

Stefan Mende

Mechanische Erzeugung von
Nanopartikeln in Rührwerkskugelmühlen



Cuvillier Verlag Göttingen

Mechanische Erzeugung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmühlen

Von der Gemeinsamen Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte

DISSERTATION

von

Stefan Mende
aus Magdeburg

Eingereicht am:	16.10.2003
Mündliche Prüfung am:	20.02.2004
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. J. Schwedes Prof. Dr.-Ing. K. Schönert
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. M. Bohnet

2004

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2004

Zugl.: TU Braunschweig, Univ., Diss., 2004

ISBN 3-86537-032-2

⊕ CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2004

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2004

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-032-2

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Braunschweig.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Schwedes. Sein Vertrauen, seine Anregungen und vor allem seine Kritik ermöglichten eine eigenständige Bearbeitung des Forschungsvorhabens sowie eine damit verbundene fachliche und persönliche Weiterentwicklung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Schönert danke ich für die Übernahme des Koreferats. Bei Prof. Dr.-Ing. M. Bohnet möchte ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Weiterhin danke ich Prof. Dr.-Ing. W. Peukert und Herrn F. Stenger vom Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der Technischen Universität München für die vielen konstruktiven Diskussionen und für die gute Zusammenarbeit.

Eine große Hilfe war die tatkräftige Unterstützung der technischen Mitarbeiter des Institutes. Herrn H. Seeland danke ich für die selbständige und gewissenhafte Durchführung zahlreicher Experimente und Analysen. Seine Erfahrung und sein Erfindungsgeist haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Frau A. Münster vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld danke ich für die Unterstützung bei zahlreichen Analysen an der dort vorhandenen Scheibenzentrifuge.

Nicht zuletzt möchte ich ganz besonders meiner Familie und Freunden danken, die mich auf unterschiedliche Weise unterstützt haben.

Die finanziellen Mittel zur Durchführung dieser Arbeit wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) zur Verfügung gestellt.

Braunschweig, im März 2004

Stefan Mende

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
2	Stand des Wissen	9
2.1	Zerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen	9
2.1.1	Zusammenhang zwischen spezifischer Energie, Beanspruchungsenergie und Beanspruchungszahl	12
2.1.2	Aktives Volumen	15
2.1.3	Beanspruchungsenergie und Anpassung der Mahlkörpergröße	17
2.1.4	Mahlkörperverschleiß	19
2.1.5	Reagglomerationserscheinungen	26
2.2	Partikel-Partikel-Wechselwirkungen und Stabilisierung von Suspensionen	28
2.2.1	Van der Waals'sche Wechselwirkungen	28
2.2.2	Die elektrochemische Doppelschicht	28
2.2.3	Das ζ -Potential	31
2.2.4	Vergleich möglicher Stabilisierungsmechanismen	32
3	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	35
3.1	Verwendete Mahlkörper	37
3.2	Versuchsdurchführung	38
3.3	Meßwertaufnahme und Meßwerterfassung	39
3.3.1	Leistungsmessung	40
3.3.2	Temperaturmessung	41
3.3.3	Volumenstrommessung	41
3.3.4	Leitfähigkeitsmessung	41
3.3.5	Messung des pH-Wertes	41
4	Versuchsmaterialien und Analysemethoden	42
4.1	Auswahl eines geeigneten Versuchsmaterials	42
4.2	Analysemethoden	45

4.2.1	Ultraschall extinction und Elektroakustik	45
4.2.2	Laserbeugung	46
4.2.3	Dynamische Lichtstreuung	46
4.2.4	Sedimentationsverfahren	46
4.2.5	Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	47
4.2.6	Messung der rheologischen Eigenschaften der Mahlgutsuspension...	48
5	Experimentelle Voruntersuchungen	49
5.1	Voruntersuchungen	49
5.2	Auswahl der Rührscheiben sowie der Mahlraumauskleidung	51
5.3	Einstellung des pH-Wertes	52
5.4	Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Analysemethoden	53
5.4.1	Laserbeugung, Dynamische Lichtstreuung, Ultraschallspektroskopie	53
5.4.2	Sedimentationsverfahren, Ultraschallspektroskopie	56
5.4.3	TEM-Aufnahmen nach unterschiedlicher Probenpräparation	57
6	Experimentelle Untersuchungen	59
6.1	Versuchsprogramm	59
6.2	Zerkleinerung mit Aluminiumoxid-Mahlkörpern unterschiedlicher Größe ...	59
6.3	Elektrostatische Stabilisierung während der Zerkleinerung	63
6.3.1	Einfluß der elektrostatischen Stabilisierung auf den Zerkleinerungsfortschritt und das rheologische Verhalten der Mahlgutsuspension	63
6.3.2	Einfluß der elektrostatischen Stabilisierung auf den Mahlkörperverschleiß	68
6.4	Variation des pH-Wertes der Mahlgutsuspension	68
6.4.1	Einfluß des pH-Wertes der Mahlgutsuspension auf den # ' -Potentialverlauf und das Zerkleinerungsergebnis	69
6.4.2	Einfluß des pH-Wertes der Mahlgutsuspension auf den Mahlkörperverschleiß	70
6.4.3	Notwendigkeit der Stabilisierung	72
6.5	Einfluß der Feststoffkonzentration	73

6.6	Einfluß der Mahlkörpergröße.....	77
6.6.1	Einfluß der Mahlkörpergröße auf den ϕ -Potentialverlauf und das Zerkleinerungsergebnis.....	77
6.6.2	Einfluß der Mahlkörpergröße auf den Mahlkörperverschleiß	83
6.7	Einfluß der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit.....	85
6.7.1	Einfluß der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit auf das Zerkleinerungsergebnis.....	85
6.7.2	Einfluß der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit auf den Mahlkörperverschleiß.....	87
6.8	Zusammenhang zwischen Mahlkörperverschleiß, Verschleißenergie der Mahlkörper und Anzahl der Verschleißvorgänge	88
6.9	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und Vergleich mit Ergebnissen früherer Arbeiten	91
7	Zusammenfassung	96
8	Literaturverzeichnis	99
Anhang		

Formelzeichen

BE	Nm	Beanspruchungsenergie
BE_{MK}	Nm	Beanspruchungsenergie der Mahlkörper
BE_{MG}	Nm	Beanspruchungsenergie, mit der das Mahlgut beansprucht wird
BZ	-	Beanspruchungszahl
BZ_{MG}	-	Beanspruchungszahl aus der Sicht des beanspruchten Mahlgutes
c_m	-	Feststoffmassenkonzentration (s. Anhang A5)
c_v	-	Feststoffvolumenkonzentration (s. Anhang A5)
d	m	Durchmesser
d_{MK}	m	Mahlkörperdurchmesser
E	J	Energie
E_{ges}	J	gesamte in den Mahlraum eingetragene Energie
E_m	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	massenbezogene spezifische Energie
$E_{m,v}$	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	massenbezogene spezifische Energie unter Berücksichtigung des Mahlkörperverschleißes
E_v	$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	volumenbezogene spezifische Energie
$E_{v,MR}$	$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	auf das Mahlraumvolumen bezogene Energie
EI	Pa	Elastizitätsmodul
EI_{MG}	Pa	Elastizitätsmodul des Mahlgutes
EI_{MK}	Pa	Elastizitätsmodul der Mahlkörper
M_d	Nm	Drehmoment
$M_{d,0}$	Nm	Leerlaufdrehmoment
m	g	Masse
m_{MG}	g	Mahlgutmasse
m_{MK}	g	Mahlkörpermasse, Mahlkörperverschleißmasse
\dot{m}	g/s	Massenstrom
\dot{m}_{Susp}	g/s	Suspensionsmassenstrom
N	W	Leistung
N_0	W	Leerlaufleistung
n	s^{-1}	Drehzahl
n_P	-	Anzahl der Mahlgutpartikeln
n_{MK}	-	Anzahl der Mahlkörper
n_K	-	Anzahl der Mahlkörperkontakte
Q_3	-	Volumen-Summenverteilung
R	J/m^2	Rißausbreitungswiderstand
S_m	m^2/g	massenbezogene spezifische Oberfläche
t	s	Zeit
t_z	s	Zerkleinerungszeit
$V_{b,MK}$	m^3	Schüttvolumen der Mahlkörperfraktion
V_{MK}	m^3	Feststoffvolumen der Mahlkörperfraktion
V_{MG}	m^3	Mahlgutvolumen

V_{MR}	m^3	Mahlraumvolumen
VE	Nm	Verschleißenergie
VE_{MK}	Nm	Verschleißenergie der Mahlkörper
VZ	-	Anzahl der Verschleißvorgänge
VZ_M	-	mittlere Anzahl der Verschleißvorgänge
$VZ_{M,P}$	-	mittlere Anzahl der Verschleißvorgänge mit Beanspruchung von Mahlgutpartikeln
$VZ_{M,0}$	-	mittlere Anzahl der Verschleißvorgänge mit reinem Mahlkörper-Mahlkörper-Kontakt
$V_{akt,MK}$	m^3	zerkleinerungsaktives Volumen zwischen zwei Mahlkörpern
$V_{akt,MR}$	m^3	zerkleinerungsaktives Volumen des Mahlraums
V	m^3/s	Volumenstrom
V_{Susp}	m^3/s	Suspensionsvolumenstrom
v	m/s	Geschwindigkeit
v_t	m/s	Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit
w_{rel}	-	relativer Mahlkörperverschleiß
w_m	-	auf die Mahlgutmasse bezogener Mahlkörperverschleiß
$w_{e,m}$	-	mittlerer relativer Mahlkörperverschleiß pro Verschleißvorgang
w_B	-	Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Mahlkörperkontakt eine Partikel intensiv beansprucht wird
x	m	Partikelgröße
x_P	m	Größe der Mahlgutpartikeln
$x_{50,3}$	m	Medianwert der Q_3 -Verteilung

Griechische Buchstaben

\div	-	Differenz
$l\#$	m	Länge der Bruchzone
κ	-	Hohlraumanteil der Mahlkörperschüttung
ξ	Pa §	Dynamische Viskosität
ρ	mS	Leitfähigkeit
ψ	kg/m^3	Dichte
ψ_{MK}	kg/m^3	Mahlkörperdichte
ω_y	Pa	Fließgrenze des Mahlgutes _#
ϑ	Pa	Schubspannung
π	-	Wechselwirkungspotential
π_{MK}	-	Mahlkörperfüllgrad
ϖ	s^{-1}	Winkelgeschwindigkeit

Konstanten

$e = 2,718281828$	Eulerzahl
$e = 1,602 \cdot 10^{-19} C$	Elementarladung

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 Rührwerkskugelmühen 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, schnelllaufende Rührwerkskugelmühen 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)).

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

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

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.

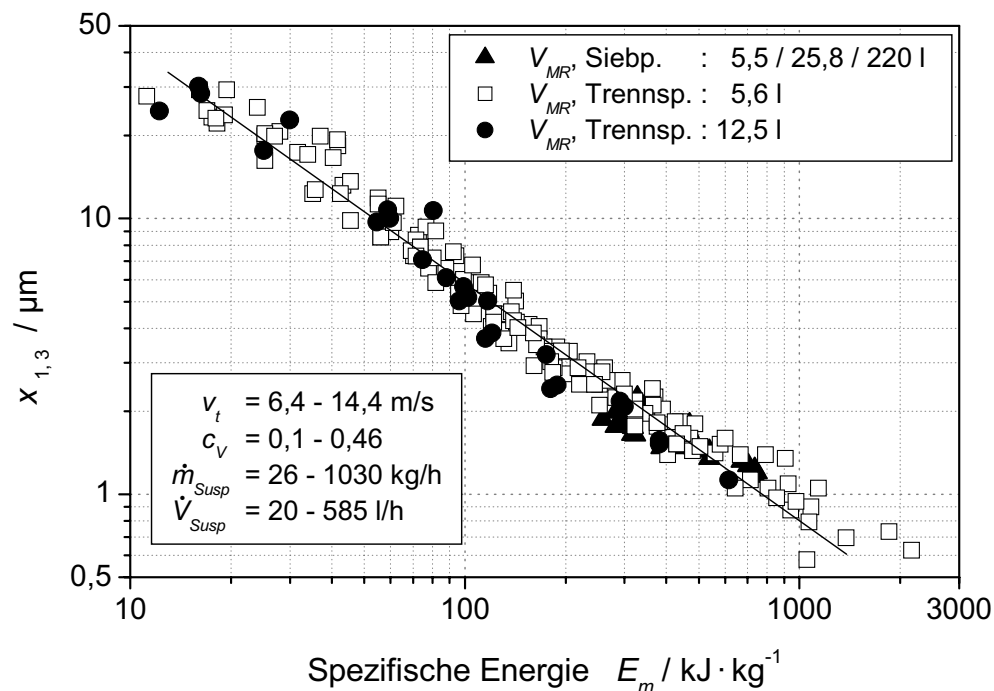


Abb. 2.1: Einfluß der spezifischen Energie auf die mittlere Partikelgröße $x_{1,3}$ bei der Zerkleinerung von Kalksteinsuspensionen [2]

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 $\times 1090$ μm wird im gesamten Energiebereich bei gleicher spezifischer Energie mit größeren Mahlkörpern schlechter zerkleinert. Werden kleinere Mahlkörper mit einem Durchmesser von 400 μm 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.

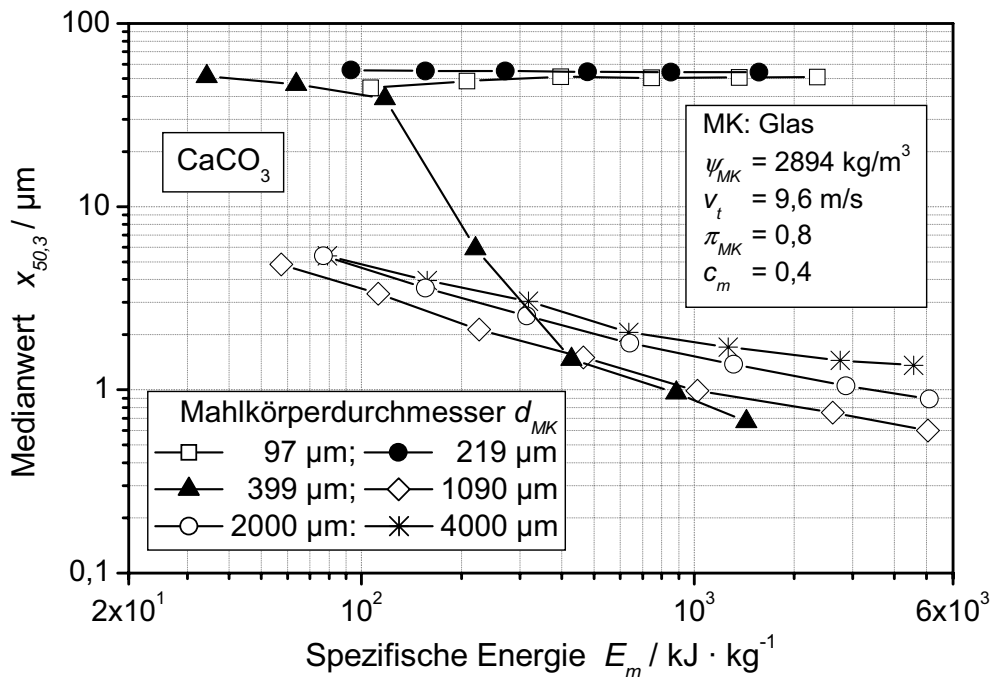


Abb. 2.2: Einfluß der Mahlkörpergröße auf das Zerkleinerungsergebnis bei der Zerkleinerung von Kalkstein mit Glas-Mahlkörpern [5]

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.

