



Stefan Mende (Autor)

Mechanische Erzeugung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmöhlen

Stefan Mende

Mechanische Erzeugung von
Nanopartikeln in Rührwerkskugelmöhlen



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2999>

Copyright:

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

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

1 Einleitung

Die Herstellung von Produkten immer höherer Homogenität, Löslichkeit oder Festigkeit erfordert oftmals den Einsatz immer feinerer Partikeln als Rohstoff. Zur Herstellung solcher Partikelsysteme kommen zwei Methoden in Frage. Bei der Kondensationsmethode entstehen die Partikeln durch Aggregation molekular in gelöster flüssiger oder gasförmiger Form vorliegender Stoffe. Vorteil der Kondensationsmethode ist die Möglichkeit der Herstellung hochreiner monodisperser sphärischer Partikelsysteme. Nachteil ist die in der Regel sehr geringe maximale Produktionsleistung. Die Herstellung feinsten Partikeln durch mechanische Beanspruchung und Zerkleinerung grober Partikeln wird als Dispersionsmethode bezeichnet. Für eine solche Zerkleinerungsaufgabe müssen hohe Energiedichten zur Verfügung gestellt werden, wie sie z. B. in Rührwerkskugelmühlen realisiert werden können. Rührwerkskugelmühlen werden vorwiegend naß betrieben. Sie werden unter anderem zur Zerkleinerung von Rohstoffen für die chemische und pharmazeutische Industrie, die Keramikindustrie, die Mikroelektronikindustrie, die Lebensmittelindustrie sowie zur Dispergierung feiner Pigmente in der Farben- und Lackindustrie eingesetzt.

Ein wesentliches Problem bei der Naßzerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen stellen die mit zunehmender Mahlgutfeinheit steigenden interpartikulären Wechselwirkungen dar. Diese Wechselwirkungen beeinflussen die Stabilität der Mahlgutsuspension gegenüber Koagulation sowie deren rheologische Eigenschaften. Ohne zusätzliche Stabilisierung der Produktpartikeln entsteht daher in vielen Fällen ein Wechselspiel zwischen Bruch und Reagglomeration, so daß bei früheren experimentellen Untersuchungen nach dem Erreichen einer Mahlgutfeinheit von ca. $0,5\ \mu\text{m}$ trotz weiterer Erhöhung des spezifischen Energieeintrags festgestellt wurde, daß die gemessene Mahlgutpartikelgröße wieder anstieg, obwohl die nach der BET-Methode gemessene spezifische Oberfläche ebenfalls anstieg.

In einem gemeinsamen DFG-Forschungsprojekt mit dem Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der TU München wurde daher untersucht, wie sich das Zerkleinerungsverhalten im Nanometer-Bereich im Vergleich zur Zerkleinerung auf Partikelgrößen bis etwa $1\ \mu\text{m}$ verändert. Für die Zerkleinerung im Nanometer-Bereich ist die Stabilisierung der Feststoffpartikeln in der Suspension zwingend erforderlich. Zu diesem Zweck wurden auftretende Agglomerationserscheinungen durch die elektrostatische Stabilisierung der Mahlgutsuspension unterbunden. Ein weiteres Ziel der Untersuchungen war es, festzustellen, wie die maximal in Rührwerkskugelmühlen erreichbare Produktfeinheit durch verschiedene Betriebsparameter beeinflusst wird.

2 Stand des Wissen

Eine systematische Untersuchung von Rührwerkskugelmühlen findet am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Braunschweig seit 1978 statt. Anhand der Zerkleinerung von Kalkstein, Kohle, Siliziumkarbid und Schmelzkorund [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] sowie dem mechanischen Zellaufschluß [8] und der Desintegration von Klärschlämmen [9] wurde das Zerkleinerungs- und Betriebsverhalten von Rührwerkskugelmühlen, die Maßstabsübertragung, die Verweilzeitverteilung des Mahlgutes, die Leistungscharakteristik, das Durchsatzverhalten sowie der Mahlkörperverschleiß umfassend charakterisiert. Hierbei wurde der Einfluß unterschiedlicher Betriebsparameter auf das Zerkleinerungsergebnis systematisch untersucht. Von *Blecher* [10] wurden für den laminaren Bereich die Strömungsvorgänge sowie die Energiedichteverteilung im Mahlraum einer Rührwerkskugelmühle mit Vollscheibenrührwerk numerisch simuliert. Aufbauend auf diese Arbeit simulierte *Theuerkauf* [11] laminare und turbulente Strömungen und verglich die Ergebnisse mit experimentellen Befunden von Fluid- und Mahlkörperbewegungen in Rührwerkskugelmühlen.

