

Echtzerkleinern vs. Dispergieren

Dr.-Ing. Stefan Mende, Sales Support & Development Manager, NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH

Einleitung

Die NETZSCH-Gruppe gliedert sich mit den Geschäftsbereichen Mahlen & Dispergieren, Pumpen und Analysieren & Prüfen in drei hoch spezialisierte Firmen mit Produkten an der Weltmarkt-Spitze. Ursprünglich wurde das Unternehmen 1873 als Zulieferer für die Keramikindustrie gegründet. Die gesamte Gruppe hat heute weltweit ca. 2000 Mitarbeiter. Davon sind etwa 1000 Mitarbeiter in Deutschland beschäftigt.

Der Geschäftsbereich Mahlen und Dispergieren ist ein starker Firmenverbund aus der NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH für die Verarbeitung von flüssigen und pastösen Produkten und der NETZSCH-CONDUX Mahltechnik GmbH für die trockene Zerkleinerung. Der gesamte Geschäftsbereich bietet ein umfassendes Programm für sämtliche Aufgabenstellungen in den verfahrenstechnischen Aufbereitungsstufen Dispergieren, Entlüften, Nass- und Trockenmahlen und Sichten.

Die NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH definiert sich selbst als Firma des Maschinenbaus. Ziel ist es, Kunden aus unterschiedlichsten Bereichen spezielle Maschinen oder komplett Anlagen zu liefern. Mit dem angebotenen Equipment ist eine Produktentwicklung im kleinsten Labormaßstab sowie ein scale up in den Produktionsmaßstab möglich. Die Maschinen haben lange Standzeiten und garantieren somit eine hohe Produktionssicherheit.

Im Bereich der Rührwerkskugelmühlen ist man auf die horizontale Scheibenrührwerkskugelmühle LME 10.000 mit einem Mahlraumvolumen von 10 m³ besonders stolz. Diese Mühlen werden in der Erzaufbereitung von den größten Minenbetreibern in aller Welt eingesetzt. Deren Einbindung in den Aufbereitungsprozess hat eine weitere Steigerung der Gesamtausbeute beispielsweise von Platin, Gold oder Kupfer zur Folge (Bild 1).



Bild 1: Blick in den Mahlraum der LME 10.000 mit Udo Enderle, Technischer Leiter und Dr. Giacomo Canepa, Geschäftsführer der NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH (von links)

Aber auch die kleinsten mit den Namen *MICROFER*, *MICROPUR* oder *MICROCER* je nach Materialausführung mit einem Mahlraumvolumen von 80 ml erfreuen sich wachsender Beliebtheit bei den Kunden der NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH (Bild 2).

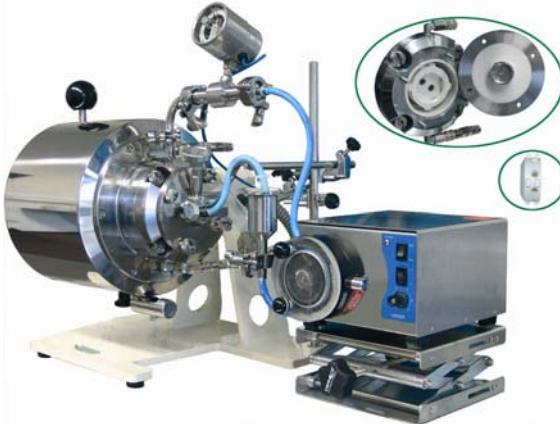


Bild. 1: Labormühle *MICROCER*

Die Bandbreite der Produkte, welche auf diesen Labormaschinen entwickelt und anschließend im Produktionsmaßstab hergestellt werden, ist sehr breit. Dabei ist auch das Schlagwort „Nano“ keine wirklich neue Sache. NETZSCH betreut seit vielen Jahren Kunden mit Anwendungen im submikronen Bereich. Natürlich ist hierbei Voraussetzung, dass der Kunde die Rezeptur seines Produktes kennt und selbst versteht.

Zur Herstellung von Partikeln im Nanometer-Bereich kommen zwei Methoden in Frage. Bei der Kondensationsmethode bzw. bei „Bottom-up“-Verfahren entstehen die Partikeln durch Aggregation molekular in gelöster flüssiger oder gasförmiger Form vorliegender Stoffe. Diese Verfahren bieten den Vorteil, dass die Herstellung hochreiner, nahezu monodisperser sphärischer Partikelsysteme möglich ist. Nachteil ist die in der Regel sehr geringe maximale Produktionsleistung. D.h. diese Verfahren bieten in der Regel nur eine begrenzte Scale-up-Fähigkeit.

