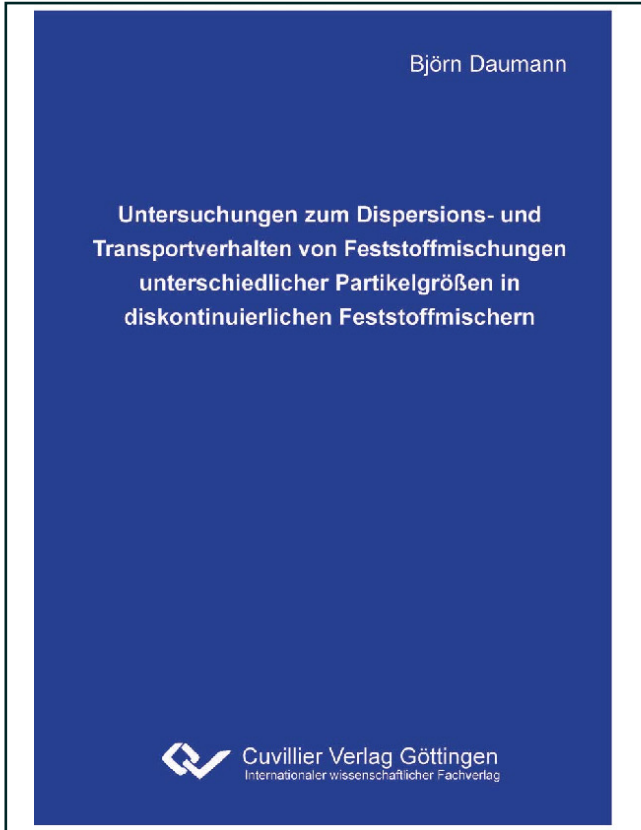




Björn Daumann (Autor)  
**Untersuchungen zum Dispersions- und  
Transportverhalten von Feststoffmischungen  
unterschiedlicher Partikelgrößen in  
diskontinuierlichen Feststoffmischern**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/617>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

### 2.3 Literaturübersicht

Die Geschichte des Mischens von Feststoffen ist so alt wie die Menschheit selbst. Bereits von Höhlenmenschen, wie auch für Wandmalereien in den ägyptischen Pharaonengräbern, wurden in einer Reibschale Mischungen aus Feststoffen (Pigmente) hergestellt. Bei der Herstellung von Naturkosmetik- oder Pharmazieprodukten sind bis heute Reibschalen zur Herstellung von Mischungen üblich. Die Druck- und Scherkräfte bewirken einen gekoppelten Dispergierungs- und Zerkleinerungsprozess, so dass sich ein homogenes Mischergebnis einstellt. In der dargelegten wissenschaftlichen Literatur wird über die Entwicklung des diskontinuierlichen Feststoffmischens mit dem Schwerpunkt der praktischen Anwendung, der Probenahme und deren statistischer Auswertung berichtet. Einen sehr ausführlichen Überblick über das Feld des Pulvermischens ist zu finden in SOMMER'S Beitrag zu der ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA des Pulvermischens, oder im Buch von WEINEKÖTTER (2000) und KAYE (1997). Die wissenschaftliche Literatur über das kontinuierliche Feststoffmischen ist in KEHLENBECK (2006) und DOPFER (2009) nachzulesen. Die in den Veröffentlichungen und Dissertationen beschriebenen Produkte sind in der Regel trockene Pulver, die eine Partikelgröße von etwa  $5\mu\text{m} \leq x \leq 5\text{mm}$  besitzen. Wegen der sehr großen Anzahl an Publikationen mit unterschiedlichen Feststoffen, Mischertypen, Mischprinzipien und Messverfahren ist ein Vergleich untereinander in der Regel schwierig bzw. nicht immer sinnvoll. Im Folgenden wird ein Überblick über die Entwicklung des diskontinuierlichen Feststoffmischens in den letzten 70 Jahren gegeben. In vielen wissenschaftlichen Veröffentlichungen zum diskontinuierlichen Feststoffmischen wird als Grundtyp die Mischtrommel (Drehrohr) ohne ein bewegtes Mischwerkzeug verwendet. Es sei aber darauf hingewiesen, dass dieselben Mechanismen des Pulvermischens in einem Feststoffmischer mit Mischwerkzeug stattfinden, so dass Vergleiche erlaubt sind.