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

2.1.2 Aktives Volumen

Voraussetzung für die Zerkleinerung einer Partikel zwischen zwei Mahlkörpern ist, daß die Partikel von den Mahlkörpern eingefangen und beansprucht wird. Nach der Anzahl der eingefangenen Partikeln können drei Fälle unterschieden werden [5, 22]:

- ∄ Nur eine Partikel wird eingefangen. Sie wird mit der gesamten Energie beansprucht (Einzelpartikelbeanspruchung).
- ∄ Mehrere Partikeln werden zwischen den Mahlkörperoberflächen eingefangen, wobei jede einzelne Partikel am Ende des Beanspruchungsvorganges Kontakt zu beiden Mahlkörpern hatte und unabhängig von den anderen Partikeln beansprucht wird. Bei der Annäherung der Mahlkörper wird zunächst die Partikel eingefangen, die am größten ist und/oder den geringsten Abstand zur Verbindungslinie der Mahlkörpermittelpunkte aufweist. Diese Partikel wird mit der gesamten zur Verfügung stehenden Energie beansprucht. Die Partikeln, die anschließend noch zwischen den zwei Mahlkörpern eingefangen werden, werden mit einer entsprechend geringeren Beanspruchungsenergie (volumenbezogene Energie) beansprucht. Bei einem Mahlkörper-Mahlkörper-Kontakt kommt es also zu mehreren Einzelpartikelbeanspruchungen mit unterschiedlichen Beanspruchungsenergien.
- ∄ Ein Gutbett wird zwischen den Mahlkörpern eingefangen und beansprucht.

Wie viele Partikeln eingefangen werden, hängt unter anderem von der Feststoffkonzentration und der Größe der Partikeln sowie der Größe der Mahlkörper ab. Eine Partikel mit dem Durchmesser x_P kann ausschließlich in einem aktiven Volumen zwischen zwei Mahlkörpern des Durchmessers d_{MK} beansprucht werden, in dem der Abstand zwischen den Mahlkörperoberflächen kleiner ist als der Partikeldurchmesser x_P (s. Abb. 2.3).

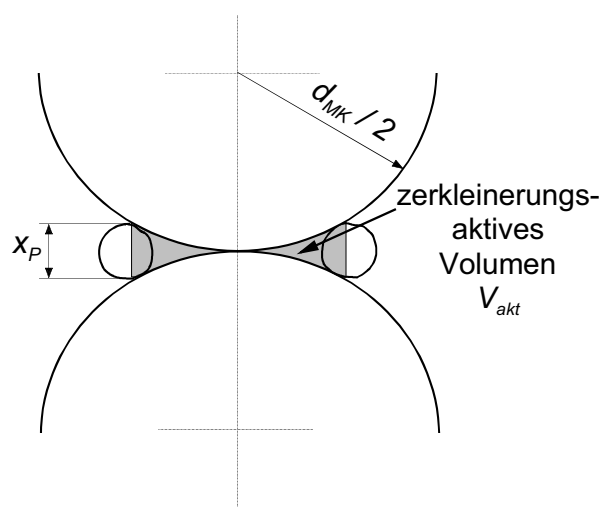


Abb. 2.3: Zerkleinerungsaktives Volumen zwischen zwei Mahlkörpern

Für das aktive Volumen zwischen zwei Mahlkörpern $V_{akt,MK}$ läßt sich Glg. (10) herleiten (s. Anhang A1), [18].

$$V_{akt,MK} \propto \phi \left(\frac{x_p^2}{4} \frac{n_p}{n_{MK}} \right)^2 \left(\frac{4}{3} x_p \right) \quad (10)$$

Das aktive Volumen des gesamten Mahlraums $V_{akt,MR}$ ist proportional dem Produkt aus dem aktiven Volumen $V_{akt,MK}$ und der Mahlkörperanzahl n_{MK} (s. Glg. (11)).

$$V_{akt,MR} \propto n_{MK} V_{akt,MK} \quad (11)$$

Tab. 2.1 vermittelt einen Eindruck über die Änderung der Größe des zerkleinerungsaktiven Volumens zwischen zwei Mahlkörpern, des Verhältnisses von Partikelanzahl n_p zu Mahlkörperanzahl n_{MK} sowie der relativen Mahlgutpartikelanzahl zwischen zwei Mahlkörpern bei der Zerkleinerung des Mahlgutes von 10 µm auf 0,1 µm bei konstantem Mahlkörperdurchmesser.

x_p	Größenfaktor	$V_{akt,MK}$	$\frac{n_p}{n_{MK}}$	$V_{akt,MK} \frac{n_p}{n_{MK}}$
10 µm	-	$V_{akt,MK,Start}$	$\frac{n_p}{n_{MK}} \Big _{Start}$	$V_{akt,MK,Start} \frac{n_p}{n_{MK}} \Big _{Start}$
5 µm	2	$\frac{1}{4} V_{akt,MK,Start}$	$8 \frac{n_p}{n_{MK}} \Big _{Start}$	$2 V_{akt,MK,Start} \frac{n_p}{n_{MK}} \Big _{Start}$
1 µm	10	$\frac{1}{100} V_{akt,MK,Start}$	$1000 \frac{n_p}{n_{MK}} \Big _{Start}$	$10 V_{akt,MK,Start} \frac{n_p}{n_{MK}} \Big _{Start}$
0,1 µm	100	$\frac{1}{10000} V_{akt,MK,Start}$	$1000000 \frac{n_p}{n_{MK}} \Big _{Start}$	$100 V_{akt,MK,Start} \frac{n_p}{n_{MK}} \Big _{Start}$

Tab. 2.1: Änderung des zerkleinerungsaktiven Volumens $V_{akt,MK}$ und der Anzahl der Mahlgutpartikeln n_p während der Zerkleinerung einer Partikel von 10 µm auf 0,1 µm

Tab. 2.1 zeigt, daß bei konstanter Mahlkörpergröße die Größe des aktiven Volumens mit dem Quadrat des Größenfaktors abfällt, während die auf die Mahlkörperanzahl bezogene Mahlgutpartikelanzahl mit der dritten Potenz des Größenfaktors ansteigt. Daraus folgt, daß die Partikelanzahlkonzentration zwischen zwei Mahlkörpern während der Zerkleinerung von 10 µm auf 0,1 µm bei konstantem Mahlkörperdurchmesser auf das 100fache ansteigt.

Während der Annäherung zweier Mahlkörper wird das zwischen ihnen befindliche Fluid bei abnehmendem Abstand mit immer größeren Geschwindigkeiten verdrängt. Mit abnehmender Mahlgutpartikelgröße nimmt die Sinkgeschwindigkeit der Mahlgutpartikeln und damit die Differenzgeschwindigkeit zwischen Fluid und Mahlgut-

partikeln ab und die Widerstandskräfte nehmen gegenüber den Trägheitskräften immer mehr zu. Kleinere Partikeln folgen der Fluidströmung (Quetschströmung) besser als größere. Je feiner die Mahlgutpartikeln sind, desto eher werden sie mit der Fluidströmung ausgetragen.

Dem entgegen zeigten Untersuchungen, daß die Suspensionsviskosität mit zunehmender Mahlgutfeinheit zunimmt und damit die Bewegungsfreiheit der Partikeln abnimmt [23, 24]. Im Partikelgrößenbereich unterhalb von $1 \mu\text{m}$ ist somit davon auszugehen, daß zwischen zwei Mahlkörpern jeweils mehrere Partikeln eingefangen werden, die einer unterschiedlich starken Beanspruchung unterliegen. Bei genügend hohen Feststoffkonzentrationen ist auch eine Gutbettbeanspruchung zwischen zwei Mahlkörpern nicht auszuschließen.

2.1.3 Beanspruchungsenergie und Anpassung der Mahlkörpergröße

Bei der Zerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen wird nur ein Teil der in den Mahlraum eingetragenen Energie zur Beanspruchung der Mahlgutpartikeln genutzt. Ein Großteil dieser Energie wird z. B. durch Reibungsvorgänge an der Mahlraumwand, durch die Fluidverdrängung zwischen sich annähernden Mahlkörpern, durch Verformung und Verschleiß von Mahlkörpern oder durch Mahlkörperkontakte ohne Beanspruchung von Mahlgutpartikeln dissipiert.

Bei Untersuchungen zum Einfluß der Betriebsparameter Mahlkörperdichte, Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit und Mahlkörpergröße wurde von Kwade [5] anhand der diskontinuierlichen Zerkleinerung von Kalkstein gezeigt, daß bei konstantem Energieeintrag ein Optimum der Beanspruchungsenergie existiert, bei dem die größte Produktfeinheit erzielt wird. Stellt man die Medianwerte $x_{50,3}$ der bei einer konstanten spezifischen Energie erzeugten Partikeln über der Beanspruchungsenergie dar, zeigt sich, daß bei gleicher spezifischer Energie jede Beanspruchungsenergie BE_{MK} eine andere Produktfeinheit erzeugt (s. Abb. 2.4). Der Einfluß der Beanspruchungsenergie auf das Zerkleinerungsergebnis soll anhand der Zerkleinerung einer einzelnen Partikel verdeutlicht werden:

$$\notin BE_{MK} < BE_{MK,Optimum}$$

Wird eine Partikel mit sehr kleinen Beanspruchungsenergien beansprucht, tritt auch bei sehr häufiger Beanspruchung praktisch kein Zerkleinerungsfortschritt auf. Mit zunehmender Beanspruchungsenergie nehmen die Bruchwahrscheinlichkeit und damit die Energieausnutzung (auf den Energieeintrag bezogene erzeugte Oberfläche) zu. Die für die Zerkleinerung einer Partikel erforderliche Anzahl der Beanspruchungen nimmt ab.

∄ $BE_{MK} = BE_{MK,Optimum}$

Ist die Beanspruchungsenergie gerade so groß, daß nahezu bei jeder Beanspruchung ein Partikelbruch eintritt (Bruchwahrscheinlichkeit geht gegen 100 %), wird bei konstanter spezifischer Energie das feinste Produkt erzeugt. An diesem Punkt liegt nach Priemer [25] und Schubert [26] bei der Einzelpartikelzerkleinerung die maximale Energieausnutzung und damit die optimale Beanspruchungsenergie vor.

∄ $BE_{MK} > BE_{MK,Optimum}$

Bei weiterer Steigerung der Beanspruchungsenergie wird die Beanspruchungsenergie größer als die Energie, die notwendig ist, um bei einer einmaligen Beanspruchung einen Partikelbruch zu erzeugen. Die überschüssige Energie führt pro Beanspruchungsvorgang zwar zu einem feineren Produkt, aber bei geringerer Energieausnutzung. Da die spezifische Energie dem Produkt aus Beanspruchungsenergie und Beanspruchungszahl proportional ist (s. Glg. (3)), sinkt bei konstanter spezifischer Energie mit steigender Beanspruchungsenergie die Anzahl der Beanspruchungsvorgänge, wodurch sich das Zerkleinerungsergebnis insgesamt verschlechtert.

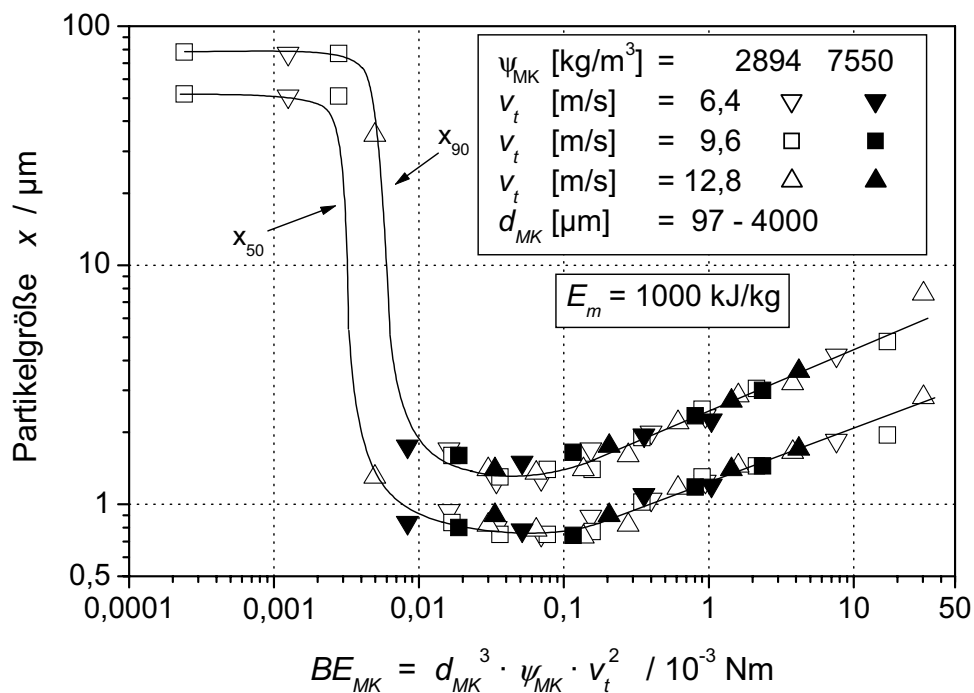


Abb. 2.4: Zerkleinerungsergebnis bei der Zerkleinerung von Kalkstein in Abhängigkeit von der Beanspruchungsenergie der Mahlkörper [5]

Für unterschiedliche spezifische Energien ergeben sich unterschiedliche Abhängigkeiten zwischen der Beanspruchungsenergie BE_{MK} und der Produktfeinheit. In Abb. 2.5 ist die Abhängigkeit des Medianwertes von der Beanspruchungsenergie für 6 unterschiedliche spezifische Energien dargestellt. Die einzelnen Kurvenverläufe

weisen unterschiedliche Optima für die Beanspruchungsenergie auf. Mit steigender spezifischer Energie und damit steigender Produktfeinheit nehmen die optimalen Werte für die Beanspruchungsenergie ab, da kleinere Mahlgutpartikeln schon bei geringeren Energien zerkleinert werden. Deshalb ist es sinnvoll, die Beanspruchungsenergie BE_{MK} dem zunehmenden Zerkleinerungsfortschritt anzupassen. Da die Beanspruchungsenergie $BE_{MK} \propto d_{MK}^3 \cdot \psi_{MK} \cdot v_t^2$ ist, kann dies am effektivsten durch eine Reduzierung der Mahlkörpergröße erfolgen. Weitere Möglichkeiten sind die Verringerung der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit oder der Mahlkörperdichte. Eine Änderung der Mahlkörperdichte würde allerdings den Einsatz eines anderen Mahlkörpermaterials erfordern.

