1 Einleitung

Der Ausdruck Dispersion kennzeichnet ein Stoffsystem mit einer oder mehreren fein verteilten dispersen Phasen (Feststoff oder Flüssigkeit) in einem Dispersionsmittel (Flüssigkeit oder Gas). Das Dispergiermittel stellt dabei die so genannte kontinuierliche Phase dar. Dispersionen aus feinsten Partikeln mit Abmessungen bis in den Nanometerbereich (nanoskalige Dispersionen) sind Ausgangsstoffe fürvielfältige Produkte wie hochwertige Farben, Bauteile aus Hochleistungskeramik oder Schleifpasten für die Halbleiterproduktion. Wässrige nanoskalige Dispersionen werden auch zunehmend in der Papierindustrie, der Textilindustrie und der Lederindustrie zum Färben, Beschichten und Kleben benötigt (RIPPERGER et al. , 2000). Das Verhalten dieser Dispersionen unterscheidet sich deutlich von Dispersionen mit gröberen Partikeln. Ursache dafür sind Oberflächeneffekte, die bei abnehmender Partikelgröße für viele qualitätsrelevante Eigenschaften der Dispersion entscheidend sind.

In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich nanoskalige Oxide (Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid) verwendet, die durch einen Pyrolyseprozess hergestellt wurden. Derartige Systeme koagulieren im Prozessraum und bilden Aggregate, die bis zu einige hundert Nanometer erreichen können. Bei der Herstellung von Dispersionen aus derartigen Strukturen bilden sich aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche von bis zu 400 m^2/g neben den durch Sinterbrücken gebildeten Primär-Aggregaten auch Sekundärstrukturen aus, die durch anziehende van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Das Dispergieren derartiger Strukturen erweist sich daher als relativ schwierig.

Das Dispergieren hochdisperser Pulver, d.h. Pulver mit einer Partikelgröße kleiner 10 µm, lässt sich im wesentlichen in zwei Schritte unterteilen: Zunächst muss der Feststoff möglichst ohne Gaseintrag durch die Flüssigkeitsoberfläche in das Innere der Flüssigkeit eingebracht werden. Dieser Schritt wird auch als Immergieren oder Benetzen bezeichnet und ist bei hochdispersen Systemen vielfach zeitbestimmend. Anschließend müssen die immergierten Partikel in der Flüssigkeit verteilt (dispergiert) werden, wobei die (in Flüssigkeit häufig abgeschwächten) interpartikulären Anziehungskräfte überwunden werden müssen. Mitunter müssen die dispergierten Partikel in geeigneter Weise gegen Reagglomeration stabilisiert werden. Beide Teilschritte - Benetzen und Dispergieren - unterliegen unterschiedlichen physikalischen Gesetzen und werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit getrennt voneinander diskutiert.

Den positiven Produkteigenschaften hochdisperser Pulver, z.B. deren hohe spe-

zifische Oberfläche, stehen auch einige Eigenschaften gegenüber, die das Arbeiten mit diesen Systemen erschweren. Dazu zählen u.a. ihre starke Tendenz zur Agglomeration, die niedrige Schüttdichte, schlechtes Fließverhalten, erschwertes Benetzungs- und Dispergierverhalten und die generell schlechten Handhabungseigenschaften, die auch eine Lagerung und den Transport erschweren. Durch Instantisierung der Ausgangsmaterialien kann man dem Pulver eine ausreichende Rieselfähigkeit, eine verbesserte Schüttdichte sowie eine geringere Neigung zum Stauben verleihen. Neben diesen Vorteilen kann durch eine Granulierung der hochdispersen Pulver eine verbesserte Benetzbarkeit bzw. Redispergierbarkeit erreicht werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Verfahren zum Instantisieren verwendet, abhängig von den Produkteigenschaften der verwendeten Ausgangsmaterialien. Das Verfahren der Sprühgefriergranulation (MORITZ, 1995), das am Fraunhofer Institut IKTS (Institut für Keramische Technologie und Sinterwerkstoffe), Dresden, angewendet und weiterentwickelt wird, bietet die Möglichkeit, lockere, rieselfähige, weitgehend homogene und gut redispergierbare Agglomerate herzustellen. Bei diesem Verfahren werden die Vorteile der Sprühtrocknung, beispielsweise die Produktion annähernd kugelförmiger Granulate, mit denen der Gefriertrocknung kombiniert, die durch Ausschluss von Kapillarkräften infolge Sublimation des Suspensionsmediums für geringe Partikelhaftung zwischen den Primärpartikeln sorgen (MORITZ, 2002).