Die ersten wissenschaftlichen Veröffentlichungen zum Feststoffmischen sind Mitte des letzten Jahrhunderts entstanden. LACEY (1943) entwickelte eine Methode, um Pulvermischungen unterschiedlicher Zusammensetzung beurteilen zu können. Für das Beurteilen der Mischungen wurde die Statistik zu Hilfe genommen. Es folgten weitere grundlegende Arbeiten von LACEY (1954), die eine noch bessere theoretische Basis für die Beurteilung der Anwendung der Statistik in der Feststoffmischtechnik schufen. Auch ist bereits schon an ein mathematisches Modell gedacht worden, was sich in einem Dispersionsmodell widerspiegelt.

Es sind eine Reihe von Versuchen mit Maschinen veröffentlicht worden, die auf rieselfähigen Mischgütern aufbauen. COULSEN *et al.* (1950) und WEIDENHAMM *et al.* (1955) wendeten die erarbeitete Theorie von LACEY praktisch an. CARLEY-MACAULY *et al.* (1962, 1964) entwickelte anhand der Theorie erste Mischgüteverläufe mit unterschiedlich farbigem Sand in einer Mischtrommel. In SHINNAR *et al.* (1962) ging die Entwicklung hin zu einem geeigneten Probennehmer für das Entnehmen von Pulvermischungen aus einem Feststoffmischer. Die durchgeführte Studie stellte an einem V-Mischer fest, dass es bei Feststoffmischungen aus unterschiedlichen Partikelgrößen zu Entmischungerscheinungen kommen kann.

MÜLLER (1966) baute seine Arbeit auf oben benannten, aber nicht beschriebenen Dispersionsmodell von LACEY auf, indem er Feststoff mit reiner Dispersion in einem Trommelmischer mit einem paddelförmigen Mischwerkzeug verteilte. Es konnte festgestellt werden, dass nur annähernd bei gleicher Partikelgröße, Dichte und Kornform eine homogene Mischung herzustellen ist. Den Mechanismus des Feststoffmischens hat MÜLLER in Feststoffmischen ohne selektiven Transport und

Feststoffmischen mit selektivem Transport unterteilt. Bei den Versuchen stellt sich eine homogene Zufallsmischung ohne selektiven Transport ein. Entmischungen/Segregation beschreibt MÜLLER mit einem selektiven Transport von Partikeln, da die homogene Mischung nicht zu erreichen ist. Die axiale Drift des Zweikomponentensystems im Feststoffmischer ist durch das KOLMOGOROW-Modell bzw. die FOKKER-PLANCK-Gleichung beschreibbar.

Parallel zu MÜLLER (1966) entwickelte HOGG *et al.* (1965, 1968) die Theorie des Dispersionsmodells so weiter, dass sich die daraus ergebende theoretische Gleichung für zwei gleichartige Pulver in einem Trommelmischer ohne Mischwerkzeuge beschreiben lässt. Durch Validierung der Dispersionsgleichung ist der kinetische Mischprozess zu berechnen. Die weitere Modellentwicklung für das Beurteilen von Pulvermischungen ging unter CAHN *et al.* (1967, 1968) weiter. In dieser Arbeit wurde numerische Simulationen, die aus einer Monte Carlo Simulation herrührte, mit praktischen Messungen von Pulvermischungen in einer Mischtrommel verglichen. Die bereits bekannten statistischen Parameter der Feststoffmischtechnik wurden angewendet. WILLIAMS (1968) beschrieb in einem Review die bereits erworbenen Erkenntnisse für die industrielle Anwendung. Die theoretischen Erkenntnisse, insbesondere die statistischen Kennzahlen waren schon sehr ausgereift, nur der Mechanismus der Entmischungen in einem Mischer ist noch nicht vollständig verstanden worden.

ULLRICH (1969) berichtet über die Entmischung von Glaskugelschüttungen in einer Mischtrommel. Durch geeignete Wahl der Partikelgröße sind die Entmischungserscheinungen durch Dichteunterschiede zu kompensieren. FAN *et al.* (1970) und SCHOFIELD (1976) legten Definition und Bestimmungsmethoden zur Beurteilung von Pulvermischungen fest, dabei sind alle notwendigen Erkenntnisse der Statistik veröffentlicht worden. FAN *et al.* (1970) stellt fest, dass mehr als 150 Veröffentlichungen über die statistische Auswertung existieren, jedoch wenige Ergebnisse über Modellierung oder Computersimulation von Feststoffmischprozessen vorliegen.