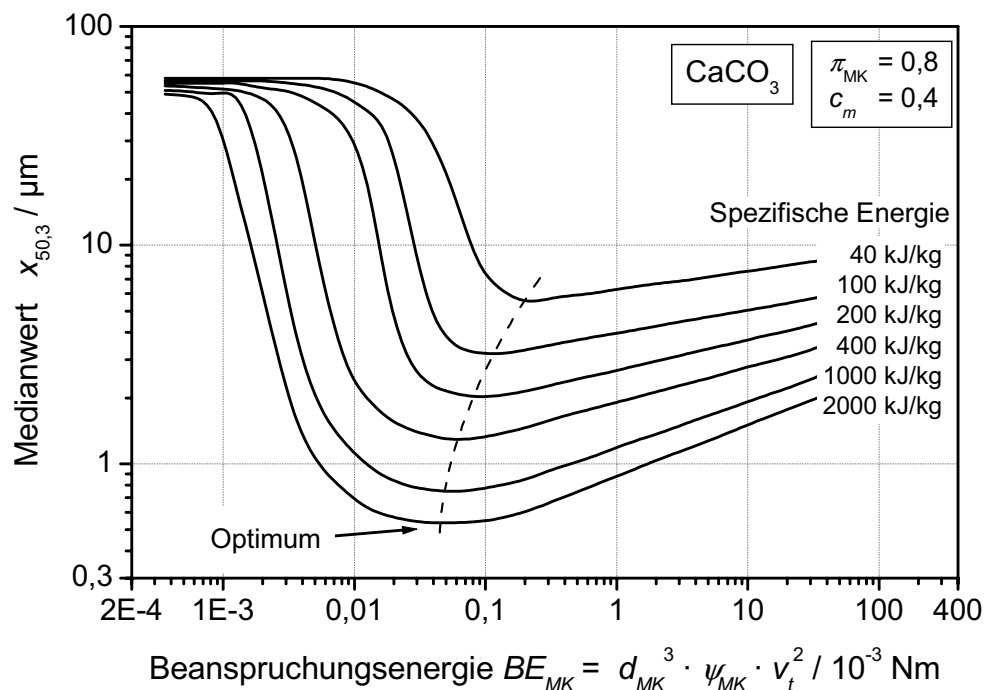


Abb. 2.5: Optimum der Beanspruchungsenergie der Mahlkörper für verschiedene spezifische Energieeinträge bei der Zerkleinerung von Kalkstein [5]

2.1.4 Mahlkörperverschleiß

Mahlkörper unterliegen aufgrund der während des Zerkleinerungsprozesses stattfindenden Beanspruchungen einem fortschreitenden Materialverlust, welcher im weiteren als Mahlkörperverschleiß bezeichnet wird. Bei der Zerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen unterliegen neben den Mahlkörpern auch die im Mahlraum befindlichen Bauteile wie Rührscheiben, Mahlraumwand oder Mahlaumauskleidung sowie die Mahlkörperabtrennvorrichtung Verschleißerscheinungen. Die dabei entstehenden Verschleißpartikeln gelangen in die Produktsuspension. Wie in Kap. 5.2 noch gezeigt wird, sollten sowohl der Mahlraum mit einer verschleißfesten Mahlaumauskleidung als auch die Rührscheiben durch eine geeignete Materialauswahl vor hohem Verschleiß geschützt werden. In der Regel werden

jedoch vom Mahlgutmaterial abweichende Werkstoffe eingesetzt, so daß der Maschinenverschleiß zu einer Produktkontamination führt. Diese Kontamination kann zur Beeinflussung der elektrochemischen und rheologischen Eigenschaften der Produktsuspension sowie zu einer Minderung der Produktqualität führen.

Als absoluter Mahlkörperverschleiß wird der gesamte Massenverlust der Mahlkörper $\div m_{MK}$ bezeichnet, welcher sich während des Zerkleinerungsversuchs ergibt. Für die Diskussion des Einflusses verschiedener Betriebsparameter ist es sinnvoll, Verschleißkennwerte zu definieren, um einen anschaulichen Vergleich von Ergebnissen aus Untersuchungen mit verschiedenen Mahlkörpermaterialien oder unterschiedlich großen Mahlräumen und somit verschiedenen Massen der Mahlkörperschüttung zu ermöglichen.

Ein anschaulicher dimensionsloser Verschleißkennwert ergibt sich, wenn der absolute Massenverlust der Mahlkörper $\div m_{MK}$ auf die zu Beginn eines Experiments vorhandene Mahlkörpermasse m_{MK} bezogen wird. Der relative Mahlkörperverschleiß ist dann definiert als:

$$w_{rel} \mid \frac{\div m_{MK}}{m_{MK}} \quad (12)$$

Soll für die Verwendung verschiedener Mahlkörpermaterialien oder für die Zerkleinerung unterschiedlich großer Produktansätze die Kontamination des Produktes mit Verschleißpartikeln aus Mahlkörpermaterial beurteilt werden, ist es sinnvoll, den absoluten Massenverlust der Mahlkörper $\div m_{MK}$ auf die zu zerkleinernde Masse des Mahlgutes m_{MG} zu beziehen (s. Glg. (13)).

$$w_m \mid \frac{\div m_{MK}}{m_{MG}} \quad (13)$$

Aus Untersuchungen von Joost [4] ergab sich, daß der Mahlkörperverschleiß mit der gesamten in den Mahlraum eingetragenen Energie E_{ges} korreliert. Bei seinen Experimenten verwendete er Mahlräume mit unterschiedlichen Geometrien und verschiedenen Mahlraumvolumina und stellte fest, daß sich der relative Mahlkörperverschleiß w_{rel} mit zunehmender Mahlraumgröße verringert. Daher stellte Joost [4] den Verschleißkennwert über der auf das Mahlraumvolumen bezogenen Energie dar (s. Glg. (14)) (s. Abb. 2.6).

$$E_{V,MR} \mid \frac{E_{ges}}{V_{MR}} \mid \frac{\int_0^t |N/\vartheta| 4 N_0() d\vartheta}{V_{MR}} \quad (14)$$

Die Ergebnisse seiner Untersuchungen zeigten, daß der Einfluß der Betriebsparameter Mahlkörpergröße, Mahlkörperfüllgrad, Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit, Feststoffkonzentration und Suspensionsvolumenstrom auf den Mahlkörperverschleiß bei kontinuierlicher Fahrweise umfassend durch die auf das Mahlraumvolumen bezogene Energie beschrieben werden kann.

Stender [7] ging davon aus, daß bei Verschleißuntersuchungen die Zielgröße und die Bezugsgröße in engem Zusammenhang stehen sollten. Da bei den Verschleißuntersuchungen die Zielgröße das Volumen bzw. die Masse des Mahlkörperverschleißes ist, benutzte er für seine Darstellungen die auf das gesamte Mahlkörpervolumen bezogene Energie $E_{V,MK}$ (s. Glg. (15)).

$$E_{V,MK} \mid \frac{E_{ges}}{V_{MK}} \quad (15)$$

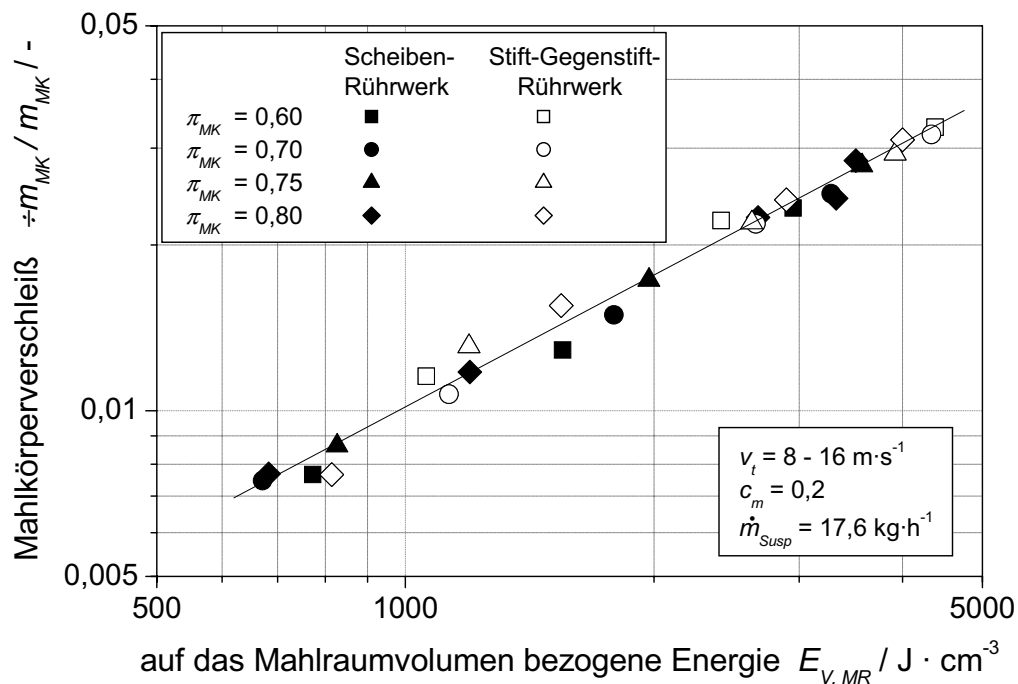


Abb. 2.6: Einfluß der Mahlraumgeometrie und verschiedener Betriebsparameter auf den Mahlkörperverschleiß bei der Zerkleinerung von Schmelzkorund [4]

Die auf das Mahlkörpervolumen bezogene Energie $E_{V,MK}$ ist umgekehrt proportional zum Mahlkörperfüllgrad π_{MK} . Joost [4] stellte zwar fest, daß der absolute Mahlkörperverschleiß $\div m_{MK}$ mit zunehmendem Mahlkörperfüllgrad ansteigt, fand jedoch unabhängig vom eingestellten Mahlkörperfüllgrad bei gleichen auf das Mahlraumvolumen bezogenen Energien identische Werte für den relativen Mahlkörperverschleiß w_{rel} . So konnte er bei der Verringerung des Mahlkörperfüllgrades von $\pi_{MK} = 0,8$ auf $\pi_{MK} = 0,6$ bei Erreichen der gleichen Endfeinheit den absoluten Mahlkörperverschleiß $\div m_{MK}$ um 5 % reduzieren, erkaufte sich diesen geringeren absoluten Mahlkörperverschleiß $\div m_{MK}$ jedoch mit einem um ca. 33 % höheren spezifischen Energiebedarf.

Becker [6] führte zahlreiche Untersuchungen mit unterschiedlichen Mahlkörpermaterialien in kontinuierlicher Fahrweise und in Passagenfahrweise durch (s. Abb. 2.7). Die unterschiedliche Änderung der Mahlgutpartikelgröße ist die Ursache für das charakteristische Verschleißverhalten bei verschiedenen Betriebsweisen. Bei der Passagenfahrweise verringert sich die Mahlgutpartikelgröße immer weiter und somit

nimmt auch die Verschleißwirkung immer weiter ab. Bei kontinuierlicher Zerkleinerung stellt sich ein stationärer Zustand ein, bei dem die Partikelgröße des Produktes konstant bleibt. Dadurch werden über den gesamten Zerkleinerungsprozeß relativ große Verschleißpartikeln aus der Oberfläche der Mahlkörper abgetragen, so daß sich ein lineares Verschleißverhalten einstellt.

Nach *zum Gahr* [27] ist der Mahlkörperverschleiß vor allem von der Härte und Zähigkeit der Mahlkörper und des Mahlgutes, der Partikelform des Mahlgutes sowie der Beanspruchungsgeschwindigkeit und der Beanspruchungswinkel abhängig. Darüber hinaus ist aber vor allem bei keramischen Werkstoffen der Gefügebau für den Verschleiß von großer Bedeutung. Untersuchungen von *Becker* [6] zeigten, daß zum Teil sehr harte keramische Mahlkörper unabhängig von der Mahlgutpartikelgröße einem sehr hohen linearen Verschleiß unterlagen, wenn sie aus relativ großen Primärpartikeln zwischen 5 µm und 10 µm aufgebaut waren, während Mahlkörper mit Primärpartikeln <1,5 µm ein von der Produktfeinheit abhängiges Verschleißverhalten aufwiesen.

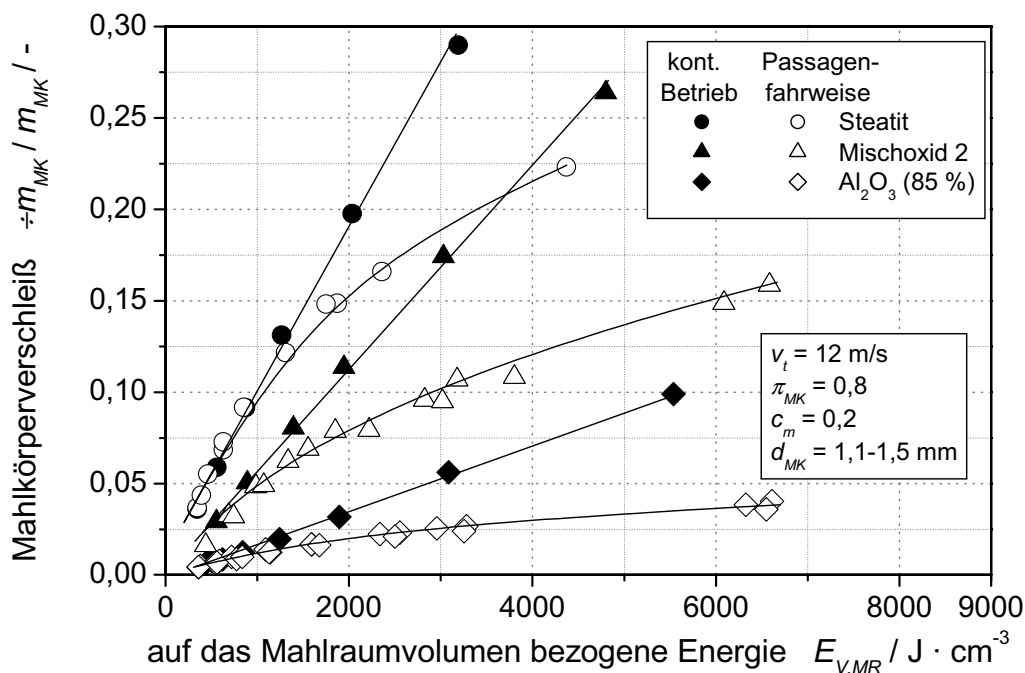


Abb. 2.7: Mahlkörperverschleiß bei der Zerkleinerung von Schmelzkorund (Al₂O₃) in kontinuierlicher Betriebsweise und Passagenfahrweise [6]

Stender [7] führte zusätzliche Versuche zur Zerkleinerung von Schmelzkorund (Al₂O₃) in Mehrpassagenfahrweise durch. In Abb. 2.8 sind die von ihm ermittelten Verschleißkennwerte gemeinsam mit Ergebnissen aus Untersuchungen von *Becker* [6] über der auf das Mahlraumvolumen bezogenen Energie dargestellt. Bei der Zerkleinerung von Schmelzkorund mit Yttriumoxid (Y₂O₃)-stabilisiertem Zirkonoxid (ZrO₂)-Mahlkörpern wurde mit zunehmendem Energieeintrag ein Anstieg des Mahlkörperverschleißes beobachtet, welcher aufgrund der Mehrpassagenfahrweise bei hohen Energieeinträgen leicht abflachte. Ein systematischer Einfluß der

Betriebsparameter Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit und Mahlkörpergröße konnte jedoch nicht festgestellt werden.