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird das Benetzungsverhalten nativer und agglomerierter nanoskaliger Partikelsysteme mit geeigneten Messmethoden untersucht und Modelle zur Beschreibung der Benetzungskinetik herangezogen.

Die durch geeignete Messmethoden hinsichtlich des Benetzungsverhaltens charakterisierten Partikelsysteme werden im zweiten Teil der Arbeit in wässriger Umgebung dispergiert. Zur Herstellung der Dispersionen werden industriell häufig Rotor-Stator-Systeme (Dissolver) und Rührwerkskugelmühlen eingesetzt. Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, dass aufgrund inhomogener Leistungsverteilungen ein sehr hoher spezifischer Leistungseintrag realisiert werden muss, um die stabilen Agglomeratverbände aufzubrechen. Durch den Einsatz von hochfrequenten Ultraschall können dagegen bei geeigneter Prozessführung hohe Leistungsdichten in die Dispersion eingetragen werden [BEHREND, 2002]. Im Rahmen der Arbeit werden verschiedene kommerzielle Ultraschallsysteme in absatzweiser und kontinuierlicher Betriebsweise bei Variation der Betriebsparameter (spezifische Energie, Leistungsdichte, Verweilzeit) für die Herstellung der Dispersionen eingesetzt. Das Dispergier- bzw. Desagglomerierergebnis wird mittels Laserlichtbeugung, dynamischer Lichtstreuung und elektroakustischen Methoden charakterisiert. Neben den klassischen Rotor-Stator Systemen und Ultraschall wird ein spezielles Hochdruckverfahren verwendet, das bei Drücken bis zu 350 MPa die Dispersion absatzweise durch eine Homogenisierdüse fördert. Dieses Verfahren hat sich für den Tropfenaufbruch beim Feinstemulgieren bewährt [STANG, 1998; SCHU-

BERT, 2003; AGUILAR, 2003] und wird im Rahmen der Arbeit auf das Dispergieren feiner Feststoffpartikeln angewendet. Zur Beschreibung des Dispergier- und Desagglomerierergebnisses wird das aus der Feststoffzerkleinerung und dem kontinuierlichen mechanischen Emulgieren bekannte Konzept der Energiedichte herangezogen (KARBSTEIN, 1994; SCHUCHMANN, 2004). Ausgehend von den Erkenntnissen aus den vorangegangenen Abschnitten über die Besonderheiten der einzelnen Dispergiersysteme wird ein direkter Vergleich der Systeme anhand der aufgewendeten spezifischen Energie vorgenommen. Aus diesem Vergleich lassen sich Schlussfolgerungen hinsichtlich der Effizienz und der Praxistauglichkeit der Verfahren ableiten.

2 Grundlagen und Stand des Wissens

2.1 Gestaltung partikulärer Produkte

Die Produkteigenschaften disperser Systeme hängen in unterschiedlicher Weise von den Strukturparametern wie Partikelgröße und Morphologie ab. Über die sogenannte *Eigenschaftsfunktion* (RUMPF, 1967; BORHO, 1991) werden die Qualitätsmerkmale mit der Mikrostruktur des Systems verknüpft. Auf der anderen Seite wird die Mikrostruktur des Systems durch die Art des Herstellungsverfahrens, den Prozessparametern (Energieeintrag, Verweilzeit) und der Verwendung von Hilfs- und Zusatzstoffen bestimmt.

