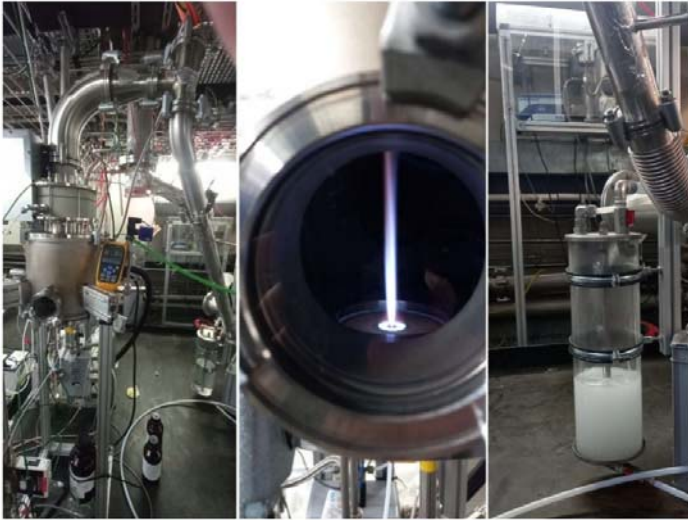


Abb. 1: Experimenteller Versuchsaufbau zur Herstellung und Abscheidung von Nanopartikeln aus der Gasphase in Flüssigkeiten. Links: Gesamtaufbau, Mitte: Verbrennungsflamme zur Partikelherstellung ohne Titanprekursor. Rechts: abgeschiedene Partikel in Waschflüssigkeit. Im Rahmen des Vorhabens wurden Partikel bei unterschiedlichen Parametern hergestellt und in Dispersion überführt. Dazu erfolgte zunächst die Untersuchung der Pulver und im Anschluss der Abscheidung die Charakterisierung der Dispersionen, zur Betrachtung inwieweit der Abscheidungsprozess die Partikelmorphologie beeinflusst.

Das 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 einer Probe ermittelt. In Abbildung 2 ist exemplarisch die Vermessung einiger Partikeln dargestellt. Die gelben Linien zeigen den Durchmesser der Partikel, welcher jeweils zur Ermittlung der Größenverteilung herangezogen wurde. 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 Partikel erkennbar.

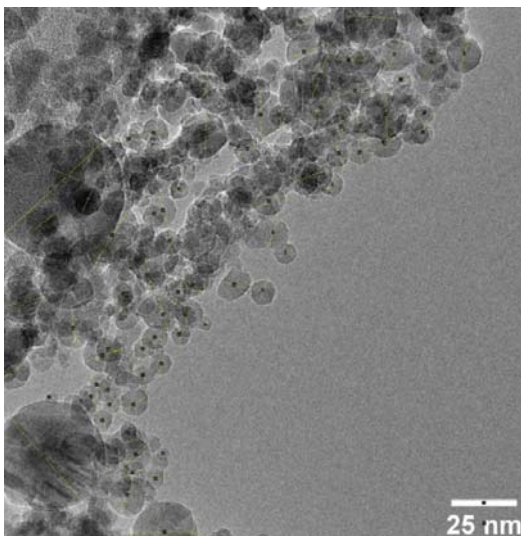


Abb. 2: HR-TEM-Bild von TiO_2 -Nanopartikeln aus einem Verbrennungsprozess

Abbildung 3 zeigt DLS-Daten von TiO_2 -Partikeln in wässriger Lösung. Die Materialien wurden zur Erzeugung der Dispersion mit dem Nasselektroabscheider abgeschieden. Es stellte sich heraus, dass im Rahmen von jeweils drei Messungen die Dispersionen stabil sind und die Materialien einen mittleren Agglomeratdurchmesser von rund 100 nm besitzen. Die Reproduzierbarkeit kann als gut erachtet werden, da sich in beiden Dispersionen übereinstimmende Messergebnisse bei der DLS-Charakterisierung ergeben. In Abbildung 4a und 4b sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der aufgetrockneten Dispersion dargestellt. Während in den Bildern der Abbildung 4a die Materialien zu größeren Ansammlungen von Agglomeraten beim Trocknen zusammengezogen wurden, ist in Abbildung 4b erkennbar, 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.