2.1 Zerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen

Rührwerkskugelmühlen gehören zur Gruppe der Zerkleinerungsmaschinen mit losen, bewegten Mahlkörpern. Die klassischen Vertreter dieser Gruppe sind die unter der Bezeichnung Rohr- und Trommelkugelmühlen bekannten Sturzmühlen. Während bei Sturzmühlen die Leistungsaufnahme durch die kritische Drehzahl begrenzt ist, werden die Mahlkörper in Rührwerkskugelmühlen durch ein Rührorgan in die für die Zerkleinerung nötige Relativbewegung versetzt und so mit der notwendigen Energie versehen. Die erste Konstruktion dieser Art wurde im Jahr 1928 von *Klein* und *Szegvari* [12] patentiert. Seither wurden zahlreiche Rührwerkskugelmühlen gebaut und eingesetzt, die eine Weiterentwicklung darstellen. Eine Zusammenfassung der Entwicklungsgeschichte, eine systematische Übersicht über die unterschiedlichen Mühlenbauformen und Mahlkörperabtrennorgane sowie eine umfassende Beschreibung der einzelnen kommerziell erhältlichen Rührwerkskugelmühlen finden sich bei *Stehr* [1], *Thiel* [3], *Stender* [7] und *Schwedes, Kwade* und *Stender* [13].

In dieser Arbeit wird ausschließlich die Zerkleinerung in geschlossenen, schnellaufenden Rührwerkskugelmühlen mit Scheibenrührwerk diskutiert. Bei diesen Mühlen ist der Mahlraum in der Regel stationär angeordnet. Er ist üblicherweise mit 75 % bis 85 % Schüttvolumen mit Mahlkörpern gefüllt. Im kontinuierlichen Betrieb wird das Mahlgut als Suspension durch den Mahlraum gefördert und dort beansprucht. Dabei werden die Mahlkörper durch einen rotierenden Trennsplatt oder durch ein Sieb am Verlassen des Mahlraums gehindert. Im Gegensatz dazu erfolgt

die Mahlkörperabtrennung bei diskontinuierlichem Betrieb erst nach dem Ende des Zerkleinerungsprozesses im allgemeinen extern.

Das Zerkleinerungs- und Betriebsverhalten von Rührwerkskugelmöhlen wurde von *Stehr* [1] und *Weit* [2] grundlegend untersucht. Als Versuchsmaterial wurde eine Kalksteinsuspension mit einer mittleren Ausgangspartikelgröße $x_{1,3} = 40 \mu\text{m}$ verwendet. Die mittlere Partikelgröße $x_{1,3}$ stellt hierbei das erste vollständige Moment der volumenbezogenen Partikelgrößenverteilung dar und gibt deren integralen Mittelwert an. Als Zerkleinerungsmaschinen wurden geschlossene, schnellaufende Rührwerkskugelmöhlen mit horizontal angeordnetem Mahlraum und Lochscheibenrührwerk eingesetzt.

Bei kontinuierlicher Betriebsweise wurden folgende Parameter variiert: Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit, Suspensionsvolumenstrom, Feststoffkonzentration, Mahlraumvolumen sowie Mahlraumgeometrie. Als Mahlkörper wurden in den Technikumsversuchen am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik Hartglas-Mahlkörper ($\rho_{MK} = 2894 \text{ kg m}^{-3}$) mit einer konstanten mittleren Mahlkörpergröße von 1 mm bei einem Mahlkörperfüllgrad von $\pi_{MK} = 0,8$ eingesetzt, während bei zusätzlichen Industrierversuchen Mahlkörper aus Aluminiumoxid ($\rho_{MK} = 3513 \text{ kg m}^{-3}$) bei ansonsten gleichen Betriebsparametern zum Einsatz kamen.