In den weiteren Jahren bis 1977 wurde das Dispersionsmodell weiter validiert, wie in THÝN *et al.* (1976), FAN *et al.* (1975, 1977) zu finden ist und die Mechanismen des Pulvermischens nach SOMMER (1977) noch näher spezifiziert. FAN *et al.* (1977) und SOMMER (1977) führten Messungen an einer horizontalen Mischtrommel ohne Einbauten durch und konnten die Mechanismen der Pulvermischung sowohl durch geeignete Modelle als auch Versuche belegen. SOMMER beschreibt die Mechanismen der Entmischung aus zwei Grundvorgängen. Diese sind die Entmischung aufgrund konvektiver Transportvorgänge und die Entmischungen durch eine konzentrationsabhängige Dispersion. Bei beiden Grundvorgängen ist keine homogene Mischung zu erreichen.

Seit 1978 bis 1991 fließt auf dem Gebiet des Feststoffmischens mehr industrielle Anwendung und die Entwicklung neuer Feststoffmischer, für pharmazeutische und kosmetische Produkte, Lebensmittel aber auch neue Mischprinzipien in der Bauindustrie, ein siehe auch BEITZEL (1981). Ein Überblick über die Erkenntnisse neuer Modelle, Folgen von Entmischungen und Mischertypen seit 1976 sind in YANO *et al.* 1978, in FAN *et al.* (1990) und POUX *et al.* (1991) nachzulesen.

Für BROADENT & BRIDGWATER (1993) ging es um die Frage, wie der Mischverlauf im Inneren einer Feststoffschüttung aussieht. Eine Probenahme liefert nur einen lokalen Eindruck über die Homogenität und spiegelt nicht das Mischverhalten an einzelnen gewünschten Positionen im Feststoffmischer. LAURENT *et al.* (2002) und JONES *et al.* (2007) untersuchten mit Hilfe einer radioaktiven Markierung das Bewegungsverhalten einzelner Partikel in einer Mischung. Zur Bestimmung der Mischgüte kam die PEPT-Tomographie (Positron Emission Particle Tracking) zum Einsatz. Damit

konnten sowohl die axiale Dispersion im Mischraum als auch einzelne Partikelgeschwindigkeiten erfasst werden. *BRIDGWATER* konnte die Zufallsbewegung von Tracerpartikeln nachweisen, verfolgen und auswerten. Die Beschreibung des Prinzips der radioaktiven Markierung einzelner Partikel ist bei *MERZ (1973)* und *HOLZMÜLLER (1977)* an einem kontinuierlichen Feststoffmischer zu finden.

*MÜLLER (1983)* und *BRIDGWATER (1995)* unterteilten die Mischertypen als erstes anhand ihrer Mischprinzipien wie pneumatisches Mischen, bewegter Behälter mit bewegten Einbauten oder ohne Einbauten, etc.. *BRIDGWATER (1995)* berichtet über die Problematik des Feststoffmischens in einem „high shear mixer“, was ein neues Forschungsgebiet des Feststoffmischens (Intensivmischer) erschloss, da dort mikroskopisch kleine Entmischungen und Zerkleinerungsprozesse auftreten. Ein solcher Intensivmischer ist an Kunststoffprodukten in *HOFFMANN (1995)* untersucht worden. Die Feststoffmischung bestand aus zwei Komponenten unterschiedlicher Partikelgröße, die sich im trockenen Zustand entmischen. Durch Zugabe von Wasser konnten die Kapillarhaftkräfte eine Entmischung unterbinden. Eine Verbesserung der Mischung durch Flüssigkeit ist nur in einem produktabhängigen hohen Feuchtebereich zu erkennen. Sonst bewirkt die Flüssigkeit nur eine sehr geringe Verbesserung der Homogenität.

In der Arbeitsgruppe von Prof. Ottino schuf *METCALFE et al. (1995)* eine theoretische Basis für den sich in einem Drehrohr ergebenden Schüttwinkel. Die Mischbarkeit von Feststoffen ist durch den Schüttwinkel und dessen Fließeigenschaften bestimmt und dadurch beeinflussbar. Die Segregation in Haufwerken stand im Zentrum der Untersuchungen von *KHAKHAR et al. (2001, 2003)*. Messungen in einem rotierenden Zylinder wurden mit theoretischen Ansätzen verglichen. Mit Hilfe einer Modellstudie konnten die Versuchsergebnisse mit ausreichender Genauigkeit abgebildet werden.