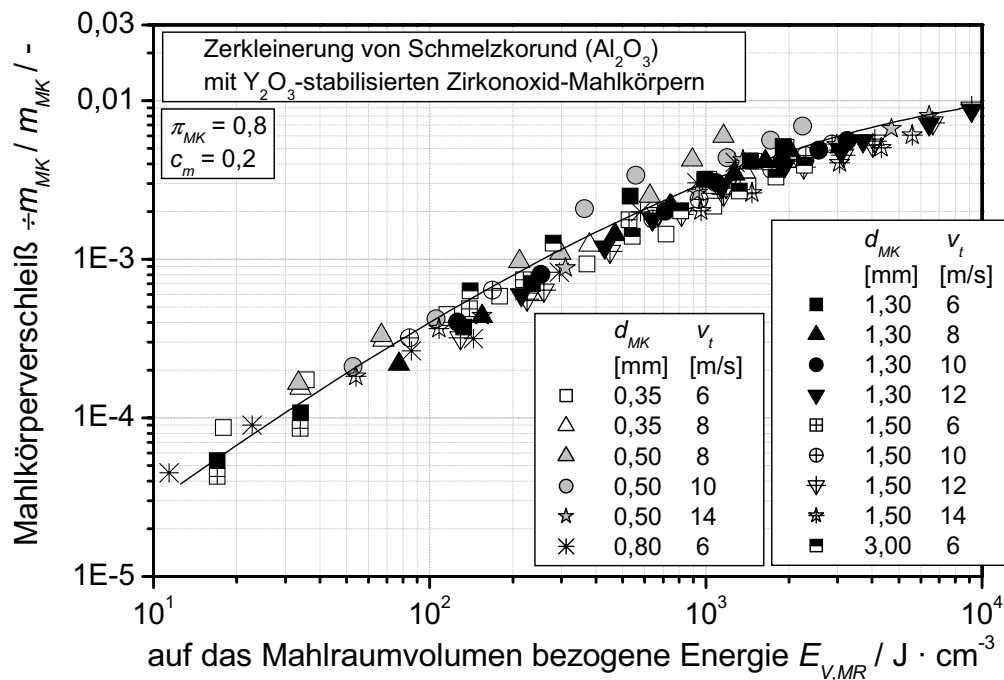


Abb. 2.8: Mahlkörperverschleiß von Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern bei der Zerkleinerung von Schmelzkorund (Al_2O_3) bei verschiedenen Betriebsparametern, dargestellt über der auf das Mahlräumvolumen bezogenen Energie [6]

Ein anderes Bild ergab sich bei der Zerkleinerung von Schmelzkorund mit Mischoxid-Mahlkörpern (s. Abb. 2.9). Auch bei dieser Mahlkörper-Mahlgut-Kombination stieg der relative Mahlkörperverschleiß w_{rel} mit zunehmendem Energieeintrag an. Hier wurde jedoch mit größeren Mahlkörpern bei vergleichbaren Energieeinträgen ein höherer Mahlkörperverschleiß beobachtet als bei der Zerkleinerung mit kleineren Mahlkörpern.

Ähnliche Tendenzen fand *Stender* [7] bei der Zerkleinerung von Quarz (SiO_2) mit Glas-Mahlkörpern. Auch *Kwade* [5] beobachtete bei der Autogenzerkleinerung von Kalkstein einen Einfluß der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit sowie der Mahlkörpergröße. Eine höhere Umfangsgeschwindigkeit sowie größere Mahlkörper führten bei gleicher in den Mahlräum eingetragener Energie zu einem höheren relativen Mahlkörperverschleiß.

Stender [7] begründet dieses Verhalten mit dem Anstieg der Verschleißenergie der Mahlkörper VE_{MK} mit zunehmender Mahlkörpergröße, wobei die Verschleißenergie als ein Maß für die maximal bei einem Mahlkörperzusammenstoß im Mahlkörper verbleibende Energie definiert wird (s. Glg. (16)).

$$VE_{MK} \propto d_{MK}^3 \left(\psi_{MK} \left(v_t^2 \left(\frac{E_{MK}}{E_{MG}} \right)^{1/2} \right) \right)^{1/2} \quad (16)$$

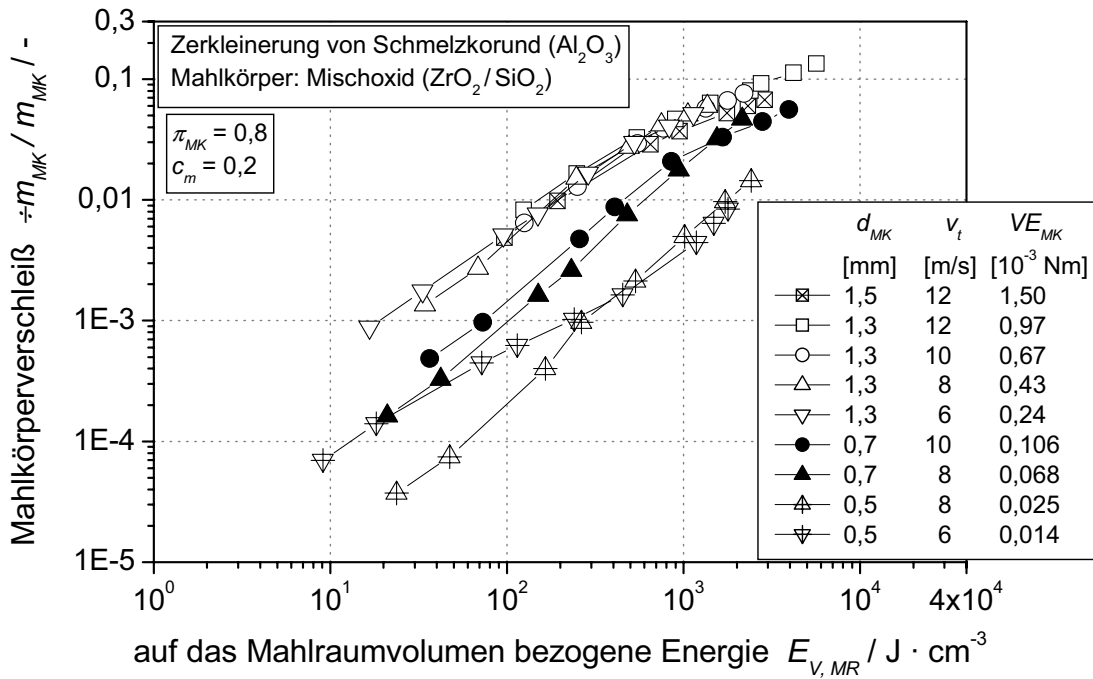


Abb. 2.9: Mahlkörperschleiß von Mischoxid-Mahlkörpern bei der Zerkleinerung von Schmelzkorund (Al_2O_3) mit verschiedenen Betriebsparametern [7]

Der relative Mahlkörperschleiß ist abhängig von der pro Verschleißvorgang wirkenden Verschleißenergie und der Anzahl der Verschleißvorgänge während des Zerkleinerungsprozesses. Mit dem Kennwert des relativen Mahlkörperschleißes w_{rel} ist eine quantitative Beurteilung des Einflusses der Verschleißenergie oder der Anzahl der Verschleißvorgänge nicht möglich. Daher betrachtete Stender [7] den relativen Mahlkörperschleiß pro Verschleißvorgang.

Weiterhin gilt, daß der relative Mahlkörperschleiß w_{rel} davon beeinflusst wird, ob eine Beanspruchung durch Mahlkörperkontakte mit oder ohne Produktpartikel (Index P und 0) stattfindet.

$$\begin{aligned}
 \text{relativer Mahlkörperschleiß} &= \left[\frac{\text{relativer Mahlkörperschleiß}}{\text{Verschleißvorgang}} \cdot \text{Anzahl der Verschleißvorgänge} \right]_P \\
 &+ \left[\frac{\text{relativer Mahlkörperschleiß}}{\text{Verschleißvorgang}} \cdot \text{Anzahl der Verschleißvorgänge} \right]_0
 \end{aligned} \tag{17}$$

Für die Beschreibung des Mahlkörperschleißes ist eine maschinenbezogene Betrachtungsweise der in der Mühle stattfindenden Beanspruchungsvorgänge sinnvoll. Unabhängig von der Anzahl der Mahlgutpartikeln ist demzufolge die gesamte mittlere Anzahl der Verschleißvorgänge proportional zur Anzahl der Mahlkörperkontakte und kann analog zu Glg. (7) wie folgt abgeschätzt werden.

$$VZ_M \nabla n_K \nabla \dot{h} \dot{f}_Z \left(\frac{V_{MR} \dot{\pi}_{MK} (14 \kappa)}{\frac{\phi}{6} \dot{d}_{MK}^3} \right) \quad (18)$$

Entsprechend der Wahrscheinlichkeit W_B , daß eine Mahlgutpartikel eingefangen und intensiv beansprucht wird, kann die Anzahl der Verschleißvorgänge mit Beanspruchung von Mahlgutpartikeln $VZ_{M,P}$ sowie die Anzahl der Mahlkörperkontakte mit reinem Mahlkörper-Mahlkörper-Kontakt $VZ_{M,0}$ wie folgt abgeschätzt werden (s. Glg. (19) und (20)).

$$VZ_{M,P} | VZ_M W_B \quad (19)$$

$$VZ_{M,0} | VZ_M (14 W_B 0) | VZ_M 4 VZ_{M,P} \quad (20)$$

Unter der Annahme, daß im wesentlichen Verschleißvorgänge mit Beanspruchung von Mahlgutpartikeln stattfinden, kann die Beanspruchungswahrscheinlichkeit mit $W_B \approx 1$ abgeschätzt werden [28]. Mit dem relativen Mahlkörperverschleiß w_{rel} und der in Glg. (18) angegebenen Proportionalität für die Anzahl der Verschleißvorgänge VZ_M kann für den mittleren relativen Mahlkörperverschleiß pro Verschleißvorgang der Verschleißkennwert $w_{e,m}$ definiert werden (s. Glg. (21)).

$$\frac{w_{rel}}{VZ_M} \nabla \frac{w_{rel}}{V_{MR} \dot{\pi}_{MK} (14 \kappa) \left(\frac{6 \dot{h} \dot{f}_Z}{\phi \dot{d}_{MK}^3} \right)} | w_{e,m} \quad (21)$$

In Abb. 2.10 und Abb. 2.11 ist für die von *Becker* [6] und *Stender* [7] ermittelten Versuchsergebnisse der mittlere relative Mahlkörperverschleiß pro Verschleißvorgang $w_{e,m}$ über der auf das Mahlraumvolumen bezogenen Energie $E_{V,MR}$ für die Zerkleinerung von Schmelzkorund mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern und mit Mischoxid-Mahlkörpern dargestellt. Unabhängig vom Material der Mahlkörper wurde mit zunehmender Verschleißenergie der Mahlkörper VE_{MK} ein höherer Mahlkörperverschleiß pro Verschleißvorgang $w_{e,m}$ ermittelt. Dabei wurde für Mischoxid-Mahlkörper bei vergleichbarer Verschleißenergie der Mahlkörper VE_{MK} pro Verschleißvorgang ein bis zu 10 mal höherer Verschleiß beobachtet.

Weiterhin nimmt der mittlere relative Mahlkörperverschleiß pro Verschleißvorgang mit zunehmender Energie ab. Für diesen Rückgang des Verschleißes pro Mahlkörperkontakt macht *Stender* [7] sowohl die sinkende Mahlgutpartikelgröße als auch den Anstieg der Suspensionsviskosität mit zunehmendem Zerkleinerungsfortschritt verantwortlich. Steigt die Viskosität der Mahlgutsuspension an, wird bei der Mahlkörperannäherung mehr Energie für die Verdrängung der Mahlgutsuspension gebraucht, so daß die Mahlkörper mit geringerer Geschwindigkeit und somit geringerer Energie zusammenstoßen und so ein geringerer Verschleiß resultiert.

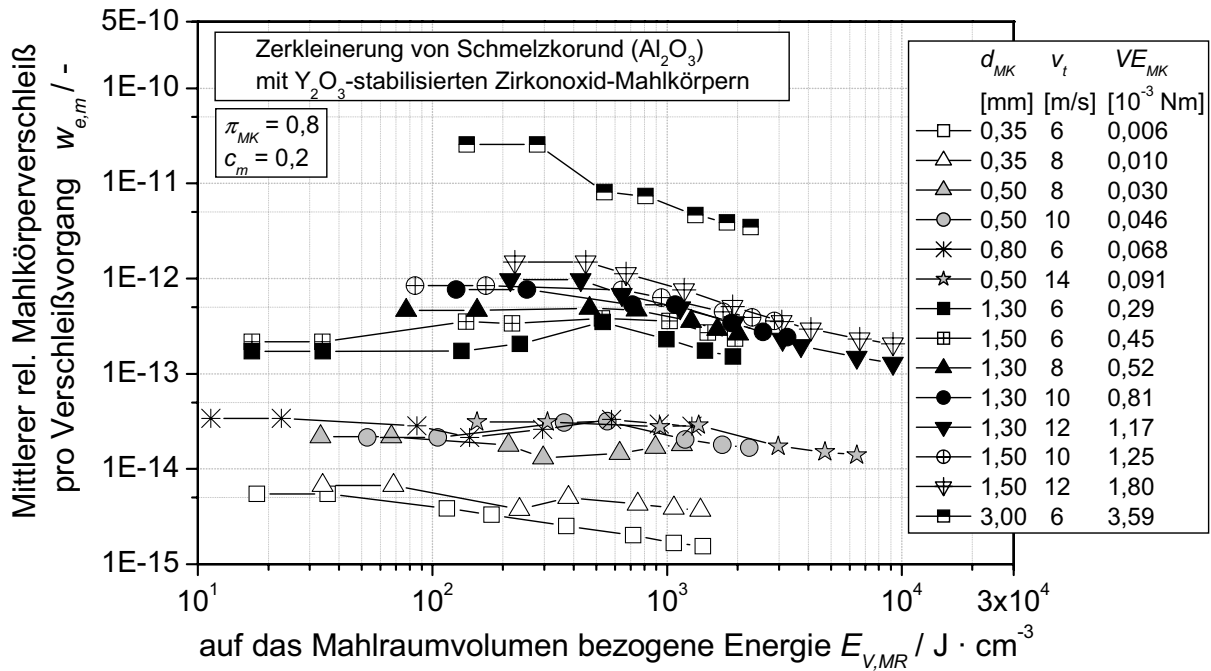


Abb. 2.10: Mittlerer relativer Mahlkörperverschleiß pro Verschleißvorgang für die Zerkleinerung von Schmelzkorund mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern

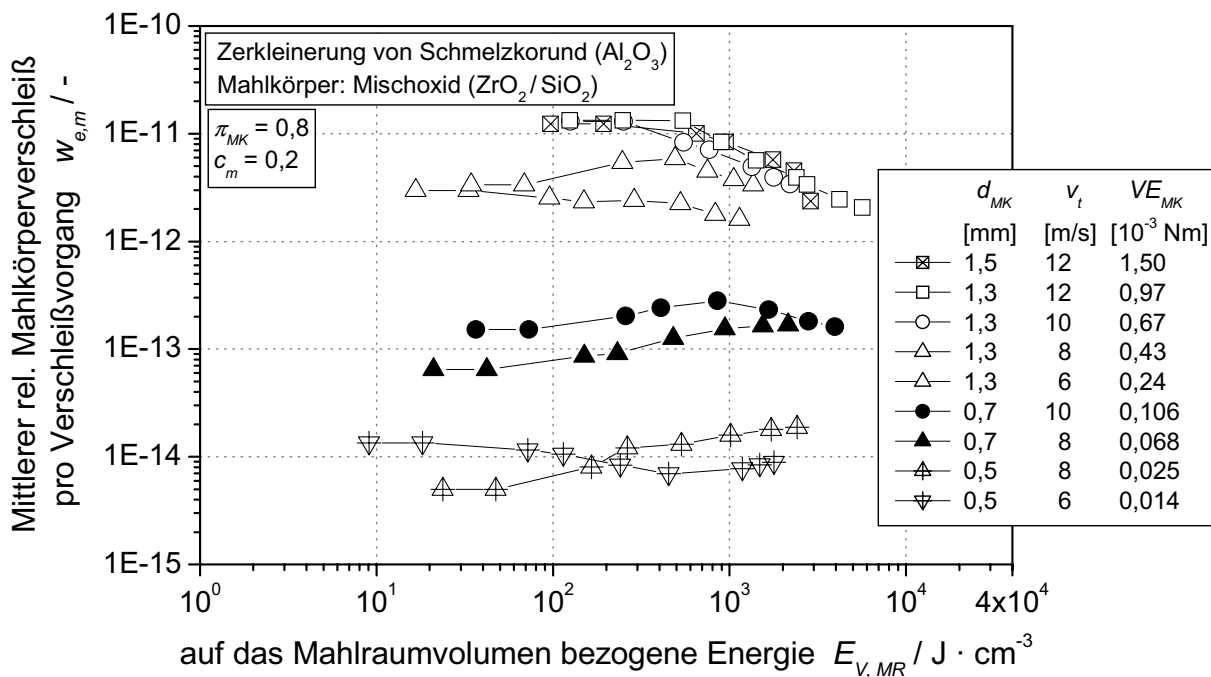


Abb. 2.11: Mittlerer relativer Mahlkörperverschleiß pro Verschleißvorgang für die Zerkleinerung von Schmelzkorund mit Mischoxid-Mahlkörpern

2.1.5 Reagglomerationserscheinungen

Umfangreiche theoretische und experimentelle Arbeiten zur Zerkleinerung und zu den Bruchvorgängen in Festkörpern wurden von Schönert [29] durchgeführt. Basierend auf diesen Arbeiten kann die Breite der Bruchzone τ mit Hilfe von Glg. (22) bestimmt werden.

$$l = 0,4 \sqrt{\frac{R \cdot EI}{\omega_y^2}} \quad (22)$$

Mit den Materialeigenschaften E-Modul ($EI = 410 \text{ GPa}$), Fließgrenze ($\omega_y = 9 \text{ GPa}$) und Reißausbreitungswiderstand ($R = 5 \text{ J/m}^2$) kann für Aluminiumoxid eine Breite der Bruchzone l von 10 nm abgeschätzt werden. Unter der Annahme, daß die minimale Bruchstückgröße mindestens fünf mal größer ist als der Wert der Breite der Bruchzone, ergibt sich eine theoretische Mahlbarkeitsgrenze für Aluminiumoxid von ca. 50 nm.

Das Auftreten von Mahlbarkeitsgrenzen kann zwei weitere Ursachen haben:

- ∄ Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Bruch, Desagglomeration und Reagglomeration der entstandenen Bruchstücke ein.
- ∄ Nach dem Erreichen einer bestimmten Partikelfinheit führt die mechanische Beanspruchung nur noch zu einer bruchfreien plastischen Verformung [30, 31].

Bei früheren Untersuchungen zur Zerkleinerung von Schmelzkorund von *Becker* [6] in einer mit Polyurethan ausgekleideten Laborrührwerkskugelmühle (Mahlraumvolumen ca. 0,6 l) wurde eine scheinbare Zerkleinerungsgrenze von etwa 550 nm erreicht. Die Versuche wurden in Kreisfahrweise durchgeführt, d. h. die aus dem Mahlraum austretende Produktsuspension wurde in einen Rührbehälter gefördert, aus dem gleichzeitig die in den Mahlraum eintretende Suspension abgezogen wurde. Dabei wurden zu vorgegebenen Zeitpunkten Proben aus dem Rührbehälter entnommen. Die Proben wurden mit einem Laserbeugungsspektrometer HELOS der Firma Sympatec hinsichtlich ihrer Partikelgröße analysiert. Die spezifische Oberfläche wurde mit einem Ein-Punkt BET-Meßgerät der Firma Micromeritics ermittelt. Abb. 2.12 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche S_m und des Medianwertes $x_{50,3}$ von der spezifischen Energie E_m für die Zerkleinerung von Schmelzkorund.

Mit zunehmender spezifischer Energie sinkt der gemessene Medianwert zunächst, bis er bei einer spezifischen Energie von etwa $110.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ einen minimalen Wert von 550 nm erreicht. Eine weitere Steigerung der spezifischen Energie führt zu einem unerwünschten Anstieg des gemessenen Medianwertes, obwohl die nach der BET-Methode gemessene spezifische Oberfläche weiter ansteigt. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß durch die weitere Steigerung der spezifischen Energie ein Zerkleinerungsfortschritt erzielt wird, dieser jedoch aufgrund auftretender Reagglomerationserscheinungen mit dem Laserbeugungsspektrometer nicht nachgewiesen werden kann. Ursache für diese Reagglomerationserscheinungen sind die mit abnehmender Partikelgröße steigenden Partikel-Partikel-Wechselwirkungen, auf die im folgenden Kap. 2.2 näher eingegangen wird.

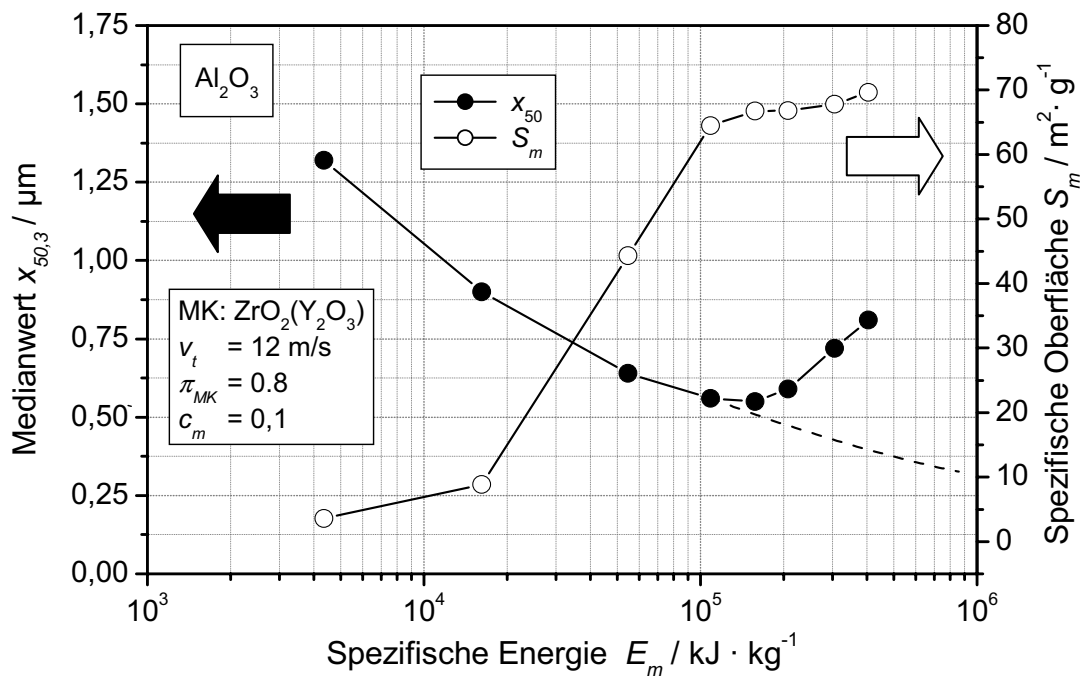


Abb. 2.12: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche und des Medianwertes von der spezifischen Energie

2.2 Partikel-Partikel-Wechselwirkungen und Stabilisierung von Suspensionen

In diesem Kapitel werden die Ursachen für das Auftreten von Partikel-Partikel-Wechselwirkungen sowie mögliche Stabilisierungsmechanismen erläutert. Anhand von gängigen Modellvorstellungen werden die für das Verständnis notwendigen Begriffe erklärt. Auf eine quantitative Betrachtung der einzelnen Größen wird an dieser Stelle verzichtet, da diese für das weitere Verständnis der Arbeit nicht von Bedeutung ist. Hierbei sei auf die Literatur [32, 33, 34, 36, 39, 40] verwiesen.

2.2.1 Van der Waals'sche Wechselwirkungen

Ursache für die in der Regel attraktiven van der Waals'schen Kräfte sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, welche aufgrund von Orientierungseffekten bei Molekülen mit permanenten Dipolen oder Induktionseffekten bei neutralen Partikeln unter Einfluß benachbarter Ionen oder Moleküle entstehen. Da auch neutrale Moleküle Systeme mit bewegten Ladungen, d. h. elektrische Oszillatoren, darstellen, kann es aufgrund der Influenz ihrer Ladungen zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen kommen. In diesem Fall spricht man von einem sogenannten Dispersionseffekt.

2.2.2 Die elektrochemische Doppelschicht

An der Grenzfläche zwischen den in dieser Arbeit vorwiegend untersuchten oxidischen Mineralen und Wasser kommt es in Abhängigkeit von den

thermodynamischen Randbedingungen zu zwei unterschiedlichen Adsorptionsvorgängen, der Physisorption und der Chemisorption (s. Abb. 2.13). Bei Raumtemperatur erfolgt die Physisorption (b f c) reversibel, während die Chemisorption (a ↓ b) irreversibel abläuft. Auf entstehende Bruchflächen zuerst auftreffende Wassermoleküle werden chemisorbiert, erst dann kann eine Physisorption auftreten. Auf der Mineraloberfläche chemisorbierte OH-Gruppen sind in der Lage, Protonen (H^+) zu adsorbieren bzw. zu desorbieren, womit entsprechende Veränderungen der Oberflächenladung verbunden sind. Diese in Abb. 2.14 dargestellten Mechanismen lassen sich allgemein mit Glg. (23) beschreiben, wenn man beispielsweise bei SiO_2 für Si oder bei Al_2O_3 für Al ein M einsetzt.

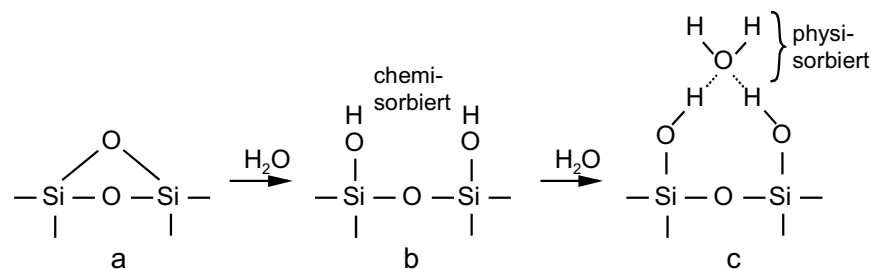


Abb. 2.13: Schematische Darstellung des chemisorbierten und des physisorbierten Zustandes von Wasser an SiO_2

- a) SiO_2 vor der Wasseradsorption, b) nur chemisorbiertes Wasser, c) physi- und chemisorbiertes Wasser



Es zeigt sich, daß sich in Abhängigkeit vom pH-Wert durch Protonenadsorption positive Oberflächenladungen MOH_2^+ ausbilden, während eine Protonendesorption zu negativen Oberflächenladungen MO^- führt. Aus diesem Grund werden H^+ -Ionen sowie OH^- -Ionen für oxidische Minerale als potentialbestimmende Ionen bezeichnet. Eine besondere Bedeutung kommt dem „point of zero charge“ (PZC) zu, an dem keine Oberflächenladungen vorhanden sind MOH .

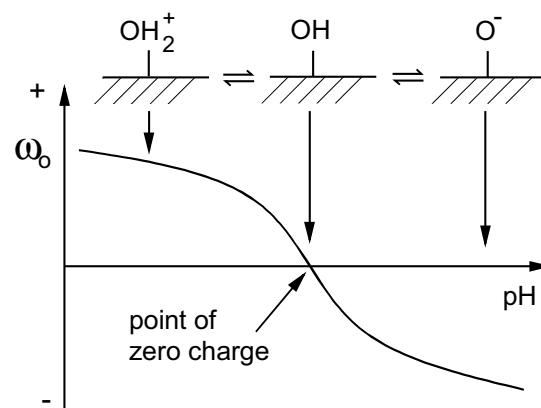


Abb. 2.14: Entstehung und Veränderung von Oberflächenladungen [34]

Dieser Punkt ist vom Isoelektrischen Punkt (IEP) zu unterscheiden, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß das ζ -Potential 0 mV beträgt. Unter der Voraussetzung, daß eine spezifische Adsorption anderer Ionen ausgeschlossen werden kann, stimmen der PZC und der IEP in der Regel überein [35]. Die Stabilität einer Suspension gegenüber Koagulation ist an diesem Punkt in der Regel minimal, da nur anziehende van der Waals'sche Wechselwirkungen auftreten. Tab. 2.2 enthält Werte des PZC für einige ausgewählte Stoffsysteme [36, 37].

Mineral	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
Experimentell ermittelte PZC	5,0 bis 9,4	1,3 bis 3,7	5,0 bis 9,1	4,0 bis 6,7	5,5 bis 11,0	8,6 bis 9,0

Tab. 2.2: Experimentell ermittelte Ladungsnulldpunkte bzw. Isoelektrische Punkte einiger ausgewählter Minerale als pH-Werte

Von den potentialbestimmenden Ionen sind die spezifisch adsorbierten Ionen zu unterscheiden (s. Abb. 2.15). Diese können sowohl die gleiche als auch die entgegengesetzte Ladung der Mineraloberfläche aufweisen und werden dehydratisiert unmittelbar an der Phasengrenze adsorbiert. Die Adsorbierbarkeit solcher Ionen wird von der chemischen Zusammensetzung und der Gitterstruktur des Minerals bestimmt.

