

DFG Projekt, Schwerpunktprogramm 1273 Kolloidverfahrenstechnik

Prozessentwicklung eines Flüssig-Flüssig-Phasentransfers kolloidaler Partikel zur Herstellung hochwertiger Organosole

Kontakt: Stefanie Machunsky (stefanie.machunsky@mvtat.tu-freiberg.de)

Ein Weg feinste Partikel im Nanomaßstab herzustellen, ist eine Fällung in flüssiger, meist wässriger Phase. Zusätzlich zur Fällung des Feststoffes kann gleichzeitig oder im Anschluss auch eine Oberflächenmodifikation, stattfinden. Die Anforderungen an den nachfolgenden Trennprozess sind durch die geringe Größe der Teilchen und ihre speziell designten Oberflächeneigenschaften besonders hoch. Als weiter erschwerender Faktor kommt bei einigen Systemen hinzu, dass ein merklicher Teil des Feststoffs auch nach der Fällung in der Mutterflüssigkeit gelöst ist, da das Produkt eine relativ hohe Löslichkeit besitzen kann [1].

Die Konventionelle Vorgehensweise:

- 1 Fest-Flüssigtrennung mit anschließender thermischer Trocknung führt zur Ablagerung der gelösten Bestandteile an der Partikeloberfläche, zerstört so die speziell eingestellten Oberflächeneigenschaften und kann zu einer irreversiblen Agglomeration der Nanopartikel führen.
- 2 Die Anwendung eines Waschprozesses führt durch die hohe Löslichkeit des Feststoffs zur Auflösung des Produktes - Die übliche Vorgehensweise der Waschung mit der gesättigten Mutterflüssigkeit als Durchströmungswäsche ist aufgrund des zu erwartenden Widerstands eines Haufwerks/Filterkuchens nicht durchführbar.
- 3 Die Waschung mit einer Waschflüssigkeit in der sich der Feststoff nicht löst, ist dann undurchführbar, wenn durch die Mischung von Mutterflüssigkeit und Waschflüssigkeit das Löslichkeitsprodukt verändert wird und weiterer Feststoff ausgefällt wird.

Zur Bewältigung der Fragestellung ist ein neues verfahrenstechnisches Konzept notwendig, das die Feststoffpartikeln aus ihrer Mutterflüssigkeit in eine zweite flüssige Phase überführt und so wenig Mutterflüssigkeit wie möglich mitschleppt. Man kann diesen Prozess als eine Partikelextraktion verstehen. Ähnliche Vorgänge werden bei der Umbenetzungsagglomeration genutzt.