Die Entwicklung eines mathematischen Modells, das Modell der Markow Kette, ist in *BERTHIAUX & DODDS (1999)*, *AOUN-HABBACHE et al. (2002)*, *BERTHIAUX et al. (2005)* weiterentwickelt worden. Auch *KEUTER & PAHL (1995)* und *SOMMER (1996)* legten neue Ansätze für die kinetische Beschreibung des Mischprozesses in Veröffentlichungen dar. Die überwiegende Anzahl dieser mathematischen Modelle ist auf dem kontinuierlichen Mischprozess aufgebaut. Die Entwicklung der Modelle hin zur Diskreten Elemente Methode (DEM) nach *BERTRAND et al. (2005)* ist nur durch ideale Geometrien zu bewerkstelligen. Die sehr oft großen Vereinfachungen für eine Simulation oder auch sehr geringe Partikelanzahl machen es sehr schwierig, eine Modellbildung für einen realen Mischprozess zu unterstützen. Aus diesem Grund ist bis jetzt, für die jeweilige Produktklasse immer noch ein Messverfahren notwendig, um Feststoffmischungen zu beurteilen.

In den letzten zehn Jahren wurde sehr viel Forschungsaktivität in die Entwicklung der Messtechnik für das Beurteilen von Pulvermischungen investiert, um die zeitintensive Probenahme zu minimieren. Die folgenden Veröffentlichungen legen dies dar:

- Messung der laserinduzierten Fluoreszenz von Tabletten (*CHEE-KONG et al. (2002, 2004)*),
- Messverfahren zur Charakterisierung von Nanopulvern durch REM-Messungen, TEM-/EDX-Messungen oder AFM-Messungen (*WEI et al. (2002)*),
- Beurteilung des Pulvers durch bildgebende Messverfahren (*REALPE et al. (2003)*, *VELÁZQUEZ et al. (2003)* und *BERTHIAUX et al. (2006)*),
- Messung der Konzentration in einer Feststoffschüttung durch Röntgentomographie (*FU et al. (2004)*),

- Messung der elektrischen Kapazität einer Feststoffschüttung (*EHRHARDT et al. (2005)*),
- Messung der Konzentration von Pulvern mit NIR-Spektroskopie (Nah-Infrarot Spektroskopie) (*KEHLENBECK (2006)*),
- Messung der Konzentrationsverteilung im NMR (kernmagnetische Resonanz) (*HARDY et al. (2007)*).

Die Analyse der Proben findet bei den beschriebenen Messverfahren außerhalb des Mischraumes statt. Beinhalten die zu analysierenden Proben Komponenten, welche aushärten können, so sind außerhalb des Mischraumes angewendete Messverfahren eher ungeeignet. Eine Lösung des Problems können optische oder auch radiometrische Messverfahren sein, welche die Analyse direkt im Mischraum selbst ermöglichen. Es sind Versuche bekannt, die den Aufwand zur Beurteilung von konti-/diskontinuierlichen Feststoffmischern mit Hilfe moderner Spektroskopiemethoden reduzieren, in *MERZ (1973)*, *HOLZMÜLLER (1984)*, *WEINEKÖTTER (1993)*, *HABERMANN (2005)* und *KEHLENBECK (2006)*. Diese sind jedoch durch Limitierungen des zulässigen Probevolumens nur begrenzt einsetzbar. Ein Problem für alle Messverfahren stellt deren Kalibrierung dar, da jede Veränderung des Feststoffsystems eine erneute Kontrolle der Kalibrierung erfordert. Wird dies nicht beachtet, sind Fehler bei der Konzentrationsbestimmung die Folge.

Bei Chargenmischern wurden in jüngster Zeit Messmethoden angewendet, bei denen der diskontinuierliche Mischer entweder völlig mit Röntgenstrahlung durchleuchtet wurde oder PEPT-Messungen (Positron Emission Particle Tracking) zur Anwendung kamen, *YANG et al. (2004)*, *INGRAM et al. (2005)* und *PUYVELDE et al. (2006)*. Auch diese Methoden eignen sich nur für Labormischer mit begrenzter Kapazität. Optische Messmethoden mit Lichtleitern und CCD-Kameras kamen bei *STADLER (1993)*, *WIGHTMAN et al. (1996)*, *EICHLER (1998)*, *PUYVELDE et al. (1999)*, *AOUN-HABBACHE et al. (2002)*, *LANDWEHR (2005)* und *BERTHIAUX et al. (2006)* zur Anwendung. Hier wurde in allen Fällen die Bildanalyse zur Charakterisierung des Mischungszustandes verwendet. Diese Analysemethoden eignen sich besonders dann, wenn Partikel unterschiedlicher Farbe zu charakterisieren sind. Bei den oben genannten Autoren, welche die Bildauswertung verwenden, konnte auf das Entnehmen von Proben aus dem Mischraum nicht immer verzichtet werden, was notwendigerweise mit einer jeweils kurzzeitigen Unterbrechung des Mischbetriebes einhergehen musste.