Als umfassende Einflußgröße auf das Zerkleinerungsverhalten stellte sich die spezifische Energie heraus, d. h. die dem Mahlraum zugeführte Energie bezogen auf die Masse bzw. das Volumen des Mahlgutes (s. Glg. (1) und (2)).

$$E_m / t_0 = \frac{E/t_0}{m_{MG}} = \frac{N}{m_{Susp} \cdot c_m} \left| \int_0^t (N - N_0) dt \right| \frac{1}{m_{MG}} \quad (1)$$

$$E_V / t_0 = \frac{E/t_0}{V_{MG}} = \frac{N}{V_{Susp} \cdot c_V} \left| \int_0^t (N - N_0) dt \right| \frac{1}{V_{MG}} \quad (2)$$

mit:	E	[J]	= Energie
	E_m	[kJ/kg]	= massenbezogene spezifische Energie
	E_V	[kJ/m ³]	= volumenbezogene spezifische Energie
	N	[W]	= Leistung
	N_0	[W]	= Leerlaufleistung
	m_{MG}	[kg]	= Mahlgutmasse
	V_{MG}	[m ³]	= Mahlgutvolumen
	c_m	[-]	= Feststoffmassenkonzentration
	c_V	[-]	= Feststoffvolumenkonzentration
	m_{Susp}	[g/s]	= Suspensionsmassenstrom
	V_{Susp}	[m ³ /s]	= Suspensionsvolumenstrom

In Abb. 2.1 sind die Ergebnisse der Zerkleinerungsversuche aus diesen Arbeiten über der massenbezogenen spezifischen Energie aufgetragen. Die mittlere Partikelgröße $x_{1,3}$ ist von den eingestellten Betriebsparametern nahezu unabhängig und korreliert in erster Näherung ausschließlich mit der spezifischen Energie. Gleiches Verhalten fand *Thiel* [3], der die Zerkleinerung und das Durchsatzverhalten in Rührwerkskugelmühlen anhand von Kohle-Wasser-Suspensionen untersuchte. Der Haupteinfluß der spezifischen Energie auf das Zerkleinerungsergebnis wurde von weiteren Autoren (z.B. *Joost* [4], *Reinsch* et. al. [14], *The* et. al. [15]) für zahlreiche unterschiedliche Bauarten von Rührwerkskugelmühlen bestätigt.