Die Herstellung feinster Partikeln durch Zerkleinerung grober Partikeln wird als Dispersionsmethode oder als „Top-down“-Verfahren bezeichnet. Für eine solche Zerkleinerungsaufgabe müssen hohe Energiedichten zur Verfügung gestellt werden, wie sie in Rührwerkskugelmühlen realisiert werden können. Rührwerkskugelmühlen werden vorwiegend nass betrieben.^[1, 2] Sie werden in vielen Industriezweigen zur Zerkleinerung von Rohstoffen sowie zur Dispergierung feiner Pigmente und von Produkten aus „Bottom-up“-Verfahren eingesetzt. Im Gegensatz zu den „Bottom-up“-Verfahren werden bei der Nasszerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen von der Kugelform abweichende Partikeln erzeugt. Das Produkt liegt als Primärpartikeln stabilisiert in Suspension vor und kann bei vielen Anwendungen ohne zusätzliche Vorbereitung direkt weiterverarbeitet werden. Der Hauptvorteil von Zerkleinerungsprozessen zur Herstellung von Nanopartikeln ist die Scale-up-Fähigkeit dieses Verfahrens. Ein Nachteil der Nasszerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen kann die Kontamination des Produktes durch Abrieb an den Mahlkörpern sein.

Neuentwicklung ZETA® RS

Im kolloidalen Partikelgrößenbereich ist es wichtig, zwischen Echtzerkleinerung und Dispergierung zu unterscheiden. Während bei der Echtzerkleinerung, d.h. der Zerkleinerung grober Primärpartikeln durch Bruch-, Druck- und Schlagbeanspruchungen der einzelnen Primärpartikeln realisiert werden müssen, schaden diese direkten Beanspruchungen bei der Dispergierung agglomeriert vorliegender nanoskaliger Primärpartikeln oft. Grund hierfür ist die Änderung der mechanischen Eigenschaften der Produktpartikeln mit abnehmender Partikelgröße von spröd-elastischem Verhalten zu plastischem Verhalten. Übergänge von kristalliner zu amorpher Materialstruktur oder mechanochemisch ausgelöste Reaktionen können die Produkteigenschaften negativ beeinflussen.^[3]

Agglomerate aus nanoskaligen Primärpartikeln sollten hauptsächlich durch Scherung beansprucht werden, wozu der Einsatz kleinster Mahlkörper bei sehr geringen Umfangsgeschwindigkeiten in der Mühle erforderlich ist. Für diese komplexen Aufgaben hat die Firma NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH eine neue Mühlengeneration mit dem Namen ZETA® RS entwickelt (Bild 3).



Bild. 2: ZETA® RS – Einfachstes Handling dank schwenkbarem Mahlbehälter

Durch das weiterentwickelte Mahlkörperabtrennsystem mit rotierendem Sieb können in der ZETA® RS Mahlkörper mit Durchmessern ab 50 µm eingesetzt werden. Zusätzlich verfügt diese neue Mühle über ein sehr bedienerfreundliches Handling, da der Mahlraum der Maschine, ähnlich wie bei einer Labormaschine, für den Befüll- den Operationsvorgang sowie für die Entleerung geschwenkt werden kann.

Sanfte Dispergierung

Werden für die Dispergierung der Agglomerate hohe Umfangsgeschwindigkeiten des Rührwerks der Mühle realisiert, führt dies zu einer starken Beschleunigung der Mahlkörper und somit zu einer hohen Annäherungsgeschwindigkeit der Mahlkörper vor jedem Mahlkörper-Mahlkörper-Zusammenstoß. Aufgrund der unregelmäßigen Form und der Größe der Agglomerate weisen diese eine hohe Trägheit auf. Dies führt zu einem Schlupf zwischen der Verdrängungsgeschwindigkeit des Fluids

zwischen den sich annähernden Mahlkugeln und der Folgegeschwindigkeit der Agglomerate. Somit können sich die Agglomerate einer direkten Beanspruchung durch Druck- oder Schlagkräfte nicht entziehen. Als Folge daraus werden die Primärpartikeln zum Teil plastisch deformiert. Teilweise kann die direkte Druck- oder Schlagbeanspruchung auch zu einer Art von Zusammenschmieden einzelner Primärpartikeln zu einem plättchenförmigen größeren Partikel führen (Bild 4).

Wird die Umfangsgeschwindigkeit des Rührwerks reduziert, verringert sich ebenso die Geschwindigkeit der sich annähernden Mahlkörper und der Verdrängungsströmung des Fluids zwischen den sich annähernden Mahlkugeln. Die Agglomerate können dieser Strömung leichter folgen und sich somit der direkten Beanspruchung entziehen. Bei dennoch eintretenden direkten Beanspruchungen durch Druck- oder Schlagkräfte werden die Primärpartikeln aufgrund der geringeren zur Verfügung stehenden Energie nicht oder weniger stark plastisch deformiert, so dass die ursprüngliche Morphologie erhalten bleibt und bei vergleichbarem Energieeintrag wesentlich bessere Dispergierergebnisse erreicht werden können (Bild 4).

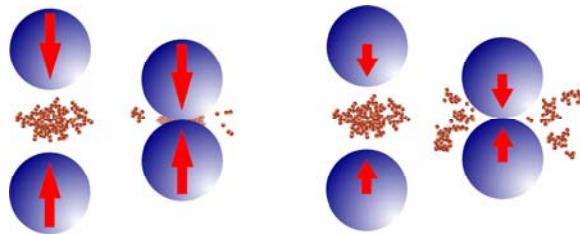


Bild 3: Modellvorstellung zur Dispergierung in Rührwerkskugelmühlen hohe Umfangsgeschwindigkeiten (links), niedrige Umfangsgeschwindigkeiten (rechts)

Für die Verwendung in photokatalytischen Beschichtungen wurden nanostrukturierte TiO₂-Partikeln in einem Prototyp der neu entwickelten Mühle dispergiert. Dabei wurden Y₂O₃-stabilisierte ZrO₂-Mahlkörper mit Durchmessern von 100 µm bei unterschiedlichen Rührscheibenumfangsgeschwindigkeiten eingesetzt. Die Mahlkörper wurden über ein Zentrifugalabtrennsystem im Mahlraum zurückgehalten. Zunächst wurden Versuche mit einer Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit v_t von 13 m/s durchgeführt. Dabei konnte der gewünschte Dispergiererfolg zwar erreicht werden (Bild 5), jedoch stellte man eine erhebliche Minderung des photokatalytischen Effektes sowie zunehmend amorphe Eigenschaften des Stoffsystems fest. Bei weiterführenden Untersuchungen mit der Röntgenstrukturanalyse zeigte sich, dass durch die hochenergetischen Beanspruchungen in der Mühle die Gitterstruktur des TiO₂ erheblich verändert wurde. Zusätzlich entstehende Peaks im Beugungsbild deuten auf Phasenumwandlungen an der Oberfläche hin (Bild 6). Dieses Ergebnis zeigt, dass für die Dispergierung von Nanopartikeln ohne Strukturschädigung sanftere Dispergierbedingungen erforderlich sind.

Bei anschließenden Dispergierversuchen mit einer Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit von 4 m/s konnten ohne Verlängerung der notwendigen Dispergierzeit bei geringeren spezifischen Energieinträgen wesentlich bessere Dispergierergebnisse erreicht werden. Weiterhin konnte durch diese Anpassung der Betriebsparameter an die vorhandene Aufgabe Änderungen in der chemischen

Struktur sowie Phasenumwandlungen vermieden werden. Ebenfalls konnten die photokatalytischen Eigenschaften der TiO₂-Partikeln verbessert werden.

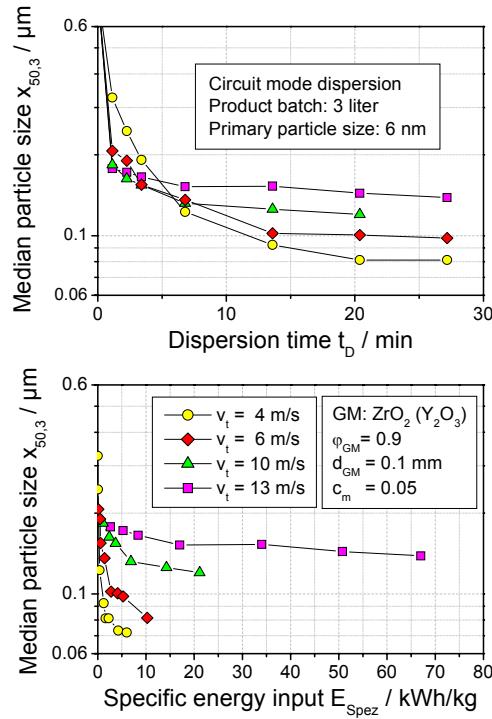


Bild 4: Dispergierung von TiO₂ in einer Hochenergiemühle

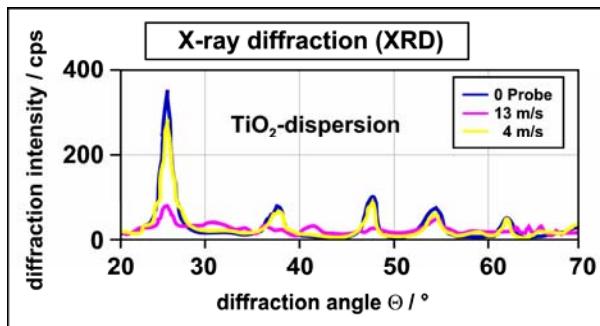


Bild 6 Röntgenstrukturanalyse dispergierter Produkte im Vergleich zum Rohmaterial

Dieses Beispiel zeigt deutlich, wie wichtig die Realisierung sanfter Beanspruchungsbedingungen bei der Dispergierung nanostrukturierter Rohstoffe ist. Während für einen Prozess der Echtzerkleinerung Druck- und Prallbeanspruchungen erforderlich sind, führen zu hohe Beanspruchungsenergien bei Dispergierprozessen zum Einen zu erheblich schlechteren Dispergierergebnissen in Abhängigkeit von der erforderlichen Dispergierzeit sowie vom notwendigen Energieeintrag. Zum Anderen werden mechanochemische Reaktionen und Strukturänderungen verursacht, die die Produkteigenschaften in den meisten Fällen negativ beeinträchtigen. Ziel ist es daher bei Dispergierprozessen möglichst viele Mahlkörper-Mahlkörperkontakte mit niedrigen Beanspruchungsenergien zu realisieren.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über verschiedene Applikationen für die der Einsatz von Feinstmahlkörpern in der neu entwickelten Mühle mit sanften

Bedingungen getestet wurde. Dabei wurden sehr gute Dispergierergebnisse erreicht ohne dass sich Änderungen der Produkteigenschaften ergaben.

Product	Application	Grinding media material	Grinding media diameter	Stirrer tip speed	Obtained particle size x_{50}
Pigment	LCD	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.1 mm	6 m/s	40-60 nm
Pigment	InkJet	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.1 mm	6 m/s	13 nm
TiO ₂	Photo catalyst	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.1 mm	6 m/s	44 nm
ITO	Electronics	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.1 mm	6 m/s	44 nm
ZrO ₂	Electronics	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.05 mm	4 m/s	37 nm
Diamond	Polishing	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.1 mm	10 m/s	19 nm
Nickel	MLCC	Glass	0.1 mm	3 m/s	200 nm
SiO ₂	Paper	Glass	0.1 mm	8 m/s	40 nm

Zerkleinerung mit kleinsten Mahlkörpern

Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass das Zerkleinerungsergebnis sehr stark von der Mahlkörpergröße beeinflusst wird. Zum Erreichen immer feinerer Partikelgrößen werden daher auch im industriellen Maßstab immer kleinere Mahlkörper eingesetzt.

Ein Vergleichsversuch zur Zerkleinerung von Titandioxid in einem Öl in einer LMZ 10 (10 Liter Mahlraumvolumen) und einer *ZETA® RS* 4 (4 Liter Mahlraumvolumen) erbrachte, dass in der folgenden Bild 5 dargestellte Ergebnis. Das Titandioxid lag zum Teil stark aggregiert sowie als Primärpartikeln vor.

Beide Mühlen wurden in Kreisfahrweise gefahren. In der LMZ 10 wurden Yttrium-stabilisierte Zirkonoxid-Mahlkörper mit einem Durchmesser von 0,3 mm eingesetzt. In der *ZETA® RS* 4 Yttrium-stabilisierte Zirkonoxid-Mahlkörper mit einem Durchmesser von 0,1 mm eingesetzt. Beiden Mühlen wurden mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 12,5 m/s betrieben. Die LMZ 10 konnte mit einem maximalen Durchsatz von 520 kg/h gefahren werden. Aufgrund des weiterentwickelten Mahlkörperabtrennsystems konnte auf der weniger als halb so großen *ZETA® RS* 4 ein Durchsatz von 410 kg/h realisiert werden. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass durch den Einsatz der kleineren Mahlkörper in der Hälfte der Zeit mit einem ca. 8 mal geringeren Energieeintrag ein besserer Ergebnis erreicht werden konnte.