In der aktuellen Forschung der Feststoffmischtechnik ist die Tendenz zu erkennen, dass immer kleinere Feststoffpartikel vermischt werden müssen (*PANAGIOTIS et al. (2007)*), was die zur Verfügung stehenden Messverfahren vor große Herausforderungen stellt. In den vergangenen Jahren wurden in der Synthese und der Anwendung von nanoskaligen Materialien große Fortschritte erzielt. Derartige Partikelsysteme sind in der Zwischenzeit fester Bestandteil in der Herstellung innovativer Produkte aus der Kunststofftechnik, der Elektronik aber auch der Biotechnologie geworden. Sehr häufig kommt eine nanoskalige Partikelkomponente auch nur als „Zusatzstoff“ zum Einsatz, d.h. sie ist mit einer grobskaligeren Partikelmatrix zu vermischen. Dies ist in den Arbeiten von Prof. Zimmermann (*DÜNISCH (2005)*) näher untersucht worden.

Werden ausschließlich die einzelnen Platzwechselfvorgänge von Partikeln betrachtet, so spricht *MÜLLER (1983)* von der Mikrovermischung. Bei der Makrovermischung gehen dagegen die gesamten Partikelkollektive in die Betrachtung ein. Makrovermischung findet beispielsweise dann statt, wenn Proben aus dem Mischraum

entnommen werden, um die Homogenität einer gesamten Feststoffmischung zu überprüfen. Einzelne Partikelstrukturen in der Mikrovermischung werden mit etablierten Messmethoden wie TEM-, REM-, oder AFM-Messungen betrachtet und bewertet. Die Struktur der Feststoffmatrix nach *WOOD et al. (2006)* spielt beispielsweise bei der Speicherchipherstellung in der Computerindustrie eine wichtige Rolle. Die molekulare und atomare Organisation der ultrafeinen Partikel hat einen erheblichen Einfluss auf die spätere Leistungsfähigkeit der Mikrochips.

Partikeldurchmesser von  $1\mu\text{m}$  und kleiner kommen beispielsweise auch in der Baustoffindustrie zum Einsatz. Beim Mischen von Hochleistungsbeton nach *SCHUBERT et al. (2003)* werden sehr feine Mikrosilikate ( $150\text{nm}$ ) eingesetzt, welche die Festigkeit des Betons um etwa das 5-10fache gegenüber herkömmlichen Rezepturen erhöhen, da die Feststoffporosität sehr stark reduziert wird. Die Zugabe von flüssigem Fließmittel niedriger Konzentration erschwert hierbei die Mischaufgabe und verlängert die Mischzeit erheblich. In der keramischen Industrie werden bei der Herstellung von Hochleistungskeramiken Nanopulver nach *HUA-HU et al. (2007)* verwendet, die ebenfalls zu hohen Festigkeiten führen und die Lebensdauer erheblich verlängern. Sowohl in der Baustoffindustrie als auch in der keramischen Industrie werden nach Abschluss des Mischprozesses Qualitätsprüfungen und bildgebende Messverfahren (Rasterelektronenmikroskopie) eingesetzt. Qualitätsprüfungen betreffen beispielsweise die Festigkeit des Materials oder den Strukturaufbau der Haufwerke. Fehlstellen und lokale Inhomogenitäten lassen das Gefüge beispielsweise bei Ultrahochfestbetonen erheblich schwanken. Die Problematik der Beurteilung von Strukturen sehr feiner Partikel mittels Bildgebung, wie z.B. der Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist deren kleines Probevolumen. Der kleine Bildausschnitt bzw. die geringe Anzahl der darin enthaltenen Partikel macht eine Betrachtungsweise der Struktur nicht aussagekräftig genug für eine repräsentative Beurteilung (*WEI et al. (2002)*).