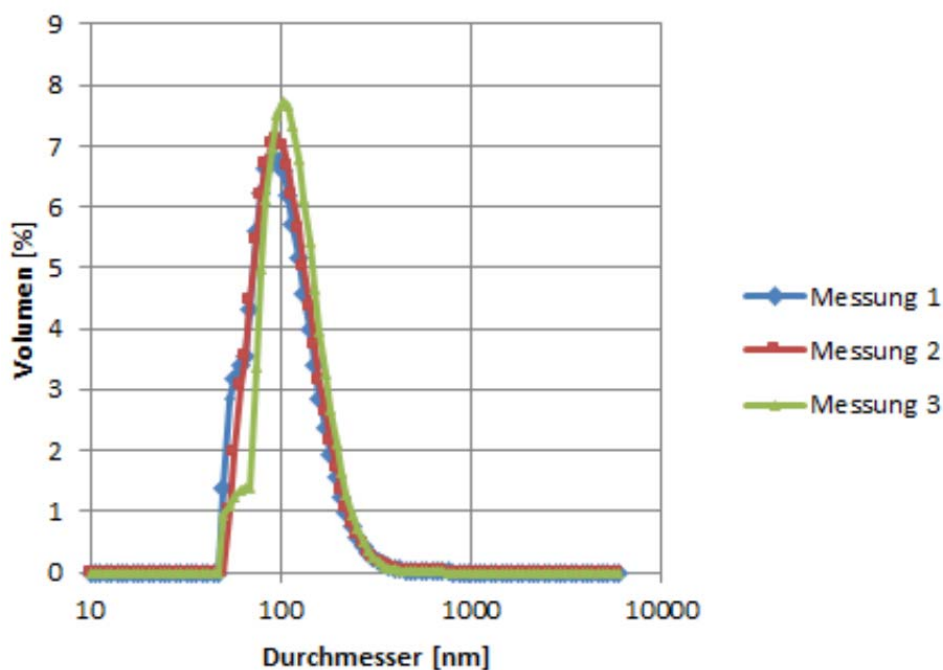


Abb. 3: DLS-Messungen an TiO_2 -Partikeln nach Abscheidung durch einen Nasselektroabscheider in wässriger Lösung.