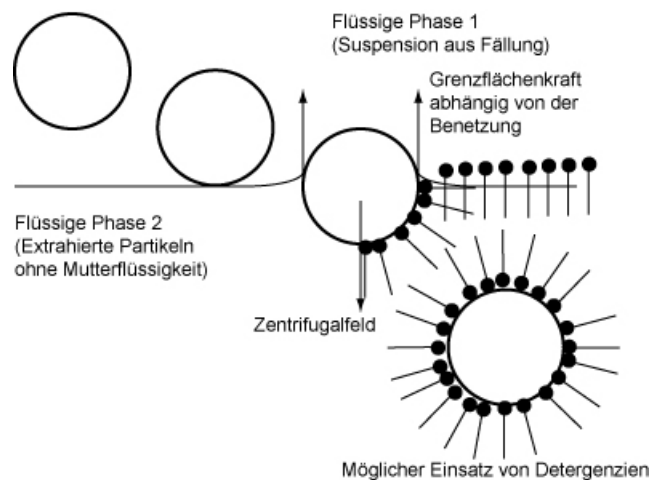


Bild 1. Prinzip der Extraktion von Partikeln durch eine Phasengrenze

Als treibendes Potential auf die Feststoffpartikeln wird das Zentrifugalfeld eingesetzt. In einer Zentrifuge wird die Suspension über eine zweite nicht mischbare Phase geschichtet. Die zweite meist organische Phase muss die Partikeln aufnehmen können und eine höhere Dichte als die gesättigte Mutterflüssigkeit besitzen. Ein wichtiger Punkt sind die Benetzungseigenschaften der Partikeln durch die Phasen eins und zwei. Bei einem Randwinkel von 90° tritt keine zusätzliche Grenzflächenkraft auf, die den Übergang beschleunigen oder verlangsamen kann. Eine schlechte Benetzung der Partikeln durch die Extraktionsflüssigkeit kann dazu führen, dass die Partikeln nicht durch die Phasengrenze treten und sich dort ablagern. Durch die Zugabe von Grenzflächen aktiven Substanzen, d.h. von Detergenzien, kann dies verhindert werden. Die Partikeln werden durch eine sorbierte Schicht der Detergenzien umgeben, ihre Oberflächen ändern sich von hydrophil zu hydrophob und treten so in die zweite Phase über. Die Detergenzien müssen die besondere Aufgabe haben, zwar eine funktionale Gruppe bereitzustellen, aber sich nicht in der ersten Phase zu lösen, um dort nicht das Löslichkeitsgleichgewicht zu beeinflussen.

Um die Sedimentationsgeschwindigkeit der Nanopartikel im Zentrifugalfeld zu erhöhen, wird die Suspension über eine Reduktion der elektrostatischen Partikel-Partikel-Wechselwirkungen destabilisiert. Dies erfolgt über eine Anpassung des pH-Wertes und damit zu einer Änderung der Oberflächenladung, bzw. des Zeta-Potentials. An der Phasengrenzfläche findet der Phasentransfer durch Adsorption von Detergenzien statt. Das starke abstoßende Potential der adsorbierten Detergenz-Moleküle sorgt dabei für eine De-Agglomeration der Partikel in der zweiten, der organischen Phase. Die De-Agglomeration ist eine Funktion der Geometrie des Agglomerats, der Oberflächenbeladung, des Adsorptionsgleichgewichts und der Löslichkeit des Detergenzes in der organischen Phase [2].

Das in diesem Vorhaben untersuchte Partikelsystem ist Magnetit, das über eine Fällung einer wässrigen Lösung aus Eisen(III)- und Eisen(II)-Ionen hergestellt wird. Es entstehen im Mittel ca. 17 nm kleine Nanopartikel, die sich zu einige hundert Nanometer großen Agglomeraten zusammenlagern (siehe Bild 2). Als aufnehmende Phase dient Dichlormethan, als Detergenz Rizinolsäure.