Durch die in die Suspension reichende Kraftwirkung der geladenen Oberflächen lagern sich in deren Nähe Gegenionen, d. h. Ionen mit zur Oberfläche entgegengesetzten Ladungsvorzeichen, an. Diese Ionen bleiben mehr oder weniger hydratisiert. Ein Teil der Gegenionen ordnet sich in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche in der sogenannten Sternschicht an. Weiterhin bildet sich eine diffuse Schicht aus, in der die Gegenionen neben dem elektrischen Kraftfeld zusätzlich der Wärmebewegung unterliegen. Diese so entstehende mehr oder weniger flächenmäßige Anordnung entgegengesetzt geladener Ionen wird als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet. Es existieren eine Reihe von Modellvorstellungen (Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern, Grahame, Bockris), welche alle auf dem Elektroneutralitätsprinzip beruhen [39]. Das in Abb. 2.15 dargestellte Modell einer elektrochemischen Doppelschicht nach Bockris vermittelt eine Vorstellung über die Anordnung der Ionen und des Wassers oder eines anderen Lösungsmittels, in welchem die Ionen gelöst vorliegen. Ein Maß für die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht ist die sogenannte Debye-Hückel-Länge. Diese hängt sehr stark von der Ionenstärke und somit vom Leitwert der Suspension ab und gibt den Abstand von der Mineraloberfläche an, bei dem das Potential in der diffusen Schicht bis auf das $1/e$ fache des Anfangswertes abgefallen ist ($e = 2,71828$) [38].

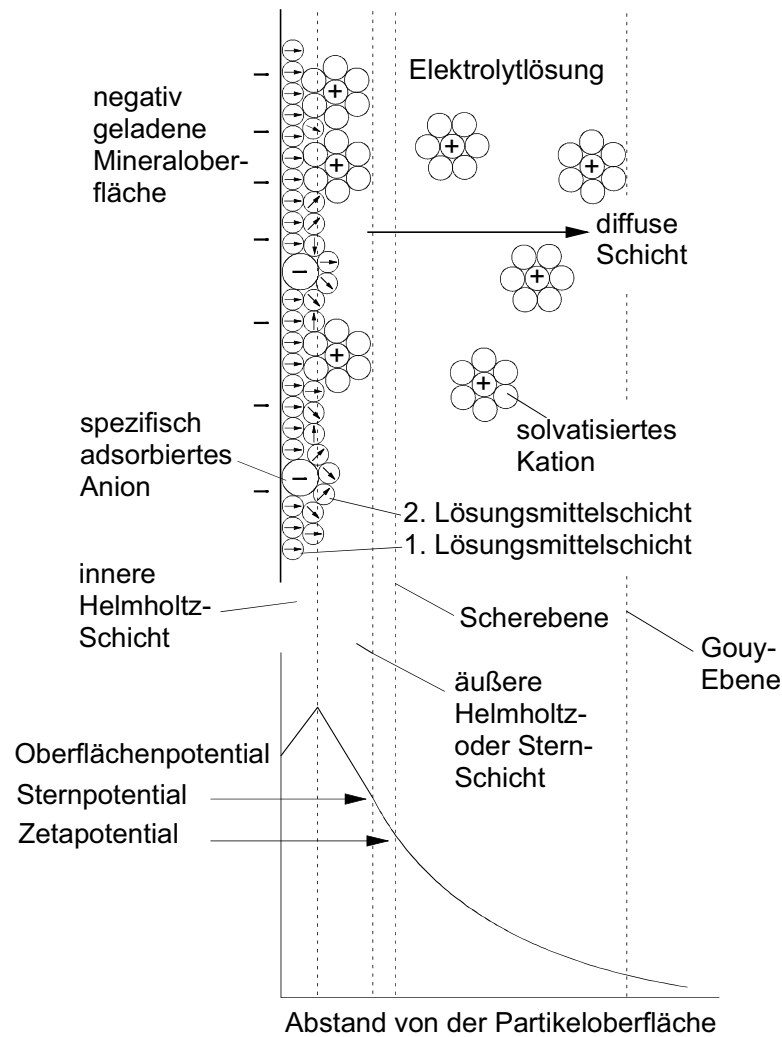


Abb. 2.15: Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht nach Bockris [39]

2.2.3 Das ζ -Potential

Die elektrochemische Doppelschicht um eine Mineralpartikel führt im elektrischen Feld zu Relativbewegungen zwischen der Mineralpartikel einschließlich ihrer relativ starren Solvathülle und der diffusen Schicht, welche als elektrokinetische Erscheinungen bezeichnet werden [40]. Aufgrund dieser elektrokinetischen Erscheinungen ist mit einer geeigneten Meßeinrichtung der Teil der Potentialdifferenz bestimmbar, der an der relativ unscharfen Scherfläche (s. Abb. 2.15) zwischen der Mineralpartikel und der umgebenden Flüssigkeit besteht. Diese Definition verdeutlicht, daß es sich beim ζ -Potential um keine eindeutig definierte physikalische Zustandsgröße handelt und daß für eine sinnvolle Diskussion immer die Angabe der Randbedingungen und des verwendeten Meßprinzips erforderlich ist [41].

2.2.4 Vergleich möglicher Stabilisierungsmechanismen

Unter Stabilisierung soll im folgenden ausschließlich das Vermeiden von Koagulations- oder Agglomerationsvorgängen verstanden werden. Die Stabilisierung feiner Partikeln kann grundsätzlich elektrostatisch durch Aufbringen gleichsinniger Oberflächenladungen oder sterisch durch Adsorption geeigneter langkettiger Moleküle oder Polymere erreicht werden (s. Abb. 2.16). Grundsätzlich ist auch eine Stabilisierung durch Adsorption von Polymeren mit polaren Endgruppen möglich, wobei von einer elektrosterischen Stabilisierung gesprochen wird. Bei höheren Polymerkonzentrationen kann ebenfalls das Phänomen der Depletions- oder Verarmungsstabilisierung auftreten [32, 34]. Sowohl die elektrosterische als auch die Verarmungsstabilisierung sind jedoch für diese Arbeit nicht relevant und sollen daher nicht weiter erläutert werden.

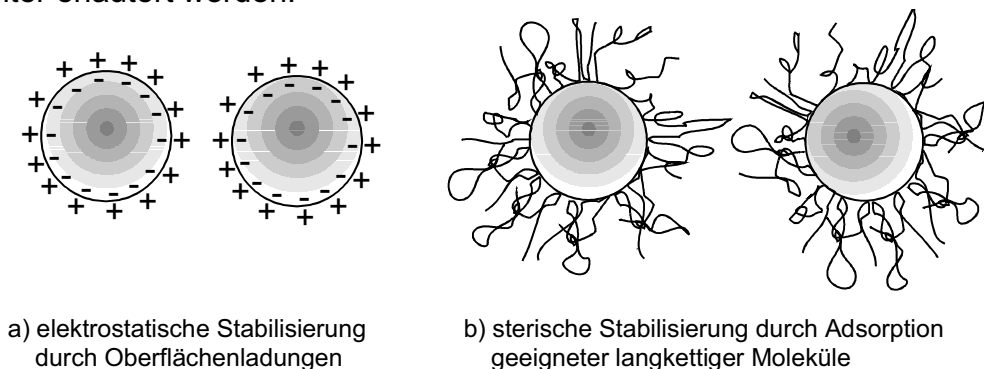
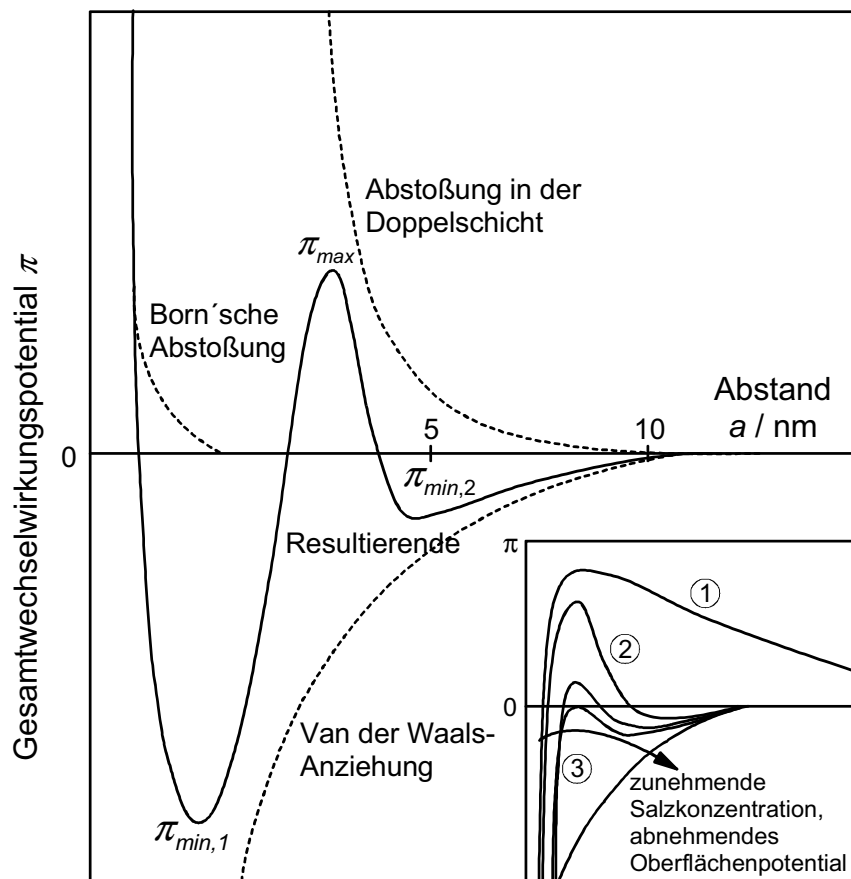


Abb. 2.16: Möglichkeiten der Stabilisierung

Die elektrostatische Stabilisierung basiert auf den Überlegungen der Theorie nach **Derjaguin, Landau, Verwey** und **Overbeek** (DLVO-Theorie). Sie beruht auf der additiven Überlagerung von anziehenden van der Waals'schen und abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen. Das daraus folgende Gesamtwechselwirkungspotential kann als Funktion des Abstandes dargestellt werden (s. Abb. 2.17).

Für sehr kleine Abstände durchdringen sich die Elektronenhüllen und es kommt zur sogenannten Born'schen Abstoßung. Die Potentialkurve durchläuft in Abhängigkeit vom Abstand a zunächst ein primäres Minimum und dann ein Maximum. Die Stärke des Maximums der Potentialkurve ist von der Dicke der elektrochemischen Doppelschicht und somit von der Ionenstärke abhängig. Die Ionenstärke ist ein Maß für die Wertigkeit und die Konzentration der Ionen in der Suspension. Um eine effektive Stabilisierung zu erreichen, müssen die abstoßenden Wechselwirkungen so stark ausgeprägt sein, daß die Partikeln den Abstand des Maximums der Potentialkurve nicht überwinden können. Der Betrag des Wechselwirkungspotentials ist demnach zum einen vom pH-Wert und der Ausbildung der Oberflächenladung abhängig, zum anderen kann der Potentialverlauf durch Salzzugabe, also durch den Einfluß der Ionenkonzentration, entscheidend beeinflusst werden.



- ① Reinstwasser, sehr diffuse Ionenschichten, die sich sehr weit in die Suspension erstrecken, labiles System
- ② Geringe Salzkonzentration, stark abstoßendes Wechselwirkungspotential, große Dicken der diffusen Ionenschicht, kolloidale Partikeln koagulieren nicht
- ③ kritische Salzkonzentration

Abb. 2.17: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen in dispersen Systemen nach der DLVO-Theorie [42]

Sterische Stabilisierung tritt auf, wenn die Partikeln von einer Polymeradsorptionsschicht umgeben sind. Grundvoraussetzung für die sterische Stabilisierung ist, daß die Polymere auf der Partikeloberfläche adsorbiert oder chemisch gebunden werden, d. h. wenigstens ein Teil des Polymermoleküls muß eine hinreichende Affinität zur Partikeloberfläche aufweisen. Dieser Teil des Polymermoleküls sollte möglichst unlöslich im Lösungsmittel sein, um entsprechend gut adsorbiert werden zu können. Ein anderer Teil der Polymerkette sollte im Lösungsmittel gut löslich sein, so daß sich dieser Molekülteil möglichst weit in das Lösungsmittel hinein erstreckt (im Idealfall wie eine Bürste), um dadurch den Abstand zwischen zwei Partikeln zu erhöhen. Unerwünschte Flockungserscheinungen treten ein, wenn das Polymer auf mehreren Partikeln adsorbiert und es dadurch zur Vernetzung zwischen den Partikeln kommt. Durch Polymere stabilisierte Partikeln werden instabil, wenn sich die Lösungseigenschaften des Polymers im Lösungsmittel ändern. Dies kann durch Änderung verschiedener physikalischer

Parameter (Druck, Temperatur) verursacht werden. Wird bei der Zerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen der Bedeckungsgrad der Partikeloberfläche mit den stabilisierenden Polymeren verändert, kann ebenfalls eine instabile Suspension die Folge sein.

Die Vor- und Nachteile beider Prinzipien für die Stabilisierung der Produktsuspension in Rührwerkskugelmühlen sind in Tab. 2.3 zusammengefaßt. Neben der Kinetik der Zerkleinerung müssen bei der Feinstzerkleinerung die kinetischen Vorgänge der Agglomeration und der Stabilisierung beachtet werden. Um neu gebildete Bruchstücke sicher zu stabilisieren, muß der verwendete Stabilisierungsmechanismus eine sehr schnelle Kinetik aufweisen. Daher sollte unter den Voraussetzungen geringer Ionenstärke sowie geringer Löslichkeit der zerkleinerten Produkte eine elektrostatische Stabilisierung angewandt werden. Ein weiterer Grund, die elektrostatische Methode vorzuziehen, ist die gute meßtechnische (auch on-line) Erfäßbarkeit der Einflußparameter wie z. B. pH-Wert, Leitfähigkeit oder auch ζ -Potential der Suspension.

elektrostatisch	sterisch
<ul style="list-style-type: none"> ⊄ schnell (Diffusion von Ionen) ⊄ keine Kontamination ⊄ relativ einfach meßtechnisch erfäßbar ⊄ wirksam nur bei geringen Ionenstärken und polaren Lösungsmitteln, bei hohen Vol.-Konzentrationen u. U. Bildung gelartiger Strukturen aufgrund der wechselwirkenden Doppelschichten ⊄ beim Trocknen u. U. Bildung von Feststoffbrücken (irreversibel) 	<ul style="list-style-type: none"> ⊄ langsam (Diffusion von Makromolekülen) ⊄ ggf. Kontamination durch Polymere und deren Bruchstücke ⊄ meßtechnisch schwierig erfäßbar ⊄ weitgehend unabhängig von Ionenstärke, Lösungsmittel und Vol.-Konzentration ⊄ gute Redispergierbarkeit, da weitgehende Vermeidung von Feststoffbrücken (reversibel)

Tab. 2.3: Vergleich zwischen elektrostatischer und sterischer Stabilisierung

3 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Für die Zerkleinerungsversuche wurde eine Labormühle der Firma DRAIS mit einer Antriebsleistung von 3,3 kW eingesetzt (s. Abb. 3.1). Diese Mühle verfügt in der für sämtliche Versuche verwendeten Ausführung über ein Mahlraumvolumen von 0,9 l. Sie ist mit einem Lochscheibenrührwerk mit 5 Rührscheiben aus Polyurethan (PU) ausgerüstet. Die Durchführung von der Antriebseinheit der Maschine in den Mahlraum ist als doppelwirkende Gleitringdichtung ausgeführt. Der Mahlraum ist zu Kühlungszwecken doppelwandig ausgeführt. Um den Mahlraum bei gleichzeitiger Erhaltung einer guten Wärmeleitung vor Verschleißerscheinungen zu schützen, wurde er mit einem Mantel aus SiSiC ausgekleidet.