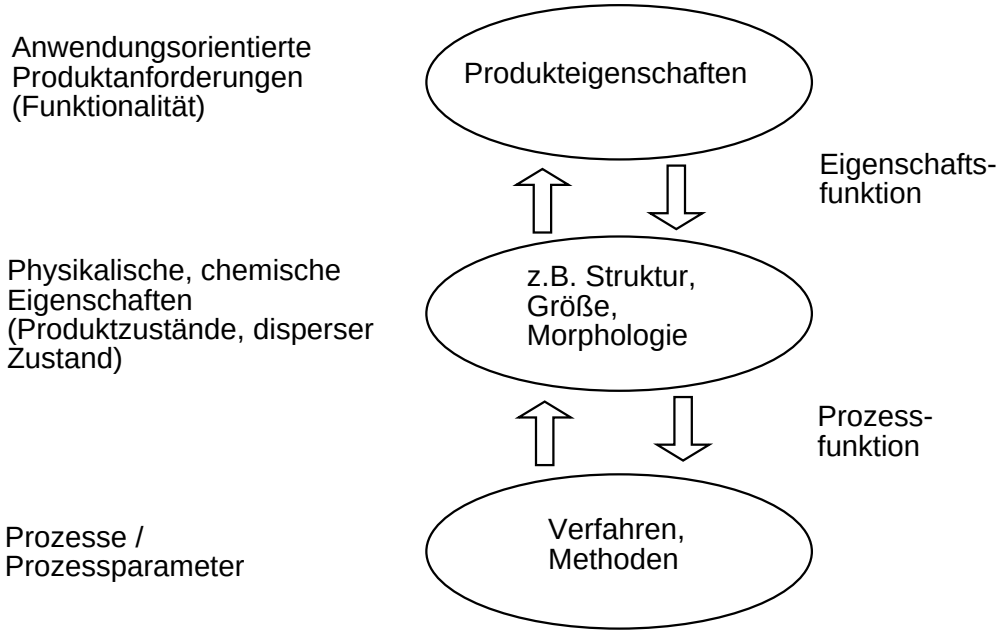

Abb. 2-1: Bedeutung von Prozess- und Eigenschaftsfunktion

Der entsprechende funktionale Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur des Systems und den Prozessbedingungen (s. Abb. 2-1) wird auch als *Prozessfunktion* bezeichnet (KREKEL UND POLKE, 1992; POLKE, 1995). Die Bedeutung der Produktgestaltung in der Verfahrenstechnik wird in dieser Arbeit auf unterschiedlicher Weise deutlich: Für die Herstellung von Dispersionen aus hochdispersen oxidischen Pulvern ist die Stabilität ein wichtiges Qualitätsmerkmal. Diese kann über physiko-

chemische Eigenschaften wie Partikelgröße und das Zeta-Potential eingestellt werden. Für einige kontinuierlich betriebene Dispergierverfahren sind Kenntnisse über die maßgeblichen Prozessfunktionen bereits vorhanden. So ist es beispielsweise möglich, über das in Kapitel 2.2.2.2 angeführte Konzept der Energiedichte (KOGLIN, 1991; KARBSTEIN, 1994; SCHUCHMANN, 2004) die erreichbare Partikelgröße direkt mit den Prozessparametern zu verknüpfen. Die Gültigkeit dieser Funktionen muss für den jeweiligen Anwendungsfall und den zugrundeliegenden Prozess einzeln geprüft werden.

Als weiteres Beispiel für eine gezielte Produktgestaltung wird in dieser Arbeit die Verbesserung der Handhabungseigenschaften submikroner Partikel durch geeignete Agglomerier- bzw. Granulationsverfahren diskutiert. Es existieren zahlreiche Varianten zur Granulation, wobei die Qualität der Granulate entscheidend sowohl von der Verschaltung der Maschinen und Apparate (unit operations) als auch von der eingesetzten Granulationsflüssigkeiten abhängt (RÄHSE, 2004).

Durch das Verfahren der Sprühtrocknung oder der Sprühgefriergranulation (vgl. Abschnitt 2.3.1 und 2.3.2) können gut fließfähige, staubarme und stabile Agglomerate mit guten Instanteigenschaften hergestellt werden. Das Benetzungsverhalten als primäres Qualitätsmerkmal wird dabei im wesentlichen von der Agglomeratstruktur, der Agglomeratgrößenverteilung und der Porosität bestimmt. Diese strukturellen Eigenschaften wiederum werden durch die Prozessführung (Feststoffgehalt, Sprühparameter, Trocknungsbedingungen) festgelegt.