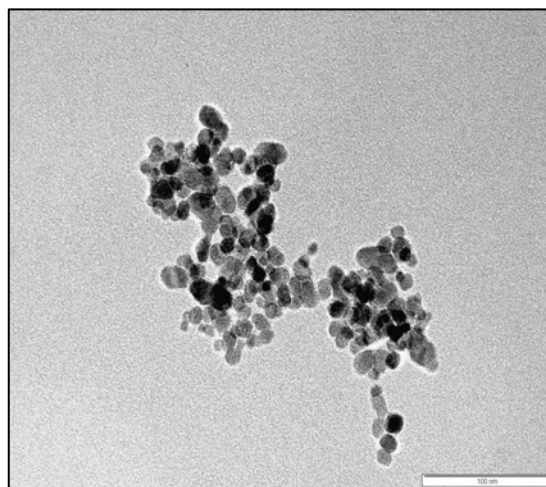


Bild 2. TEM-Aufnahme von Magnetit aus der wässrigen Phase

Das Projekt wird zusammen mit Prof. Schmid vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Umweltverfahrenstechnik der Uni Paderborn bearbeitet. An der Uni Paderborn steht die Untersuchung der Elementarprozesse im Vordergrund. Im Einzelnen sind das die Stabilität und das Sedimentationsverhalten der Nanopartikel in der wässrigen Phase, das Sorptionsgleichgewicht, die Sorptionskinetik, die Belegung (Menge, Dichte, Struktur) der Partikeloberfläche, die Stabilität und das Sedimentationsverhalten in der organischen Phase. An der TU Bergakademie Freiberg dagegen liegt das Augenmerk auf der experimentellen Quantifizierung der stofflichen Prozessparameter und der Betriebsparameter. Mit Hilfe der Dispersions-Analysenzentrifuge LUMiSizer (L.U.M. GmbH) soll der Gesamtprozess der Partikelextraktion nachgestellt werden. Mit dem LUMiSizer lässt sich das Sedimentationsverhalten von Dispersionen direkt charakterisieren. Eine Suspension wird in der Analysenzentrifuge zentrifugiert, bis sie sich entmischt und die Partikel sich vollständig am Boden abgesetzt haben. Die gleichzeitige Messung von orts- und zeitaufgelösten Transmissionsprofilen erlaubt der Software die Berechnung von Geschwindigkeits- und Partikelgrößenverteilungen des Systems. Zunächst steht die Entwicklung einer geeigneten Messdatenauswertung im Vordergrund, um über die Möglichkeiten der geräteigenen Software hinaus z. B. Stoffströme zwischen den einzelnen Messebenen bestimmen zu können.

Ziel des Gesamtvorhabens ist ein neuartiges Verfahren zu entwickeln, um Nanopartikel direkt aus einer wässrigen in eine organische Phase zu überführen und diesen Prozess hinsichtlich Effizienz, erzielbarer Reinheit, Geschwindigkeit und Verbrauch von Detergenzien zu optimieren. Langfristig soll der Prozess bis zur Umsetzung im technischen Maßstab, beispielsweise in einer Dreiphasen-Dekantierzentrifuge untersucht werden (siehe Bild 3)

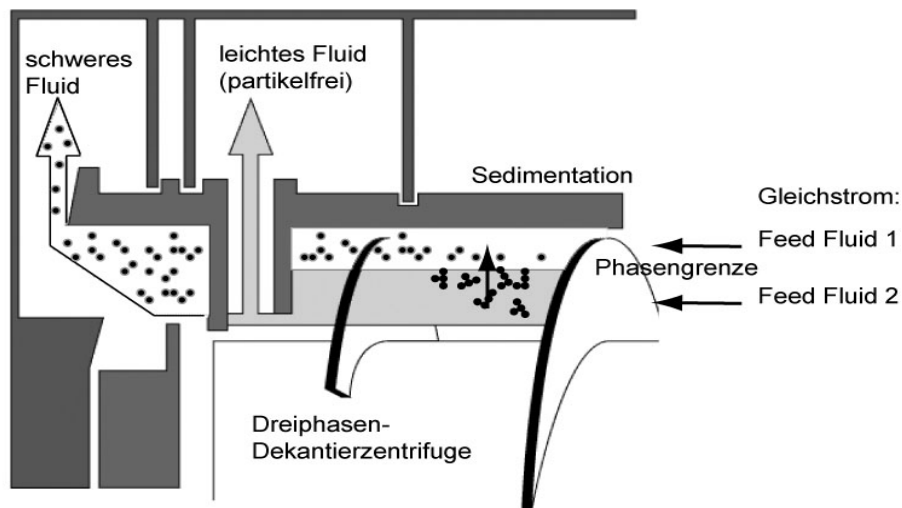


Bild 3. Dreiphasen-Dekantierzentrifuge

- [1] Binder, C., 1997, Herstellung von Kupfer-Zinkhydroxycarbonat für die Methanolsynthese durch einen Sol-Gel-Prozess unter dem Einfluss von Ultraschall, Dissertation TU Clausthal
- [2] Machunsky, S., Peuker, U.A., 2007, Liquid-liquid interfacial transport of nano-particles, Physical Separation in Science and Engineering, Article ID 34832