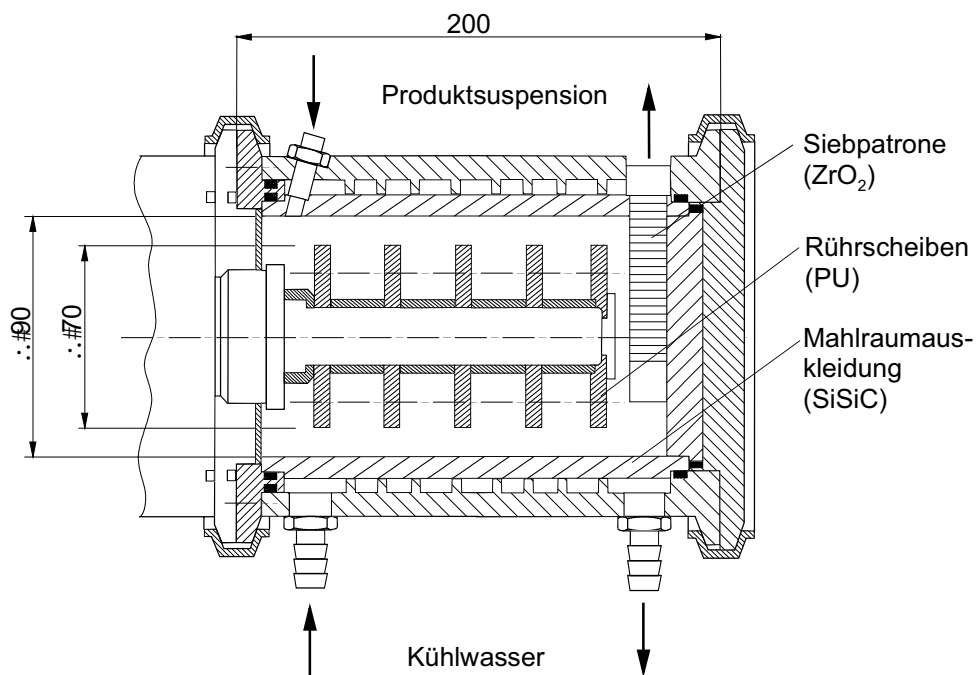


Abb. 3.1: Laborrührwerkskugelmühle

Die Mahlkörperabtrennung wird über eine Siebpatrone aus ZrO_2 mit einer Spaltweite von $100 \mu m$ realisiert. Im Bereich zwischen der Siebpatrone und der Mahlraumstirnfläche bildeten sich bei Versuchen ohne zusätzliche Stabilisierung Ablagerungen von Feststoff und Mahlkörpern. Um diese Ablagerungen während der Zerkleinerung zu vermeiden, wurde der Deckel mit einer zusätzlichen PU-Schicht versehen, die bis zur Siebpatrone reicht. Antriebseinheit, Mahlraum und Deckel sind über Schnellverschlüsse miteinander verbunden, so daß sie schnell montiert und demontiert werden können.

Der in Abb. 3.2 dargestellte Versuchsaufbau sieht eine Zerkleinerung der Mahlgutsuspension in Kreisfahrweise vor. Die Mahlgutsuspension wird aus der

Mühle in einen Rührbehälter gepumpt, von dort gelangt sie direkt in die Meßzelle des Ultraschallspektrometers (DT 1200) (s. Kap. 4.2).

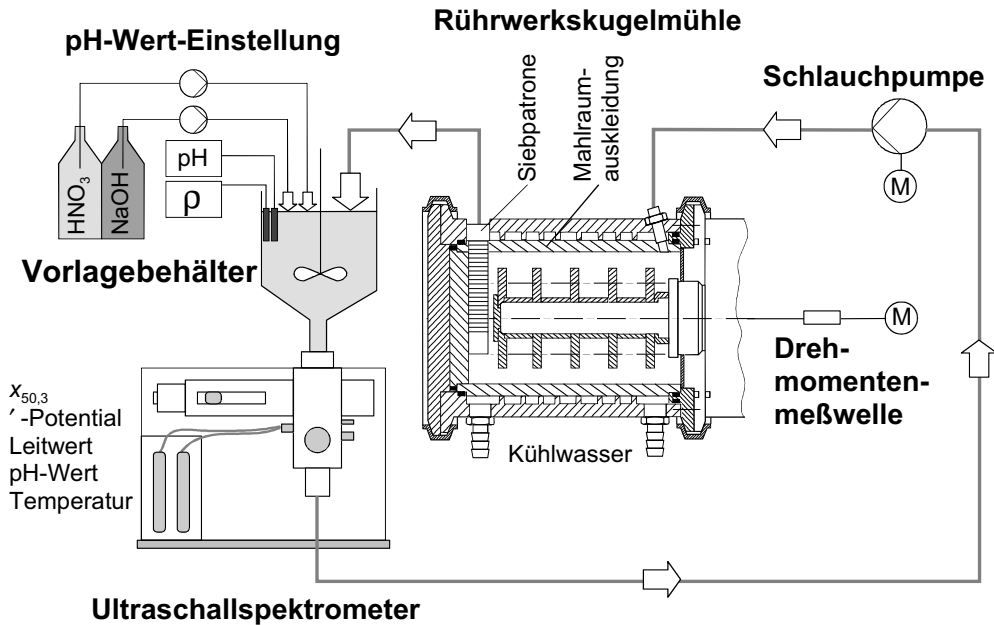


Abb. 3.2: Versuchsaufbau mit online-Messung

Dieses Meßgerät wurde speziell für Feststoffkonzentrationen in einem Bereich von 1 - 50 Vol.% entwickelt und ist in der Lage, mit Hilfe verschiedener Sensoren die Temperatur, die Leitfähigkeit, den pH-Wert, die Partikelgrößenverteilung sowie das ζ -Potential zu messen [43]. Bevor die Suspension in die Meßzelle gepumpt wird, kann über die Zugabe von potentialbestimmenden Ionen (Säure oder Base) im Rührbehälter der pH-Wert der Mahlgutsuspension, somit das ζ -Potential und damit die Stabilität der Suspension eingestellt werden. Nachdem die Produktsuspension die Meßzellen des Ultraschallspektrometers passiert hat, wird sie wiederum der Mühle zugeführt.

Die Bestimmung des aufgenommenen Drehmoments sowie der Drehzahl bzw. der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit erfolgt über eine in den Mühlenantrieb installierte Drehmomentenmeßwelle. Aufgrund häufig auftretender Probleme bei der Messung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit mit dem Ultraschallspektrometer wurden diese beiden Größen über zusätzliche Meßgeräte im Rührbehälter on-line gemessen.

Während des on-line Betriebes des Ultraschallspektrometers wurde das Gerät jeweils über die gesamte Versuchsdauer mit der abrasiv wirkenden Al_2O_3 -Suspension durchströmt. Dies führte zu erheblichem Verschleiß an der ζ -Potential-Meßsonde. Daher wurde der Versuchsaufbau nach Abschluß der Voruntersuchungen auf die in Abb. 3.3 dargestellte Anordnung umgebaut. Hierbei wurde das Ultraschallspektrometer aus dem Kreislauf genommen. Die Mahlgutsuspension

wurde nun mit Hilfe der Schlauchpumpe durch die Mühle in den Rührbehälter gepumpt und anschließend erneut der Mühle zugeführt. Nach dem Erreichen einer bestimmten Zerkleinerungszeit wurde die Suspension durch das Umstellen eines Dreiwegehahns direkt in die Meßzelle des Ultraschallspektrometers geleitet, wo ohne vorherige Probenpräparation eine Analyse der Partikelgröße sowie des ζ -Potentials erfolgte. Somit können Einflüsse auf das Analyseergebnis, wie sie z. B. durch eine Verdünnung der Suspension bei der Probenpräparation auftreten könnten, ausgeschlossen werden.

Zur Ermittlung des Mahlkörperverschleißes wurde nach dem Ende des Versuchs die Mahlkörperfüllung aus der Mühle entfernt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Anschließend wurden die Mahlkörper gesiebt, um durch Verschleiß zu klein gewordene Mahlkörper auszusortieren. Die Verlustmenge wurde durch neue Mahlkörper ersetzt.

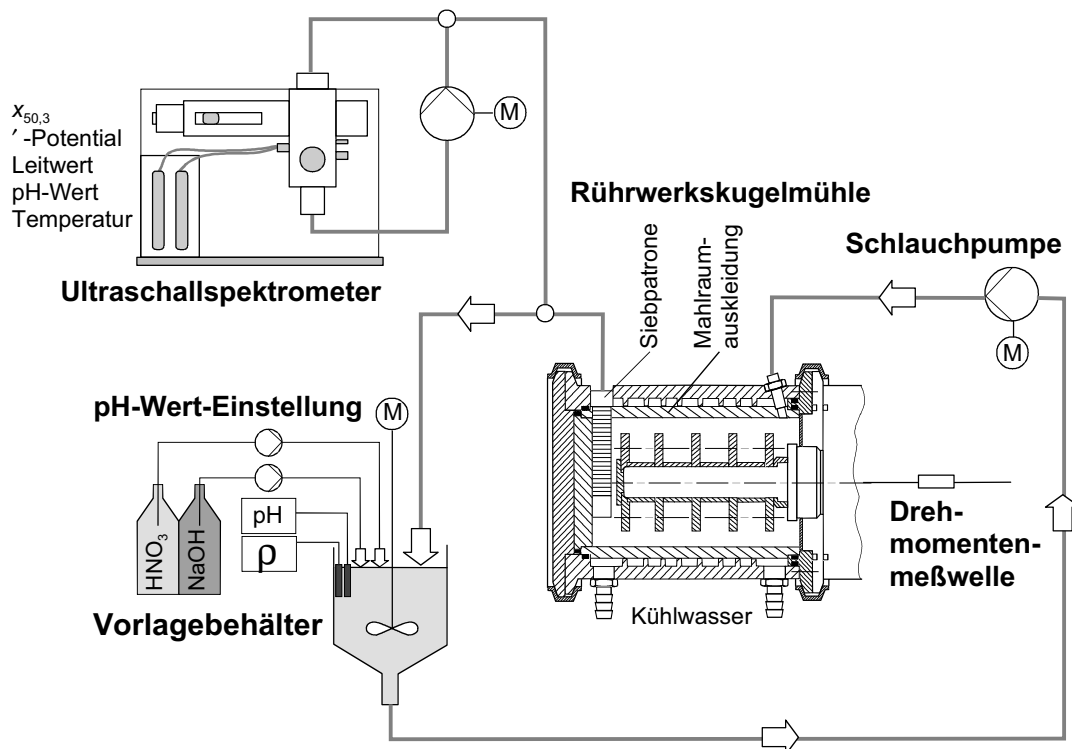


Abb. 3.3: Versuchsaufbau mit externer Anordnung des Ultraschallspektrometers

3.1 Verwendete Mahlkörper

Für die Zerkleinerungsversuche wurden Mahlkörper verschiedener Größen, Materialien und Zusammensetzungen verwendet (s. Tab. 3.1). Ergebnisse aus Zerkleinerungsversuchen, bei denen ZrO_2 -Mahlkörper der Sorte 2 und der Sorte 3 dargestellt sind, finden sich ausschließlich im Anhang A3.

Mahlkörpersorte	Al ₂ O ₃ Sorte 1	Al ₂ O ₃ Sorte 2	Misch-oxid	Glas	ZrO ₂ Sorte 1	ZrO ₂ Sorte 2	ZrO ₂ Sorte 3
Mahlkörperradius	900 bis 1300 µm	670 µm	500 µm	500 µm	100 bis 1300 µm	800 µm	800 µm
Mahlkörperrichte	3300 kg/m ³	3620 kg/m ³	3840 kg/m ³	2510 kg/m ³	6065 kg/m ³	5960 kg/m ³	6164 kg/m ³
Elastizitätsmodul	220 GPa	265 GPa	101 GPa	72 GPa	263 GPa	-	-
Al ₂ O ₃	86,5 %	92,3 %	-	1 %	-	*)	0,002 %
ZrO ₂	-	-	68 %	-	94,5 %	93,0 %	82,2 %
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	~5 %	5 %	-
SiO ₂	10,5 %	2,55 %	31 %	67 %	-	*)	0,01 %
CeO ₂							
Fe ₂ O ₃	0,29 %	0,07 %	-	-	-	*)	0,4 %
TiO ₂	0,15 %	0,06 %	-	-	-	*)	0,007 %
MgO	0,57 %	2,45 %	-	1 %	-	*)	-
CaO	0,12 %	2,10 %	-	5 %	-	*)	-
Na ₂ O	0,26 %	0,29 %	-	10 %	-	*)	-
K ₂ O	1,5 %	-	-	7 %	-		-
BaO	-	0,13 %	-	6 %	-		-
andere	-	0,05 %	1 %	3 %	0,5 %	2 %	< 1,0 %

Tab. 3.1: Größen, Dichten und Zusammensetzungen der verwendeten Mahlkörper

*) nach Herstellerangaben enthaltene Minerale ohne prozentuale Massenangabe

3.2 Versuchsdurchführung

Die Zerkleinerungsversuche in Kreisfahrweise wurden nach folgender Vorschrift durchgeführt:

- ∄ Maschine warmlaufen lassen und Leerlaufdrehmoment messen,
- ∄ Mahlraum in vertikale Position stellen und Mahlraum mit Mahlkörpern befüllen,
- ∄ Wasser abwägen und bei eingeschalteter Schlauchpumpe in den Rührbehälter einfüllen,
- ∄ Schlauchpumpe ausschalten, sowie der Mahlraum fast vollständig mit Wasser befüllt ist,
- ∄ Mahlraum mit Deckel verschließen und schräg stellen,
- ∄ Schlauchpumpe wieder einschalten und Wasser im Kreislauf fördern, bis der Mahlraum vollständig entlüftet ist,
- ∄ Mahlraum in horizontale Position bringen,
- ∄ Rührer im Rührbehälter einschalten und Produktmaterial zugeben,

- ∅ Mühle einschalten und Meßwertaufnahme starten,
- ∅ Ausschalten der Mühle nach vorgegebener Zerkleinerungszeit,
- ∅ Messung der Feststoffmassenkonzentration für die Analysen im Ultraschallspektrometer mittels Verdunstungswaage,
- ∅ Messung der Partikelgrößenverteilung und des ζ -Potentials im Ultraschallspektrometer,
- ∅ Abfüllen der hergestellten Suspension zur Untersuchung der Lagerstabilität,
- ∅ Entleeren des Mahlraums, Spülen der Mahlkörper mit Wasser, Trocknen, Wiegen und Sieben der Mahlkörper,
- ∅ Erneute Messung des Leerlaufdrehmoments.