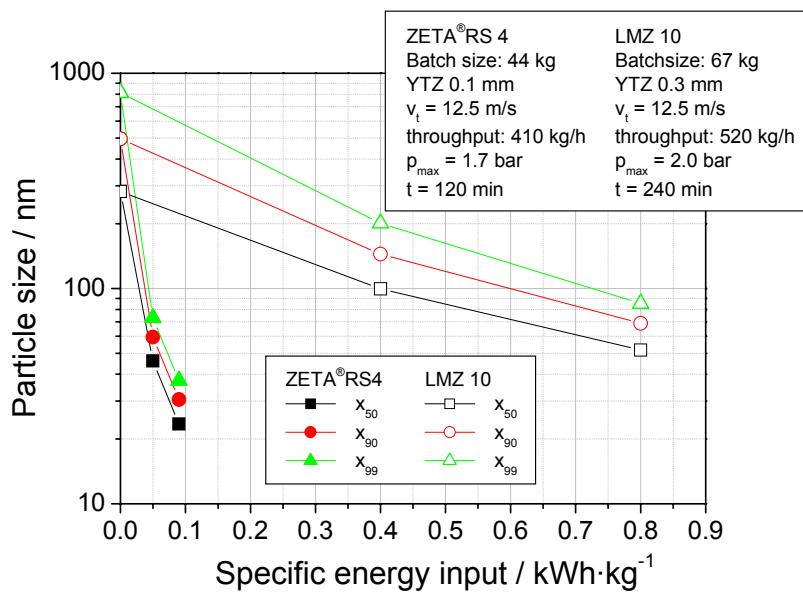


Bild 5: Zerkleinerung von Titandioxid in Öl, Vergleich LMZ 10 mit der ZETA® RS 4

Das deutlich bessere Zerkleinerungsergebnis in der ZETA® RS 4 ist auf den Einsatz der Yttrium-stabilisierten Zirkonoxid-Mahlkörper mit einem Durchmesser von 0,1 mm zurückzuführen. Beim Einsatz gleicher Mahlkörpergrößen würden bei vergleichbaren Umfangsgeschwindigkeiten beide Mühlen ein vergleichbares Ergebnis liefern. Die ZETA® RS 4 ist daher ausschließlich für den Einsatz von Mahlkörpern mit einem Durchmesserbereich von 0,05 - 0,3 mm konzipiert.

Fazit

Für Tests steht den Kunden der NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH am Hauptsitz des Unternehmens in Selb ein nach modernsten Gesichtspunkten eingerichtetes Technikum zur Verfügung. Hier können Grundsatzversuche auf Labormaschinen sowie auf kleineren Maschinen im Produktionsmaßstab durchgeführt werden. Zusätzlich ist eine umfangreiche moderne Analytik zur Bestimmung des Zerkleinerungs- und Dispergiererfolges und der Änderung der Produktviskosität vorhanden. Auf Grundlage der Erfahrungen aus mehr als 50 Jahren kann hier für die Kunden der NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH eine Optimierung des Zerkleinerungs- oder Dispergierprozesses und ein anschließendes scale up auf den Produktionsmaßstab durchgeführt werden.

Die NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH versteht sich als Entwickler und Hersteller von Maschinen und Equipment die auch den Anforderungen des Nanozeitalters gerecht werden. In den modernsten Maschinen können kleinste Mahlkörper mit Durchmessern bis zu 50 µm eingesetzt werden. Darüber hinaus verfügen diese Maschinen über ein einfaches Handling. Wir sprechen die gleiche technische Sprache wie unsere Kunden. Wir haben Spezialisten für die unterschiedlichsten Produktgruppen. Weiterhin arbeiten wir sehr oft mit Universitäten und Instituten in der ganzen Welt zusammen und verfügen daher über ausgezeichnete Kontakte. Hierbei unterstützt NETZSCH diese Partner mit Ausrüstungen oder Dienstleistungen im eigenen Technikum. Als Gegenleistung kann NETZSCH für besondere Aufgaben

auf die hervorragende Ausstattung ihrer Partner im Bereich der Analytik zurückgreifen. Diese Kontakte geben wir gern an unsere Kunden weiter. So kann der Kunde einzelne Lösungen erarbeiten ohne dabei seine Produktidee vollkommen preiszugeben.

Referenzen

- [1] Mende, S., Schwedes, J.: Mechanical Production and Stabilization of Nanoparticles by Wet Comminution in Stirred Media Mills. Powder handling & processing, Vol.18, No. 6, 2006, S. 366-373.
- [2] Stenger, F., Mende, S., Schwedes, J., Peukert, W.: The influence of suspension properties on the grinding behaviour of alumina particles in the sub-micron size range in stirred media mills. Powder Technology, 156, 2005, S. 103-110.
- [3] Mende, S.: Grinding and Dispersion in the Field of Nanotechnology. Ceramic Forum International, Ber. DKG 82, 2005, No.9, S. E39-E43.