In Veröffentlichungen aus der Industrie von *HABERMANN (2007, 2008, 2009)* konnte an einem Hochleistungsintensivmischer qualitativ nachgewiesen werden, dass sich Strukturveränderungen bei Partikeln um  $1\mu\text{m}$  und kleiner ergeben. Es fehlt jedoch die Aussage, wie die Strukturveränderung durch Zerkleinerungs- und Dispergierungsprozesse zustande kommt oder ob die Grenzflächeneigenschaften der Materialien entscheidend für eine Nanostrukturierung sind.

Die Schwierigkeit einer Mischaufgabe erhöht sich, wenn nicht nur ultrafeine Partikel vermischt werden sollen, sondern zusätzlich eine der Komponenten in niedriger Konzentration vorliegt. Besondere Schwierigkeiten ergeben sich, wenn die niedrig konzentrierte Komponente gegenüber den anderen Komponenten eine stark unterschiedliche Partikelgröße aufweist und in Wechselwirkung mit den anderen Komponenten tritt. Eine homogene Zufallsmischung ist dann nur sehr schwer zu erreichen, da Haftkräfte, wie die Van-der-Waals-Kraft, lokale Entmischungen verursachen können (*LINSENBÜHLER (2005)*). Schwierigkeiten beim Einmischen niedrig konzentrierter Komponenten in eine partikuläre Feststoffmatrix sind häufig in der Pharmaindustrie bei der Verteilung eines niedrig konzentrierten Wirkstoffes in ein Trägermaterial zu finden.

In *MEYER et al. (2004)* und *KURFE et al. (2005)* sind Partikelmischungen aus Partikeln  $x < 1\mu\text{m}$  und Partikeln  $x > 1\mu\text{m}$  mit Hilfe des Atomic-Force-Microscope (AFM) beurteilt worden. Die Güte des Mischprozesses ist am sinkenden Verlauf der Haftkraft zu erkennen. Andere Autoren wie *WEI et al. (2002)*, *MURAYAMA et al. (2005)* zeigen, dass es sehr schwer möglich ist homogene Feststoffmischungen von Partikelgrößen  $x < 1\mu\text{m}$  in gängigen Feststoffmischern zu erhalten. Die Beurteilungsmethoden waren alle bekannten Messverfahren der Nanotechnologie. Als ein geeignetes Mischver-

fahren stellt sich der RESS-Prozess (Rapid Expansion of Supercritical Solution) heraus, der sehr homogene Endergebnisse bei ultrafeinen Partikeln erreicht. Durch weitere Untersuchungen von YANG *et al.* (2003) und SANGANWAR *et al.* (2008,2009) ist es möglich definierte Agglomerate-, und Partikelgrößen mit Hilfe des RESS-Prozess in Partikelmischungen einzustellen. Andere Autoren wie LINSENBÜHLER *et al.* (2005), PFEFFER *et al.* (2005) beschichteten Träger-Partikel (Host-Partikel) und Nanopartikel (Guest-Partikel) durch elektrische Felder, wodurch sich definierte Partikelsysteme ergeben. In FROESCHKE *et al.* (2003) sind bei definierter Prallbeanspruchungen von Nanopartikeln in der Gasphase unterschiedliche Partikelgrößen untersucht worden. Hierbei ist festzustellen, dass der Energieeintrag durch den Prallvorgang die Verteilung der Nanopartikel, aber auch die Struktureigenschaften ändert. Alle Untersuchungen stellen jedoch nicht näher dar, wie sich die Struktur der Nanopartikel oder auch der zeitliche Verlauf der Homogenität ausbildet, und wie die Nanopartikel an der Grenzfläche zu verändern sind. In der nun folgenden Studie sind zwei gängige Intensivmischer dargestellt, mit denen es möglich ist, die bimodalen Mischungen aus Nanopartikeln homogen zu verteilen. Des Weiteren ist der Verlauf der Struktur der Partikel zu untersuchen und auch die Veränderung der Partikel durch die hohen Energieeinträge. Zur Bestimmung der Güte von Nanopartikelmischungen ist es notwendig zu wissen, welche Messgrößen ein geeignetes Instrument zur Bestimmung der Mischzeit darstellen.

Aus den Literaturquellen zeigt sich, dass eine systematische Überprüfung der Mischbarkeit von sehr groben Produkten bis ultrafeine Produkte in unterschiedlichen Feststoffmischergrößen und -typen fehlt bzw. nur sehr begrenzt durchgeführt wurde. Die Ursache liegt in den unterschiedlichen notwendigen Messprinzipien und notwendigen Mischertypen zur Beurteilung der Feststoffmischungen. Die daraus erlangten Erkenntnisse werden in den folgenden Arbeitshypothesen weiterentwickelt.