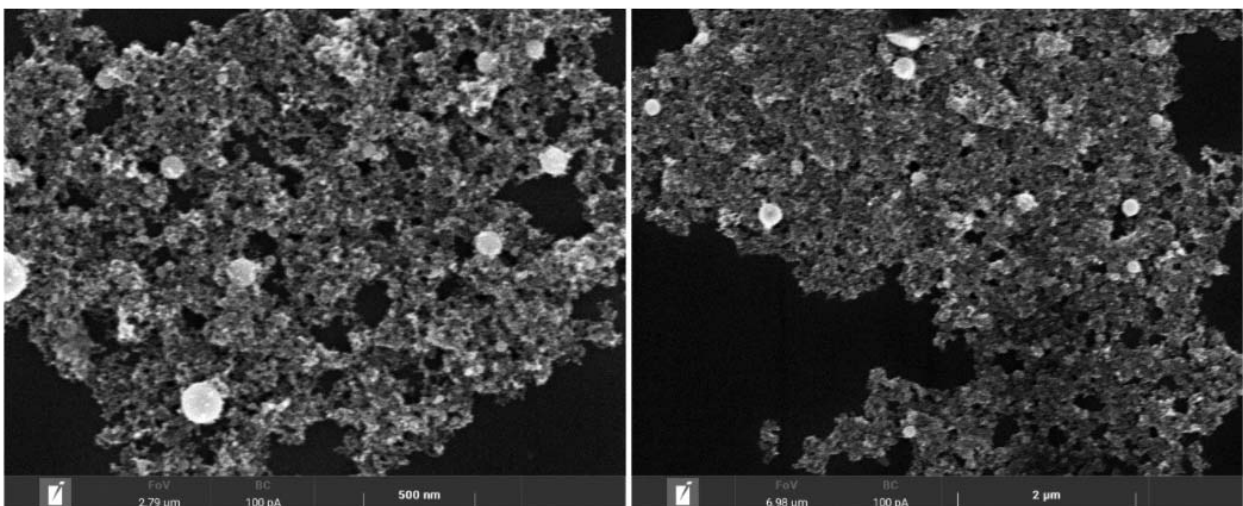


Abb. 4a: REM-Bilder von aufgetrockneter wässriger Dispersion mit TiO_2 -Nanopartikeln

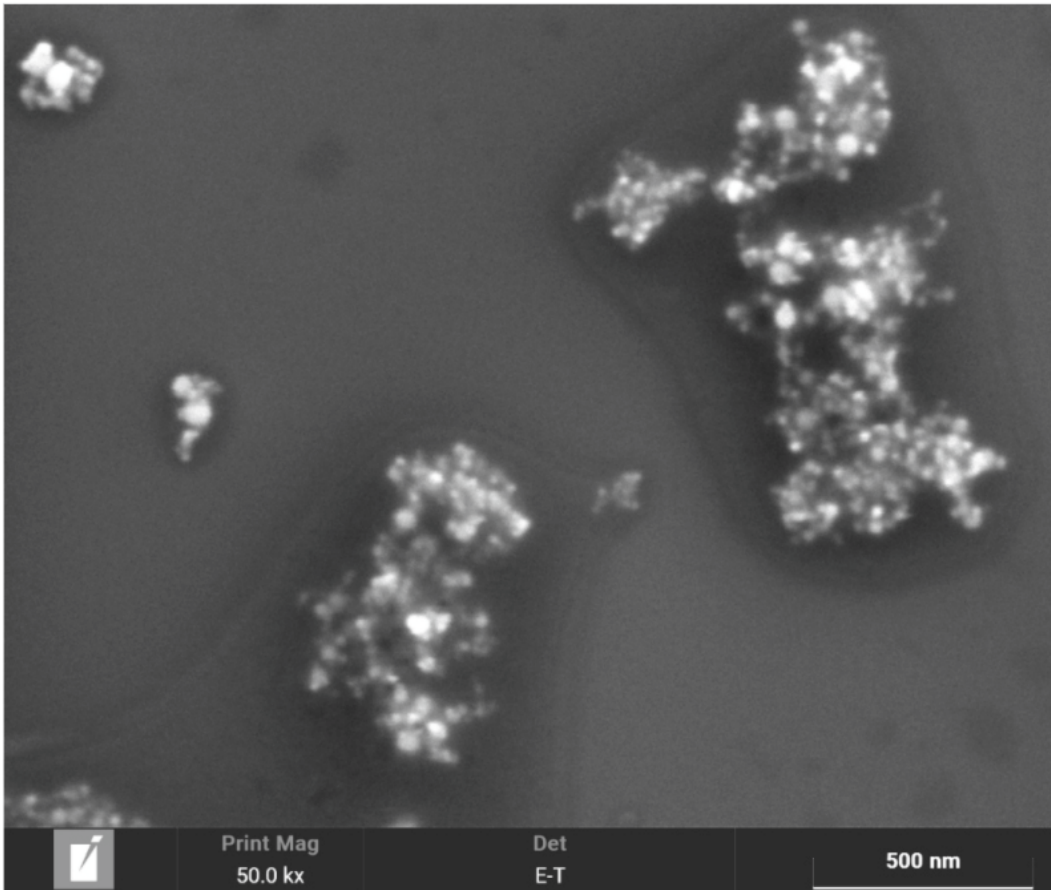


Abb. 4b: REM-Bilder von aufgetrockneter wässriger Dispersion mit TiO₂-Nanopartikeln analog zu Abbildung 4a jedoch mit einzelnen Agglomeraten.

Förderhinweis:

Das Forschungsvorhaben 20305 N der Forschungsvereinigung Umwelttechnik wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz