

Schriftenreihe

Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik

Entwicklung einer Prozesskette zum flüssig-flüssig Phasentransfer nanoskaliger Partikeln

Philipp Grimm



UNIVERSITÄT PADERBORN
Die Universität der Informationsgesellschaft

Band
6

Entwicklung einer Prozesskette zum flüssig-flüssig Phasentransfer nanoskaliger Partikeln

Zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

an der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
DISSERTATION

von
M.Sc. Philipp Grimm
aus Erwitte

Tag des Kolloquiums: 24.08.2018
1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Schmid
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Urs Alexander Peuker

Schriftenreihe Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik

Band 6

Philipp Grimm

**Entwicklung einer Prozesskette zum flüssig-flüssig
Phasentransfer nanoskaliger Partikeln**

D 466 (Diss. Universität Paderborn)

Shaker Verlag
Aachen 2018

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Paderborn, Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2018

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6371-4

ISSN 2198-1302

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik des Fachbereichs Maschinenbau der Universität Paderborn vom April 2008 bis September 2013.

Mein außerordentlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Schmid für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit im Rahmen meiner Masterarbeit bereits das Themenfeld der Kolloidverfahrenstechnik kennenlernen zu dürfen. Des Weiteren danke ich für die fortwährenden Unterstützung, sowohl in fachlichen als auch in menschlichen Belangen, sowie die Freiheit eigene Ideen einbringen zu dürfen.

Zudem möchte ich mich auch bei Frau Dr.-Ing. Stefanie Machunsky sowie Frau Dr.-Ing. Jacqueline Erler recht herzlich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Kooperationsprojektes (DFG, SPP 1273), bedanken. Zudem danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Urs A. Peucker für die Unterstützung sowie die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit.

Diese Arbeit wäre natürlich ohne die tatkräftige Unterstützung im Rahmen zahlreicher studentischer Arbeiten niemals in dieser Form realisierbar gewesen. Diese waren (in chronologischer Reihenfolge): Lena Tigges, Hui Xu, Dr.-Ing. Steffen Jesinghausen, Dr.-Ing. Sascha Schiller, Stefan Herzog, Andras Veres, Johannes Neugebauer, Wei Xi-ang, Felix Sommer, Konstantin Kneer, Dr. rer. mont. Baris Kaynak, Steve Flechsig sowie Steffen Franke. Den Herren Norbert Temborius und Norbert Krause möchte ich danken für die zahlreichen Stunden an Drehbank, Fräse, Bohrmaschine, Schweißgerät, Lötkolben, Multimeter usw. sowie für die Diskussionen um wissenschaftliche Aufbauten „realisierbar“ zu gestalten. Ich möchte natürlich auch allen anderen, nicht explizit erwähnten, Mitarbeitern des Lehrstuhls danken.

Meiner Frau Kathrin sowie unseren Kindern möchte ich ganz besonders für das aufgebrachte Verständnis, die Zeit und Geduld während der Anfertigung dieser Arbeit danken!

Für Justus, Anni und Lise.

Zusammenfassung

Die Überführung nanoskaliger Magnetitpartikeln aus einer wässrigen in eine unmischbare organische Phase wird klassisch über einen zwischengeschalteten Trocknungsschritt sowie eine Funktionalisierung der Partikeloberfläche realisiert. Durch den Trocknungsschritt können jedoch die gewünschten Partikeleigenschaften (Magnetismus oder Agglomeratgröße) negativ beeinflusst werden. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht daher ein neuer Ansatz der Extraktion nanoskaliger Magnetitpartikeln direkt durch die flüssig-flüssig Phasengrenze. Um die komplexen Vorgänge während der Extraktion definiert untersuchen zu können, ist die Betrachtung der gesamten Prozesskette notwendig. Diese umfasst neben der Partikelsynthese, die Einstellung der Suspensionseigenschaften (Konditionierung) sowie den Transfer der Partikeln über die Grenzfläche. Jeder der Prozessschritte wurde experimentell näher untersucht, um ein vertieftes Verständnis der relevanten Elementarprozesse zu erlangen. Für den Prozessschritt der Suspensionskonditionierung wurden zudem tiefergehende theoretische Untersuchungen durchgeführt und ein vollständiges dimensionsloses Kennfeld exemplarisch für einen Kapillardialysator bestimmt. Diese Arbeit legt den Grundstein dafür, zukünftig die Gesamtprozesskette in Form einer kontinuierlich arbeitenden Technikumsanlage (Mini-Plant) abzubilden.