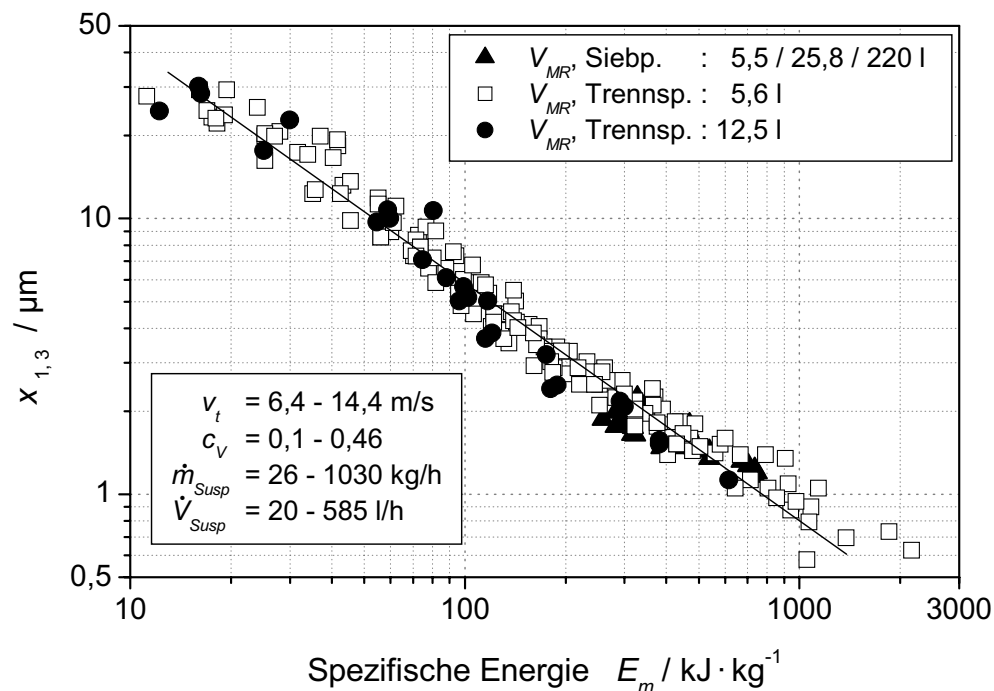


Abb. 2.1: Einfluß der spezifischen Energie auf die mittlere Partikelgröße $x_{1,3}$ bei der Zerkleinerung von Kalksteinsuspensionen [2]

Weiterführende Untersuchungen mit unterschiedlich großen Mahlkörpern zeigen, daß neben der spezifischen Energie die Mahlkörpergröße einen großen Einfluß auf die Zerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen hat (u. a. *Joost* [4], *Schwedes* [16], *Thiel* [3], *Bunge* [8], *Mankosa* et al. [17], *Stadler* et. al. [18] und *Roelofsen* [19]). Durch die Anpassung der Mahlkörpergröße an die Zerkleinerungsaufgabe läßt sich der spezifische Energiebedarf zum Teil erheblich reduzieren. In Abb. 2.2 ist die Abhängigkeit des Medianwertes der Partikelgrößenverteilung $x_{50,3}$ von der spezifischen Energie E_m für unterschiedliche Glaskugelgrößen bei ansonsten gleichen Betriebsparametern dargestellt. Für Mahlkörpergrößen $\times 1090 \mu\text{m}$ wird im gesamten Energiebereich bei gleicher spezifischer Energie mit größeren Mahlkörpern schlechter zerkleinert. Werden kleinere Mahlkörper mit einem Durchmesser von $400 \mu\text{m}$ eingesetzt, ist die Lage der Kurve von der Höhe der spezifischen Energie abhängig: bei geringen spezifischen Energien liefern die

größeren Mahlkörper ein feineres Produkt, während bei großen spezifischen Energien die kleineren Mahlkörper feiner zerkleinern.

Bei sehr kleinen Mahlkörperdurchmessern (97 μm und 219 μm) ist aufgrund der zu niedrigen Beanspruchungsenergie kaum noch ein Zerkleinerungsfortschritt festzustellen. Der Einfluß der Mahlkörpergröße auf den Zusammenhang zwischen Produktfeinheit und spezifischer Energie beruht auf Änderungen der Beanspruchungsenergie und der Beanspruchungszahl bei Variation der Mahlkörpergröße: Mit abnehmender Mahlkörpergröße sinkt die Mahlkörpermasse und damit die Beanspruchungsenergie. Gleichzeitig steigt jedoch die Mahlkörperanzahl im Mahlraum und damit die Beanspruchungszahl.

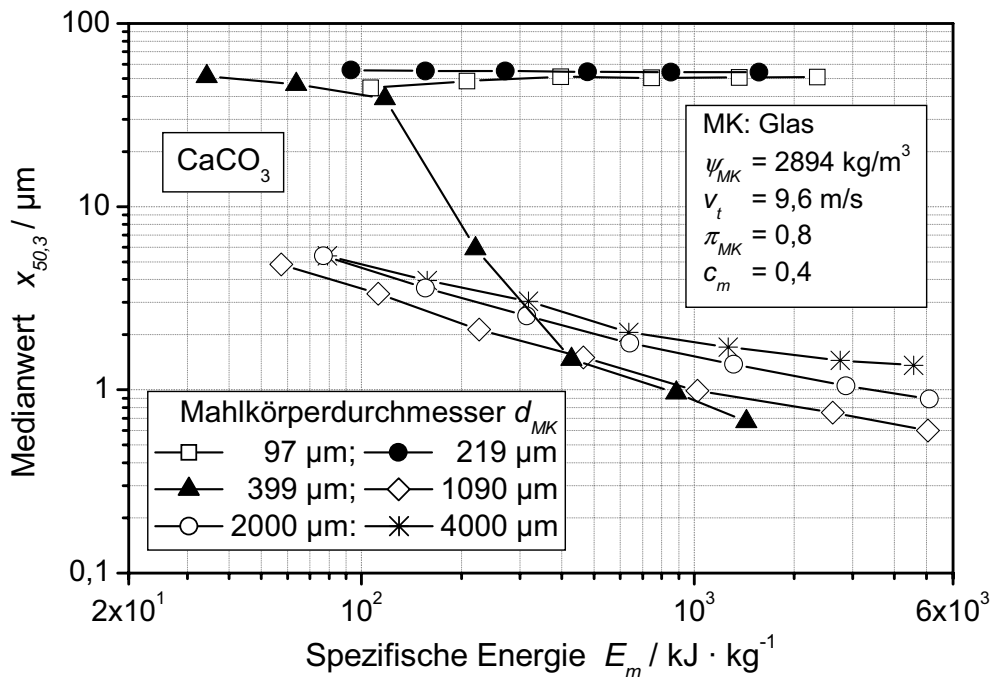


Abb. 2.2: Einfluß der Mahlkörpergröße auf das Zerkleinerungsergebnis bei der Zerkleinerung von Kalkstein mit Glas-Mahlkörpern [5]

Kwade [5] konnte bei der diskontinuierlichen Zerkleinerung von Kalkstein zudem feststellen, daß ein systematischer Einfluß der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit und der Mahlkörperdichte auf den Zusammenhang zwischen spezifischer Energie und Mahlgutfeinheit zu erkennen ist.

2.1.1 Zusammenhang zwischen spezifischer Energie, Beanspruchungsenergie und Beanspruchungszahl

Das Zerkleinerungsverhalten von Rührwerkskugelmöhlen kann im wesentlichen durch die Parameter spezifische Energie E_m , Beanspruchungszahl BZ und Beanspruchungsenergie BE beschrieben werden [5].

Versteht man die Beanspruchungsenergie BE als die spezifische Energie, welche bei einem Beanspruchungsvorgang auf die zwischen zwei Mahlkörpern eingefangene Partikel übertragen wird und die Beanspruchungszahl BZ als die absolute Anzahl der Beanspruchungsvorgänge, so kann die dem Zerkleinerungsprozeß insgesamt zugeführte spezifische Energie als dem Produkt aus der Anzahl der Beanspruchungen und der Beanspruchungsenergie proportional beschrieben werden (s. Glg. (3)) [5].

$$BZ \propto BE \cdot E_m \quad (3)$$

Zum Erreichen eines konstanten Zerkleinerungsergebnisses reicht es somit aus, wenn zwei der drei beschriebenen Parameter konstant sind. Die tatsächliche Energie, mit der eine Mahlgutpartikel während eines Zerkleinerungsprozesses beansprucht wird, ist meßtechnisch nicht erfaßbar. Sie hängt unter anderem von den in verschiedenen Zonen der Mühle vorherrschenden Beanspruchungsmechanismen ab. In einem realen Zerkleinerungsprozeß werden die Mahlgutpartikeln unterschiedlich oft mit verschiedenen großen Energien beansprucht. Daher werden nach *Kwade* [20] und *Stender* [7] für theoretische Betrachtungen und zum scale-up die Beanspruchungszahl und die Beanspruchungsenergie durch Verteilungen beschrieben.

Die maximale Beanspruchungsenergie, welche bei einem Zusammenstoß zweier Mahlkörper auf eine Mahlgutpartikel übertragen werden kann, entspricht der kinetischen Energie der Mahlkörper. Als Ausdruck für diese maximale Beanspruchungsenergie wurde von *Kwade* [5] in Abhängigkeit von Mahlkörperdichte ψ_{MK} , Mahlkörperdurchmesser d_{MK} und Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit v_t die Beanspruchungsenergie der Mahlkörper BE_{MK} definiert (s. Glg. (4)). *Becker* [6] stellte fest, daß die Energie, welche bei einem Mahlkörperzusammenstoß auf die beanspruchten Mahlgutpartikeln übertragen werden kann, wesentlich vom Verformungsverhalten der Mahlkörper und des Mahlgutes abhängt. Mit zunehmendem E-Modul des Mahlgutes wird ein größerer Teil der Beanspruchungsenergie BE_{MK} für die Verformung der Mahlkörper benötigt, so daß die Beanspruchungsenergie BE_{MG} , welche für die Zerkleinerung zur Verfügung steht, abnimmt. *Becker* [5] schätzte die Beanspruchungsenergie BE_{MG} , mit der das Mahlgut beansprucht wird, mit Hilfe eines Feder-Masse-Modells und unter Anwendung der von *Szabo* [21] angegebenen Hertz'schen Gleichungen ab. Er erweiterte die von *Kwade* [5] definierte Beanspruchungsenergie BE_{MK} um das Verhältnis aus dem Elastizitätsmodul der Mahlkörper und der Summe der Elastizitätsmoduln des Mahlgutes E_{MG} und der Mahlkörper E_{MK} , um die Energiedissipation durch die Mahlkörperverformung zu berücksichtigen (s. Glg. (5)).

$$BE \propto BE_{MK} \cdot \frac{E_{MK}}{E_{MG} + E_{MK}} \cdot d_{MK}^3 \cdot \psi_{MK} \cdot v_t^2 \quad (4)$$

$$BE_{MG} \propto d_{MK}^3 \left(\psi_{MK} \left(v_t^2 \frac{EI_{MK}}{EI_{MG}} \right) \right) \left(d_{MK}^3 \left(\psi_{MK} \left(v_t^2 \frac{EI_{MG}}{EI_{MK}} \right) \right) \right)^{11} \quad (5)$$

Bezüglich der erreichbaren Produktfeinheit ist es sinnvoll, die Beanspruchungszahl BZ_{MG} aus der Sicht der beanspruchten Mahlgutpartikeln abzuschätzen. Sie ist proportional zur Anzahl der Mahlkörperkontakte n_K und der Beanspruchungswahrscheinlichkeit W_B sowie umgekehrt proportional zur Anzahl der Mahlgutpartikeln n_P (s. Glg (6)) [5].

$$BZ_{MG} \propto \frac{n_K W_B}{n_P} \quad (6)$$

Die Anzahl der Mahlkörperkontakte n_K während des Zerkleinerungsprozesses ist proportional zur Drehzahl des Rührwerks n , zur Zerkleinerungszeit t_z und zur Anzahl der Mahlkörper im Mahlraum n_{MK} (s. Glg. (7)).

$$n_K \propto n t_z n_{MK} \left(\frac{V_{MR} \pi_{MK} (14 \kappa)}{\frac{\phi}{6} d_{MK}^3} \right) \quad (7)$$

Der Mahlkörperfüllgrad π_{MK} in einer Rührwerkskugelmühle ist dabei durch nachfolgende Gleichung definiert:

$$\pi_{MK} = \frac{V_{b,MK}}{V_{MR}} = \frac{V_{MK}}{V_{MR} (1 - \kappa)} \quad (8)$$

- mit: $V_{b,MK}$ [m³] = Schüttvolumen der Mahlkörperfraktion
- V_{MK} [m³] = Feststoffvolumen der Mahlkörperfraktion
- V_{MR} [m³] = Mahlraumvolumen
- [-] = Hohlraumanteil der Mahlkörperschüttung

Sind die Volumenfeststoffkonzentration der Mahlgutpartikeln c_v , der Mahlkörperfüllgrad π_{MK} , die Porosität der Mahlkörperschüttung κ die Drehzahl des Rührwerks n sowie die Zerkleinerungszeit t_z des Prozesses bekannt, kann unter der Annahme, daß bei jedem Mahlkörperkontakt nur eine Partikel beansprucht wird, und unter der Voraussetzung, daß die Änderung der Mahlgutpartikelgröße nicht berücksichtigt wird, nach *Kwade* [5] Glg. (9) für die Abschätzung der Beanspruchungszahl BZ hergeleitet werden.

$$BZ_{MG} \propto \frac{\pi_{MK} (14 \kappa)}{(14 \pi_{MK} (14 \kappa)) c_v} \left(n t_z \frac{x}{d_{MK}} \right)^2 \quad (9)$$