2.2 Theoretische Beschreibung des Dispergierprozesses

2.2.1 Benetzen der Partikel

Pulverförmige Stoffe müssen häufig vor der Weiterverarbeitung in eine Flüssigkeit eingebracht werden. Dabei spielen die *Instanteigenschaften* eine wichtige Rolle für die Qualität solcher Produkte. Unter Instanteigenschaften werden u.a. die Benetzbarkeit, das Untersinkvermögen sowie die Dispergierbarkeit zusammengefasst (PFALZER, 1973,SCHUBERT,1996). Die Benetzung der Partikel ist in jedem Fall der erste und häufig auch zeitbestimmende Schritt beim Einbringen eines Pulvers in eine Flüssigkeit.

Für die Praxis ist die Kenntnis des zeitlichen Benetzungsverlaufes einer Pulverschüttung, d.h. die Benetzungskinetik, eine wichtige Information zur Charakterisierung der Produkteigenschaften.

Physikalische Ursache für die Bildung eines *Randwinkels* an der Dreiphasengrenzlinie (Berührungslinie von Flüssigkeit, Gas und Feststoff) ist die Bedingung, dass die Grenzflächenenergie minimal sein muss. Im Gleichgewicht erhält man aus einer Kräftebilanz (s. Abb. 2-2) an der Dreiphasengrenzlinie die Young'sche Gleichung:

$$\cos\delta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \tag{2-1}$$

Für Randwinkel $0° \leq \delta < 90°$ spricht man von benetzenden Flüssigkeiten, für Randwinkel $90° \leq \delta < 180°$ von nicht benetzenden. Für den einfachen Fall der Bestimmung statischer Randwinkel auf glatten, homogenen Oberflächen genügt es, durch Anlegen der Tangente an die seitliche Projektion des ruhenden Tropfens im Bereich der Dreiphasengrenzlinie den Kontaktwinkel zu messen.

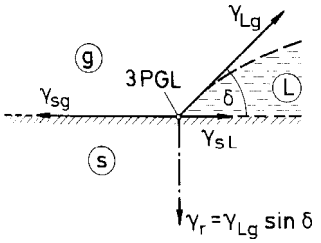

Abb. 2-2: Schnitt durch die Spannungsflächen eines Systems aus Feststoff (s), Flüssigkeit(l) und Gas (g)

Im Gegensatz dazu erweist sich die Randwinkelmessung auf pulverförmigen Feststoffen als schwierig, da indirekte Messmethoden verwendet werden müssen (SCHUBERT, 1990; SCHLÜNDER, 1996). Einen Überblick über die verschiedenen Messmethoden zur Bestimmung der Benetzbarkeit von Pulvern geben *Schubert* (SCHUBERT, 1968) und *Buckton* (BUCKTON, 1993).
Bei porösen Partikelsystemen, die eine rauhe und chemisch heterogene Oberfläche aufweisen, nehmen dynamische Effekte einen starken Einfluss auf die Bewegungsrichtung und die Geschwindigkeit der Dreiphasengrenzlinie relativ zum Feststoff und damit auf den Randwinkel. Befeuchtung oder Imbibition bezeichnet den Vorgang, bei dem die Flüssigkeit allein durch die Wirkung des Kapillardruckes in ein poröses System eindringt. Das einfachste System ist eine einzelne, zylindrische Kapillare mit dem Radius r (s. Abb. 2-3). Für die Zylinderkapillare ist der Kapillardruck p_k durch folgende Gleichung gegeben:

$$p_k = \frac{2\gamma_l}{r}\cos\delta \qquad (2\text{-}2)$$

mit γ_l = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

Ist die Flüssigkeitssäule noch in Bewegung, wird der Randwinkel dynamischer Vorrückrandwinkel genannt und hängt von der Geschwindigkeit des Meniskus ab.

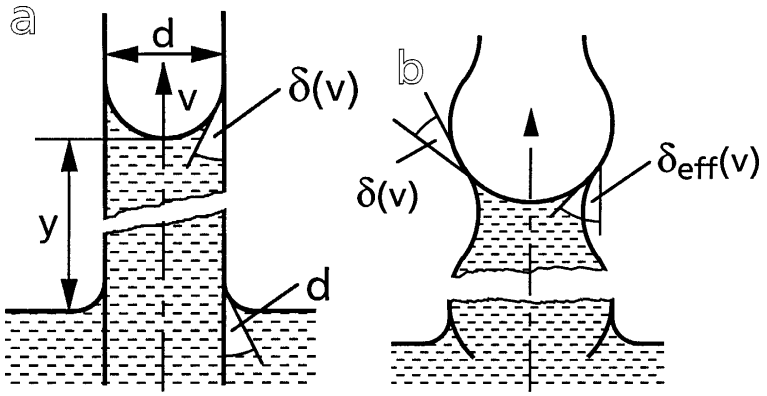

Abb. 2-3 Modelle zur kapillaren Befeuchtung: a) zylindrische Kapillare mit gleichbleibendem Querschnitt, b) Kapillare mit wechselndem Querschnitt, aus (SCHUBERT, 1990)