Abstract

The transfer of nanoscaled magnetite particles from an aqueous to an immiscible organic liquid is normally realised by an inserted drying step and a functionalisation of the particle surface. The drying step can lead to an unwanted loss of the particle characteristics (e.g. magnetic behaviour or aggregate size). This work is focussed on a new extraction process of nanoscaled magnetite particles from an aqueous to an organic liquid directly through the liquid/liquid interface. The elementary processes during the transfer are complex and interdepend. Therefore it is essential to examine the whole process chain. Beside the particle synthesis, the adjustment of the suspension properties (conditioning) as well as the particle transfer has to be analyzed. Each of these three steps was experimentally investigated to achieve a deeper understanding of the relevant elementary processes. For the conditioning step further theoretical investigations were made. Finally a complete dimensionless characteristics map was derived exemplarily for one capillary dialysator. With the help of the presented results a basis could be generated to connect all process steps, so that a working mini plant for the entire organosol production can be set up.

Veröffentlichungen und Konferenz-Proceedings

Erler, J. V., Machunsky, S., Franke, S., Grimm, P., Schmid, H.-J., Peuker, U. A.:

Process Development of a Liquid-Liquid Phase Transfer of Colloidal Particles for Production of High Quality Organosols.

Colloid process engineering, Springer Verlag, 2015, S. 371-398.

Erler, J. V., Machunsky, S., Grimm, P., Schmid, H.-J., Peuker, U. A.:
Liquid-Liquid Phase Transfer of Magnetite Nanoparticles - Evaluation of Surfactants.

Powder Technology: 247, 2013, S. 265-269.

Grimm, P., Schmid, H.-J.:

An efficient process for producing high-quality organosols.

International Congress on Particle Technology (PARTEC), 2013.

Machunsky, S., Grimm, P., Schmid, H.-J., Peuker, U. A.:

Liquid-liquid phase transfer of magnetite nanoparticles

Colloids and Surfaces A: 348, 2009 1-3, S. 186-190.

Machunsky, S., Grimm, P., Schmid, H.-J., Peuker, U. A.:

Liquid-liquid phase transfer of magnetite nanoparticles

World Congress on Chemical Engineering, 2009.

Erler, J. V., Machunsky, S., Grimm, P., Schmid, H.-J., Peuker, U. A.:

Flüssig/Flüssig-Phasentransfer von Nanopartikeln,

Chemie Ingenieur Technik (CIT): 80, 2008, S. 1424-1425.

Vorträge und Poster

Franke, S., Grimm, P., Peuker, U. A., Schmid, H.-J.:

Experimentelle Untersuchung zur Transferkinetik des flüssig-flüssig Phasentransfers nanoskaliger Magnetitpartikeln.

Jahrestreffen der Gruppe Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse: Magdeburg, 2015.

Franke, S., Grimm, P., Peuker, U. A., Schmid, H.-J.:

Experimental Investigation on Transfer Kinetic of Nanoscaled Magnetite Particles Through a Liquid-liquid Interface.

Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists: Mainz, 2015.

Grimm, P., Erler, J. V., Peuker, U. A., Schmid, H.-J.:

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

Jahrestreffen des SPP 1273 Kolloidverfahrenstechnik: Karlsruhe, 2012.

Grimm, P., Erler, J. V., Peuker, U. A., Schmid, H.-J.:

Entwicklung einer Prozesskette zur Herstellung hochwertiger Organosole - Synthese, Konditionierung und Phasentransfer,

Jahrestreffen des Fachausschusses Partikelmesstechnik und Grenzflächenbestimmte Systeme: Clausthal-Zellerfeld, 2011.