## 2.4 Zielsetzung dieser Arbeit

### ***Pulver- und Mehrkomponentenmischungen aus Partikelgrößen $x \geq 1 \mu\text{m}$***

Alle bei der Literaturrecherche erfassten Messverfahren, Mischertypen oder Modellvorstellungen weisen spezifische Vor- und Nachteile auf. Jedes dieser Verfahren hat seine Berechtigung zur Charakterisierung von Pulvern einer definierten Partikelgröße. Unterschiedliche Produkte und Mischer erlauben nur sehr begrenzt einen Vergleich, da die jeweiligen Autoren unterschiedliche charakteristische Bestimmungsgrößen herangezogen haben. In der Regel wird die Vergleichbarkeit auch noch durch unterschiedliche Modellvorstellungen erschwert. Für die in dieser Forschungsarbeit beschriebenen Produkte soll immer dieselbe Vorgehensweise, aber auch dieselbe Modellgröße verwendet werden, damit sinnvolle Vergleich möglich sind. Der Vergleich bezieht sich auf die Bestimmung des Homogenitätsverlaufes für unterschiedliche Pulvermischungen.

Die Bestimmung der Hauptzielgröße, die Mischzeit, wird sehr oft durch Offline-Messverfahren, wie bereits in der Literaturübersicht dargestellt, beschrieben. Dabei ist die Homogenität durch aussagekräftige Messgrößen zu bestimmen. Um den Versuchsaufwand noch deutlicher zu reduzieren, ist ein Onlinemessverfahren zu entwickeln, das eine zügige Bestimmung der Messgrößen erlaubt.

Da für absatzweise betriebene Feststoffmischer die Hauptzielgröße die Mischzeit ist, stellt sich für diese Forschungstätigkeit die Frage, wie der Verlauf der Homogenität (Mischgüteverlauf) ohne eine herkömmliche Probenahme zu bestimmen ist. Für

diese Bestimmung soll eine einfache Charakterisierungsgröße vorliegen, die Vergleiche bei unterschiedlichen Maschinengrößen und Betriebsparametern erlaubt, was unabhängig vom verwendeten Messverfahren geschieht. Der Charakterisierungsparameter ist aus der Dispersionsgleichung zu ermitteln.

Der in dieser Arbeit dargelegte Fortschritt für die Mischungsanalyse liegt in der Entwicklung einer Bildauswertungsmethode ohne Probennahme zur direkten Ermittlung des Konzentrationsverlauf und der Mischgüteverteilung während des Mischvorganges im Mischapparat. Eine CCD-Videokamera registriert den Mischprozess während der gesamten Mischzeit, so dass jederzeit auf bestimmte Sequenzen zurückzugreifen ist und beliebig viele Messpunkte für den Mischgüteverlauf generierbar sind. Ein Vorteil dieser Messmethode ist, dass die Kamera bei Änderung der Baugröße des Mixers oder des Probenvolumens flexibel anzupassen ist. Außerdem besteht jederzeit Zugriff auf die Rohdaten, um gegebenenfalls die Auswertungsmethode variieren zu können. Schließlich können bewegte Bilder des gesamten Mischprozesses den zeitlichen Vorgang im Mixer anschaulich verdeutlichen.

Die Bestimmung des Mischgüteverlaufs „online“ ist anhand einer Modellmischung zu überprüfen und auf die praktische Anwendung zu validieren. Hier ist eine breite Produktpalette zwischen wenigen Mikrometern bis mehreren Millimetern denkbar. Die Auswahl von unterschiedlichen Mischertypen und Versuchsprodukten soll den Überblick über das Mischverhalten besser verdeutlichen. Durch die verwendete Charakterisierungsgröße sind Vergleiche bei unterschiedlichen Mischertypen möglich.

Aus der recherchierten Literatur ergeben sich Arbeitshypothesen, die die weitere Forschungsarbeit begründen:

- Die Beurteilung von Pulvermischungen unterschiedlicher Partikelgröße ist anhand gleicher Meßverfahren nicht durchzuführen. Ist es möglich, durch Verwendung des Dispersions- und Transportkoeffizienten einen Vergleich zwischen den unterschiedlichen Beurteilungsmethoden herzustellen?
- Um eine höhere Homogenität in einem diskontinuierlichen Feststoffmischer zu erzielen, ist die Kenntnis über das Entmischungsverhaltens des Feststoffes notwendig. Existiert für die praktische Anwendung eine geeignete charakteristische Beurteilungsgröße für die Entmischung?
- Die Aussagekraft des Dispersions- und Transportkoeffizienten findet aktuell keine praktische Anwendung. Ist durch eine bessere Darstellungsweise und Auswertemethode ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Mischzeit und dem Entmischungsvorgang im diskontinuierlichen Feststoffmischen herzustellen?