Modelle zur Beschreibung der Benetzungskinetik beinhalten eine vereinfachte Darstellung der Geometrie, Stoffeigenschaften sowie physikalische Gesetze, die diese Eigenschaften miteinander verknüpfen. Die exakte Beschreibung des Porensystems

eines Haufwerks realer, unterschiedlichst geformter Partikeln ist auch mit neuesten Simulationsmethoden nicht mit vertretbarem Aufwand möglich. Üblicherweise verwendete Kapillarmodelle gehen daher im einfachsten Fall von einem charakteristischen Durchmesser einer Zylinderkapillare aus (s. Abb. 2-3, links) oder von einer Verteilung verschieden großer Zylinderkapillaren, die das Haufwerk parallel durchdringen. Die für die Benetzung bzw. Penetration des Haufwerks relevanten Stoffeigenschaften sind hierbei die Grenzflächenspannung γ_l , die Flüssigkeitsviskosität η_l , der Benetzungsrandwinkel δ sowie ein oder mehrere charakteristische Kapillardurchmesser d_K . Das Eindringen der Flüssigkeit wird über ein Kräftegleichgewicht zwischen dem Kapillardruck und dem Widerstand berechnet, den die Flüssigkeit beim Durchströmen der Kapillare(n) erfährt.Umgekehrt werden bei Messungen an realen Systemen diese Größen aus einer gemessenen Benetzungskinetik rekonstruiert.

Ein einfacher Ansatz unter Annahme einheitlicher Zylinderkapillaren des Durchmessers d_K führt zur bekannten Washburn-Gleichung (WASHBURN, 1921; KIESVAARA, 1993), die auch in komerziellen Messystemen zur Bestimmung des Randwinkels δ aus gemessenen instationären Befeuchtungskurven verwendet wird:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\gamma_l d_K \cos\delta}{8\eta_l h} \quad \text{bzw.} \quad h = \sqrt{\frac{\gamma_l d_k \cos\delta}{4\eta_l} t} \qquad (2\text{-}3)$$

Abb. 2-4 zeigt schematisch drei Beispiele für den möglichen Verlauf eines Benetzungsexperiments (SCHUBERT, 1990).

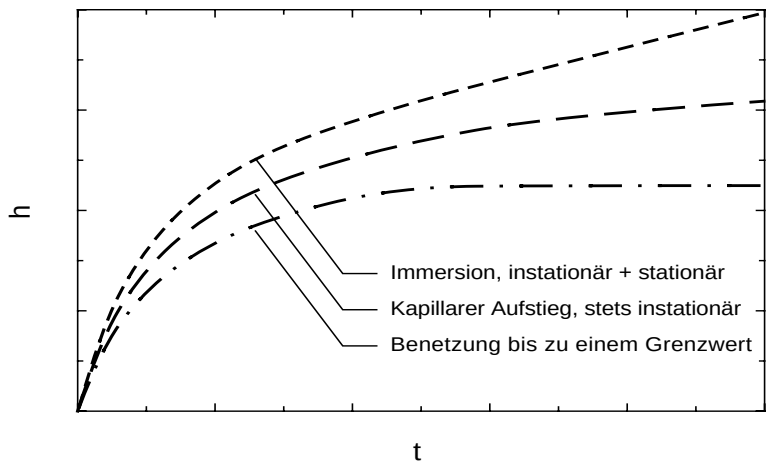

Abb. 2-4: Mögliche Verläufe der befeuchteten Schichthöhe als Funktion der Zeit bei Befeuchtungsexperimenten nach Schubert (HOGEKAMP ET AL., 2004)

Zu Beginn ist der Vorgang stets instationär. Die Befeuchtungsgeschwindigkeit