Grimm, P., Erler, J. V., Peuker, U. A., Schmid, H.-J.:

Process Development to Obtain High-Quality Organosols,

World Congress on Particle Technology (WCPT), Nürnberg, 2010.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Partikelsynthese	7
2.1	Grundlagen zur Partikelsynthese	7
2.1.1	Partikelsynthese über nasschemische Fällung	8
2.1.1.1	Löslichkeit und Übersättigung	9
2.1.1.2	Partikelbildung	10
2.1.2	Modellsystem Magnetit	12
2.1.2.1	Struktureller Aufbau	12
2.1.2.2	Magnetische Eigenschaften	13
2.1.3	Partikel- / Partikelwechselwirkungen	16
2.1.3.1	Van der Waals Wechselwirkungen	17
2.1.3.2	Elektrostatische Wechselwirkungen	18
2.1.3.3	DLVO-Theorie	21
2.1.3.4	Suspensionsstabilisierung	22
2.1.4	Röntgendiffraktometrie (XRD)	23
2.2	Experimentelle Untersuchungen	26
2.2.1	Batch-Synthese	26
2.2.2	kontinuierliche Synthesen	27
2.2.2.1	quasi-kontinuierliche Synthese	28
2.2.2.2	voll-kontinuierliche Synthese	29
2.2.3	Reaktion und Versuchsführung	30
2.2.3.1	Batch-Synthese	32
2.2.3.2	kontinuierliche Synthesen	33
2.3	Kristallitgröße und -struktur	35
2.3.1	Probenvorbereitung	35
2.3.2	Versuchsdurchführung	37
2.3.3	Ergebnisse	37

3	Suspensionskonditionierung	41
3.1	Grundlagen zur Filtration	42
3.1.1	Kapillarmembrandialysatoren	42
3.1.1.1	Aufbau von Kapillarmembrandialysatoren	43
3.1.1.2	Kapillarmembrane	45
3.1.2	Querstromfiltration mit Membrandialysatoren	48
3.1.3	Druckverhältnisse in Membrandialysatoren	49
3.1.3.1	axialer Druckabfall	49
3.1.3.2	transmembraner Druckabfall	50
3.2	Experimentelle Untersuchungen	51
3.2.1	Experimenteller Aufbau	51
3.2.2	Betriebsweise	53
3.2.3	Untersuchte Membrandialysatoren	55
3.2.4	Korrelation zwischen Ausgangsvolumenstrom und Druckverhältnissen	56
3.2.4.1	Korrelation zwischen Filtratvolumenstrom und Manteldruck	60
3.2.4.2	Korrelation zwischen Ausgangsvolumenstrom und Kapillarausgangsdruck	61
3.2.5	Membranpermeabilität	62
3.2.5.1	Bellco, HF15G	62
3.2.5.2	Mediatechlab MF7	65
3.2.5.3	inopor nano-EKR	67
3.2.6	Versuch zur Konditionierung im Batch-Betrieb	68
3.2.7	Reinigungsstrategie	71
3.3	Theoretische Untersuchungen	73
3.3.1	Numerische Modellierung	74
3.3.1.1	Einphasige Strömung	74
3.3.1.2	Zweiphasige Strömung	76
3.3.1.3	Transientes Modell	79
3.3.2	Simulationsmodell	80
3.3.3	Ergebnisse der numerischen Berechnungen	84
3.3.3.1	Einfluss der Diskretisierungsgenauigkeit	84
3.3.3.2	Einfluss der Kapillarlänge	85
3.3.3.3	Einfluss des Kapillardurchmessers	91
3.3.3.4	Einfluss des kapillaren Eingangsvolumenstroms	95

	3.3.3.5	Einfluss der Membranpermeabilität	96
3.4		Dimensionsloses Filterkennfeld	98
	3.4.1	Kapillarer Druckabfall	98
	3.4.2	Filtratvolumenstrom	100
	3.4.3	Ergebnisse für das Filterkennfeld	103
	3.4.3.1	Kapillarer Druckverlust	104
	3.4.3.2	Filtratvolumenstrom	107
4		Direkter Phasentransfer	109
4.1		Grundlagen	110
	4.1.1	Stofftransport und Tensidsorption	111
	4.1.1.1	Prozesse in der wässrigen Phase	112
	4.1.1.2	Prozesse an der w/o-Grenzfläche	114
	4.1.1.3	Prozesse in der organischen Phase	116
	4.1.2	Stoffübergang in Tropfensäulen	117
	4.1.2.1	Tropfenbildungsphase	117
	4.1.2.2	Tropfenabriss	118
	4.1.2.3	Aufstiegs- bzw. Sinkphase der Tropfen	119
	4.1.2.4	Tropfenkoaleszenz	120
	4.1.2.5	Zusammenfassung	120
	4.1.3	Röntgenstrahlung	121
	4.1.3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung	121
	4.1.3.2	Absorption von Röntgenstrahlung	123
	4.1.3.3	Schwächungskoeffizienten	125
4.2		Experimenteller Aufbau - Phasentransfer	127
	4.2.1	Sicherheitseinhausung	128
	4.2.2	Transferkreislauf	128
	4.2.2.1	Transfersäule	130
	4.2.2.2	Kopf- und Fußteil	130
	4.2.2.3	Kapillare	131
4.3		Messtechnik	132
	4.3.1	Komponenten der Messstrecke	133
	4.3.1.1	Röntgenquelle	133
	4.3.1.2	Optikhalter	133
	4.3.1.3	Röntgenlumineszenzfolie	134
	4.3.1.4	Linearobjektiv (Gradientenindexlinse)	135
	4.3.1.5	CCD-Linienkamera	138

4.3.2	Übertragungsverhalten der Messstrecke	140
4.3.3	Validierung der Messtechnik	142
4.3.3.1	Linearität des optischen Systems	142
4.3.3.2	Einschaltdauer der Röntgenquelle	145
4.3.3.3	Einfluss der Konzentration	146
4.4	Auswertung der CCD-Rohdaten	148
4.4.1	Detektion eines Tropfens	148
4.4.2	Tropfengröße und -frequenz	152
4.4.3	Tropfengeschwindigkeit	153
4.4.4	Optischer Vergrößerungsfaktor	154
4.5	Experimentelle Untersuchungen	159
4.5.1	Konzentrationsbestimmung	159
4.5.1.1	Experimenteller Aufbau	159
4.5.1.2	Einfluss des Reagenzglases	159
4.5.1.3	Bestimmung des Schwächungskoeffizienten des Stoffsystems	162
4.5.2	Phasentransfersversuche	164
5	Zusammenfassung und Ausblick	169
	Literaturverzeichnis	172
	Abbildungsverzeichnis	183
	Tabellenverzeichnis	189
A	Anhang	190
A.1	Materialien	191
A.1.1	Partikelsynthese	191
A.1.2	Suspensionskonditionierung	193
A.1.3	Phasentransfer	199
A.2	XRD-Spektren	201

Formelzeichen

Symbol	Einheiten	Bedeutung
a	mol/m^3	Aktivität
a	m	Gitterkonstante
a_0	m	Kontaktabstand einer Partikel
A	m^2	Fläche
A_H	$(\text{kg} \cdot \text{m}^2)/\text{s}^2$	Hamaker-Konstante
c	mol/m^3	Stoffmengenkonzentration
C	—	Wechselwirkungskoeffizient
d	m	Abstand bzw. Durchmesser
f	m	Brennweite
f	$1/\text{s}$	Frequenz
F	$(\text{kg} \cdot \text{m})/\text{s}^2$	Kraft
g	—	Gradientenkonstante
g	—	Anzahl der Iterationen
h	m	Höhe
H	A/m	Magnetfeldstärke
I	kg/s^3	Intensität
I	mol/m^3	Ionenstärke
I	A	Strom
K_L	$(\text{mol}/\text{m}^3)^{a+b}$	Löslichkeitsprodukt für ein Salz gemäß $A_a B_b$
l	m	Länge
L	m	Permeabilität
m	kg	Masse
M	g/mol	Molmasse
M	A/m	Magnetisierung
n	—	Anzahl
n	—	Brechungsindex
N	mol	Stoffmenge
p	$\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2)$	Druck
P	$(\text{kg} \cdot \text{m}^2)/\text{s}^3$	Leistung
P	m	Periode
r	m	radialer Abstand
R	m^{-1}	Widerstand

s	m	Arbeitsabstand der Linse
S	–	Sättigung
S_v	$1/m$	volumenspezifische Oberfläche
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
$T(x)$	–	Trenngrad
U	V	elektrische Spannung
V	m^3	Volumen
\dot{V}	m^3/s	Volumenstrom
w	m/s	Geschwindigkeit
$2 \cdot w$	m	optische Periodendauer
x	m	Partikelgröße
x	m	durchstrahlte Länge
z	m	Abstand von der Partikeloberfläche
z	–	Ionenwertigkeit
γ	–	Aktivitätskoeffizient
ϵ_r	–	relative Permittivität
ϵ	–	Porosität
ζ	–	Druckverlustbeiwert
η	$kg/(m \cdot s)$	dynamische Viskosität
Θ	$^\circ$	Ein- bzw. Austrittswinkel einer elektromagnetischen Welle an einem Kristallgitter
Θ	$^\circ$	Dreiphasenkontaktwinkel
κ	$1/m$	inverse Debye-Länge
λ	m	Wellenlänge
λ	–	Relaxationsfaktor
λ	–	Druckverlustbeiwert
μ	$1/m^2$	spezifischer Widerstand
μ	cm^2/g	massenspezifischer Schwächungskoeffizient
ρ	kg/m^3	Dichte
σ	kg/s^2	Grenzflächenspannung
χ	–	Abscheidegrad
χ	–	Suszeptibilität
Ψ	V	elektrisches Potential
Ψ_0	V	Nernst-Potential

Indizes Bedeutung

*	maximal
0	Im Mittelpunkt bzw. Ausgangszustand
<i>a</i>	abgelagert
<i>a</i>	Auftrieb
<i>a</i>	aus bzw. Austritt
<i>A</i>	Anode
<i>abs</i>	Absorption
<i>att</i>	attraktiv
<i>ax</i>	axial
<i>D</i>	Detektor
<i>Ds</i>	Deckschicht
<i>e</i>	ein bzw. Eintritt
<i>e</i>	entfernt
<i>em</i>	Übergang einfach zu mehrfach
<i>f</i>	Filtrat
<i>F</i>	Folie bzw. Röntgenlumineszenzfolie
<i>g</i>	Gewicht
<i>ges</i>	gesamt
<i>GGW</i>	Gleichgewicht
<i>Gitter</i>	Gitter
<i>i</i>	Index eines numerischen Elements
<i>int</i>	Integration
<i>k</i>	Kapillare
<i>kr</i>	kritisch
<i>l</i>	linear
<i>Lineal</i>	Lineal
<i>m</i>	Mantel
<i>m</i>	Massen
<i>m</i>	membran
<i>M</i>	Messobjekt
<i>max</i>	maximal
<i>min</i>	minimal
<i>o</i>	organisch
<i>O</i>	Objektiv
<i>p</i>	Partikel
<i>q</i>	Querschnitt

Q	Quelle
rep	repulsiv
t	Zeit
tm	transmembran
tr	Tropfen
vdw	Van der Waals
v	Verweil
w	wässrig

Konstanten	Einheiten	Zahlenwert	Bedeutung
c	m/s	299.792.458	Lichtgeschwindigkeit
e	C	$1,602 \cdot 10^{-19}$	Elementarladung
ϵ_0	$(A \cdot s)/(V \cdot m)$	$8,854187817 \cdot 10^{-12}$	elektrische Feldkonstante
g	m/s^2	9,81	Erdbeschleunigung
\hbar	$J \cdot s$	$6,62606957 \cdot 10^{-34}$	Plancksches Wirkungsquantum
k_B	J/K	$1,3806488 \cdot 10^{-23}$	Boltzmann- Konstante
K	—	0,94 (gewählt)	Scherrer-Konstante
N_A	$1/mol$	$6,02214129 \cdot 10^{23}$	Avogadro-Konstante