### ***Pulvermischungen aus Partikelgrößen $x \leq 1 \mu\text{m}$***

Die sich bei den feinen Partikeln ergebenden Wechselwirkungen (siehe auch Literaturrecherche Kapitel 2.3) untereinander haben zur Folge, dass sich Nanostrukturen ausbilden. Diese Strukturen beeinflussen die Feststoffe so, dass sich unterschiedliche Produkteigenschaften verändern. Bei Nanopartikeln ist nicht nur die Homogenität eine entscheidende Einflußgröße, sondern auch die resultierende Strukturveränderung während eines Mischprozesses.

Bei der Beurteilung der Mischgüte von feinsten Feststoffpartikeln entsteht ein erheblicher Aufwand zur Analyse selbst kleinster Probemengen z.B. mit einem Transmissionselektronenmikroskop. Die Einbeziehung von statistischen Auswerte-



verfahren, die bei herkömmlichen Feststoffmischungen in der Mischtechnik üblich sind, sind auch bei nanoskaligen Pulvermischungen erforderlich. Ansonsten können nur zufällige und nicht repräsentative Einblicke phänomenologischer Art gewonnen werden, die nicht statistisch abgesichert und in ihrer Aussagekraft sehr eingeschränkt sind. Aussagen über den Erfolg einer Nanostrukturierung in einer Gesamtmischung sind nicht möglich, wenn zu wenige Partikel zu analysieren sind. Das Ziel des Forschungsvorhabens ist es, die sich ausbildenden Strukturen von niedrig konzentrierten feinsten Partikelkomponenten in Feststoffschüttungen durch gezielte mechanische Beanspruchung während des Mischprozesses zu beeinflussen und die resultierenden Strukturen repräsentativ zu charakterisieren. Ein Vergleich zwischen dem Mischgüteverlauf aus Konzentrationsmessungen und dem zeitlichen Verlauf von Strukturparametern sollte ein besseres Verständnis für die Kinetik des Konzentrationsausgleiches und der Strukturbildung durch die Partikelwechselwirkung erbringen. Bei der Verwendung von unterschiedlich modifizierten Feststoffmischungen (hydrophobe/hydrophile Partikel) soll nachgewiesen werden, dass bei Verwendung von gleicher Messtechnik durchaus Homogenitäts- und Strukturunterschiede vorhanden sind, die einen Mischprozess entweder erleichtern oder erschweren können. Es ist zu klären, wie sich die Homogenität einer Mischung durch Maschinengrößen und Betriebsparameter beeinflussen lässt, bzw. wie sich unterschiedliche Grenzflächeneigenschaften der Partikel auswirken.

Aus der recherchierten Literatur ergeben sich weitere Arbeitshypothesen, die die weitere Forschungsarbeit begründen:

- Die gegenwärtig eingesetzte Meßtechnik und die bestehende Literatur über nanostrukturierte Pulvermischungen erlaubt es nicht statistisch abgesicherte Aussagen mit sinnvollem Arbeitsaufwand zu gewinnen.
- Der Einsatz von nanoskaligen Komponenten in Partikelmischungen führt zu stark veränderten Produkteigenschaften. Sind diese Produkteigenschaften durch gezielte Maßnahmen beeinflussbar?
- Ein Zusammenhang zwischen der Struktur ultrafeiner Feststoffmischungen und der Homogenität (Mischgüte) ist nicht bekannt. Könnte durch diesen Zusammenhang ein besseres Verständnis zwischen Mischzeit und einer Nanostrukturierung stattfinden? Lässt sich durch eine gezielte Beeinflussung der Grenzfläche eine bestimmte Nanostruktur erzeugen und die Mischzeit beeinflussen?
- Die Übertragung der Theorie von Partikel größer als ein Mikrometer auf Partikel von kleiner einem Mikrometer soll eine weitere Verknüpfung der Feststoffmischtechnik bringen. Lässt sich die Theorie bestätigen, dass erzielten Ergebnisse von Dispersions- bzw. Transportkoeffizienten in aussagekräftige Einflußgrößen zu überführen sind?