Beim Einsatz von Mahlkörpern mit Durchmessern $< 350 \mu\text{m}$ wurden zum Teil diskontinuierliche Versuche nach der folgenden Vorschrift durchgeführt:

- ∅ Maschine warmlaufen lassen und Leerlaufdrehmoment messen,
- ∅ Mahlraum in vertikale Position stellen und Mahlraum mit einem Drittel der Mahlkörpermasse befüllen,
- ∅ Einfüllen der eingewogenen Produktmasse und der erforderlichen Säuremenge,
- ∅ Restliche Mahlkörper darüberschichten,
- ∅ Wasser von unten in den Mahlraum pumpen, bis dieser fast vollständig befüllt ist,
- ∅ Pumpe ausschalten und Entlüften des Mahlraums durch manuelles Drehen des Rührwerks,
- ∅ Mahlraum mit Deckel verschließen und schrägstellen,
- ∅ Mahlraum in horizontale Position bringen,
- ∅ Mühle einschalten und Meßwertaufnahme starten,
- ∅ Ausschalten der Mühle nach vorgegebener Zerkleinerungszeit,
- ∅ Produktsuspension mit Wasser aus dem Mahlraum drücken,
- ∅ Messung der Feststoffmassenkonzentration für die Analysen im Ultraschallspektrometer mittels Verdunstungswaage,
- ∅ Messung der Partikelgrößenverteilung und des ζ -Potentials im Ultraschallspektrometer,
- ∅ Abfüllen der hergestellten Suspension zur Untersuchung der Lagerstabilität,
- ∅ Entleeren des Mahlraums, Spülen der Mahlkörper mit Wasser, Trocknen, Wiegen und Sieben der Mahlkörper,
- ∅ Erneute Messung des Leerlaufdrehmoments.

3.3 Meßwertaufnahme und Meßwernerfassung

Bei allen Versuchen wurden Rührerdrehzahl, Drehmoment, Volumenstrom und Temperaturen der Suspension am Mahlaumeintritt und -austritt gemessen. Die Meßwerte wurden im 10 Hz-Takt gemessen und mit Hilfe von Analog/Digital-

Meßumformern [44] umgewandelt. Für die weitere Auswertung der Versuche wurden bis zu Versuchszeiten von 60 min die arithmetischen Mittelwerte aus jeweils 10 Meßwerten und bei längeren Versuchen von jeweils 100 Meßwerten auf einem Meßrechner gespeichert.

3.3.1 Leistungsmessung

Das Drehmoment wird mit einem zwischen der Antriebswelle des Elektromotors und der Keilriemenscheibe des Antriebsriemens eingebauten Drehmoment-Aufnehmer gemessen [45]. Der axialsymmetrisch aufgebaute Drehmoment-Aufnehmer besteht aus einem fest mit der Antriebswelle des Motors verbundenen inneren Teil und einem fest mit der Keilriemenscheibe verbundenen äußeren Teil mit einem dazwischen befindlichen Torsionsabschnitt. Beim Betrieb der Zerkleinerungsmaschine verdrehen sich die beiden Teile der Torsionsstrecke gegeneinander. Der Torsionswinkel ist proportional zum Drehmoment und wird mit einem induktiven Winkelmeßsystem zwischen dem inneren und äußeren Ende des Torsionsabschnittes gemessen und in ein elektrisches Meßsignal umgewandelt. Über Drehübertrager werden die Signale des mitrotierenden Winkelmeßsystems auf den Stator des Drehmoment-Aufnehmers übertragen und mit Hilfe einer Kabelverbindung an den Meßrechner weitergeleitet. Dieser Drehmoment-Aufnehmer erlaubt Messungen im Bereich von 0 bis 50 Nm bei einem maximalen Linearitätsfehler von $\pm 0,15$ Nm.

Die Drehzahl wird mit einem induktiv arbeitenden Impulsaufnehmer direkt an der Rührerwelle gemessen und auf dem Meßrechner aufgezeichnet. Der Meßbereich beträgt 0 bis 6000 min^{-1} .

Zur Berechnung der in den Mahlraum eingetragenen Leistung N muß von dem während des Versuchs gemessenen Drehmoment M_d das Leerlaufdrehmoment $M_{d,0}$ abgezogen werden. Das Leerlaufdrehmoment $M_{d,0}$ entspricht dem Teil des gemessenen Drehmoments, welcher zur Überwindung der Reibung in den Lagern und der Gleitringdichtung aufgewendet wird. Das Leerlaufdrehmoment der Maschine ist von der Betriebstemperatur und der Drehzahl abhängig. Daher wurde die Rührwerkskugelmühle vor Beginn der ersten Messung des Leerlaufdrehmoments etwa 15 Minuten warmlaufen gelassen. Um eventuelle Änderungen während des Versuchs zu berücksichtigen, wurde das Leerlaufdrehmoment während eines 5minütigen Betriebs der Zerkleinerungsmaschine ohne Füllung bei Betriebsdrehzahl vor und nach jedem Versuch gemessen. Mit der Drehzahl n läßt sich dann die in den Mahlraum eingetragene mechanische Leistung N bestimmen:

$$N = (M_d - M_{d,0}) \cdot \omega = (M_d - M_{d,0}) \cdot 2\pi n \quad (24)$$

Übliche Werte für das Leerlaufdrehmoment liegen zwischen 1,5 und 2,2 Nm, während die bei Zerkleinerungsversuchen gemessenen Drehmomente zwischen 3 und 8 Nm betragen.

3.3.2 Temperaturmessung

Die Temperatur der Mahlgutsuspension wurde jeweils am Suspensionseintritt und am Suspensionsaustritt des Mahlraums mit einem Mantel-Thermoelement (Thermopaar Eisen/Kupfer-Elektrode und Nickel-Elektrode, 2 mm Durchmesser) gemessen [46]. Die Thermoelemente sind zur Meßwerterfassung mit Meßumformern für Thermospannungen mit integrierter Vergleichsstelle verbunden. Durch geschlossene Metallhülsen sind sie gegen mechanische Beanspruchungen geschützt. Der Meßbereich liegt zwischen -10 und 100 °C.

3.3.3 Volumenstrommessung

Der Suspensionsvolumenstrom wird mit einem magnetisch-induktiv arbeitenden Meßaufnehmer [47] gemessen. Die durch den Durchflußmesser fließende Suspension erzeugt eine dem Volumenstrom V_{Susp} proportionale Meßspannung U . Der Meßbereich des Gerätes beträgt 0 bis 100 l/h bei einer maximalen Meßabweichung von 0,25 % des Meßbereichsendwertes.

3.3.4 Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeit der Produktsuspension wurde bei allen Versuchen in-line mit einem Leitfähigkeits-Taschenmeßgerät LF340 der Firma WTW gemessen [48]. Das Gerät ist mit einer Standard-Leitfähigkeitsmeßzelle Tetra Con 325 ausgestattet und verfügt über eine RS-232-Schnittstelle sowie über einen Analogausgang. Über den Analogausgang des Meßgerätes wurde der gemessene Leitwert an den Meßrechner übertragen und aufgezeichnet.

3.3.5 Messung des pH-Wertes

Der pH-Wert der Produktsuspension wurde bei allen Versuchen in-line mit einem Labor-pH-Meter 765 der Firma Knick [49] bestimmt. Das Gerät verfügt über eine RS-232-Schnittstelle sowie über einen analogen Schreiberanschluss. Der gemessene pH-Wert wurde über den analogen Schreiberanschluss an den Meßrechner übertragen und aufgezeichnet.

4 Versuchsmaterialien und Analysemethoden

4.1 Auswahl eines geeigneten Versuchsmaterials

Als Versuchsmaterialien standen Kalkstein (CaCO_3), Quarz (SiO_2) und Schmelzkorund (Al_2O_3) zur Verfügung. Aufgrund hoher Löslichkeiten von CaCO_3 bei Partikelgrößen $< 1 \mu\text{m}$ und aufgrund seiner Ionengitterstruktur ist eine elektrostatische Stabilisierung von CaCO_3 -Suspensionen schwierig.

Für SiO_2 -Suspensionen sollte eine elektrostatische Stabilisierung bei pH-Werten zwischen 10 und 11 erfolgen, da hier das ζ -Potential sehr hoch ist. Bei pH-Werten > 9 zeigt SiO_2 jedoch einen deutlichen Anstieg der Löslichkeit (s. Tab. 4.1). Weiterhin zeigten SiO_2 -Suspensionen bei allen bisher durchgeführten Untersuchungen ein ausgeprägtes Absetzverhalten. Hierbei wurden sehr feste, nicht redispergierbare Sedimente gebildet.

	SiO_2	Al_2O_3
Hamakerkonstante [34]	$1,7 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$4,2 - 5,3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
Härte nach Mohs	7	9
Erreichbares max. ζ -Potential	55 mV	70 – 80 mV
Point of zero charge (PZC)	pH = 1–2	pH = 8–9
Löslichkeiten	Anstieg der Lösl. ab pH 9 0,11 mmol/l	Anstieg der Lösl. ab pH 9 0,01 mmol/l ζ - Al_2O_3 weist in Säure eine sehr geringe Löslichkeit auf
Elastizitätsmodul	90 GPa	410 GPa
Schermodul	40 – 60 GPa	350 GPa
Dichte	2,65 kg/dm ³	3,93 kg/dm ³
Mahlkörper	Glas-Mahlkörper (nicht rein)	Al_2O_3 -Mahlkörper
Mahlraumauskleidung	SiSiC (kein reiner Quarz)	Al_2O_3 -Mahlraum
Anwendungen	überwiegend Modellsystem	industrielle Anwendung

Tab. 4.1: Vergleich der Eigenschaften von SiO_2 und Al_2O_3

Al_2O_3 zeichnet sich durch sehr geringe Löslichkeiten aus. Weiterhin besteht eine große Flexibilität bei der Ausbildung positiver (pH 3) oder negativer (pH 11) Oberflächenladungen mit hohen ζ -Potentialen. Abb. 4.1 zeigt Ergebnisse aus

Titrationenversuchen, die mit Hilfe des Ultraschallspektrometers DT 1200 am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der TU München an Suspensionen mit einer Feststoffmassenkonzentration von $c_m = 0,2$ sowohl in den sauren als auch in den basischen Bereich durchgeführt wurden. Das für SiO_2 und Al_2O_3 gemessene ζ -Potential ist als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Der entsprechende pH-Wert wurde dabei durch Zugabe konzentrierter Salpetersäure (HNO_3) und Natronlauge (NaOH) eingestellt.

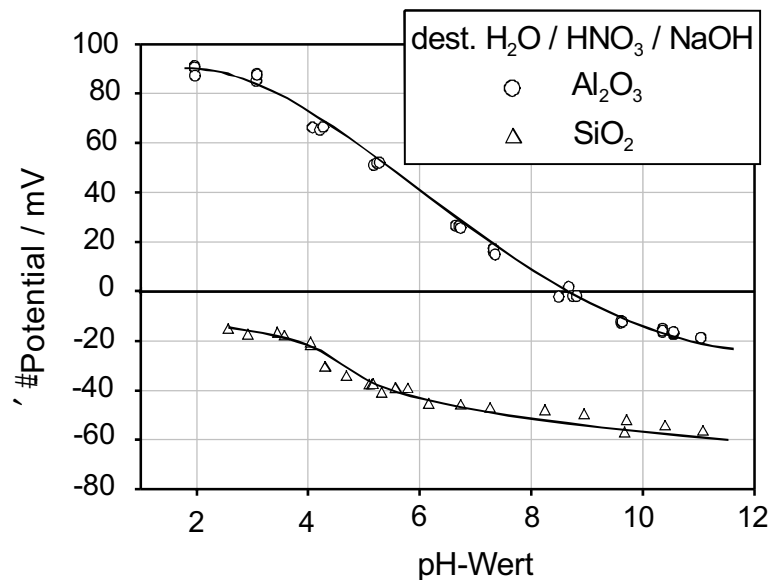


Abb. 4.1: ζ -Potential als Funktion des pH-Wertes für SiO_2 und Al_2O_3

Abb. 4.1 zeigt neben dem Einfluß des pH-Wertes auf die Ausbildung des ζ -Potentials deutliche Unterschiede bei der ζ -Potentialausbildung für beide Materialien. Während für SiO_2 im gemessenen pH-Wert-Bereich ausschließlich negative Werte erreicht werden, durchläuft das ζ -Potential von Al_2O_3 den Isoelektrischen Punkt bei pH 8,8. Maximale ζ -Potentiale von 90 mV werden für Al_2O_3 um pH 3 erzielt, bei SiO_2 liegen diese im basischen Bereich bei -60 mV. Die gemessenen Werte stimmen mit Daten aus der Literatur gut überein [50].

Ein weiterer Vorteil des Stoffsystems Al_2O_3 ist die kommerzielle Verfügbarkeit von Mahlräumauskleidungen, Rührscheiben und Mahlkörpern aus Al_2O_3 . Aufgrund dieser Vorteile wurde nach den Voruntersuchungen als Versuchsmaterial bis zu minimalen Mahlkörperdurchmessern von $350 \mu\text{m}$ zunächst ein hochreines Schmelzkorund der in Tab. 4.2 beschriebenen Zusammensetzung eingesetzt. Dieses wurde bereits für die Untersuchungen von Joost [4], Becker [6] und Stender [7] als Mahlgut verwendet. Die physikalischen Eigenschaften dieses für die Herstellung von Schleifkörpern bzw. Schleifmitteln eingesetzten Materials sowie ausgewählte Partikelgrößenkennwerte sind in Tab. 4.3 und Tab. 4.4 aufgeführt. Hierin bedeuten $x_{i,3}$ -Werte mit $i = 5, 10, 50, 90, 95$, daß i % der Masse (bzw. des Volumens) des gesamten Partikelkollektivs einen kleineren Durchmesser aufweisen als $x_{i,3}$.

Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	Fe löslich
99,61 %	0,01 %	0,04 %	0,04 %	0,01 %	0,03 %	0,26 %	0,01 %

Tab. 4.2: Chemische Zusammensetzung des gröberen Versuchsmaterials [51]

Kristallisationsstruktur	ζ-Aluminiumoxid, trigonal, makrokristallin
Härte (HV ₁₀₀)	22000 N/mm ²
Reindichte	3930 kg/m ³
Schmelzpunkt	2000 °C

Tab. 4.3: Ausgewählte physikalische Eigenschaften des gröberen Versuchsmaterials [51]

X _{5,3}	X _{10,3}	X _{50,3}	X _{90,3}	X _{95,3}
5,5 µm	17,6 µm	33,6 µm	50,4 µm	57,0 µm

Tab. 4.4: Ausgewählte Partikelgrößenkennwerte des gröberen Versuchsmaterials, gemessen mit dem Laserbeugungsspektrometer HELOS

Für spätere Untersuchungen zum Einfluß der Mahlkörpergröße wurden kleinere Mahlkörper mit Durchmessern bis 100 µm eingesetzt. Um eine vollständige Abtrennung dieser Mahlkörper garantieren zu können, mußte die Spaltweite der Siebpatrone in der Mühle von 100 µm auf 50 µm reduziert werden. Damit diese Siebpatrone nicht verstopft, wurde bei diesen Versuchen ein feineres Versuchsmaterial eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung dieses zu mehr als 95 % aus ζ-Al₂O₃ bestehenden Materials ist in Tab. 4.5 dargestellt. Die Partikelgrößenkennwerte dieses Stoffsystems sind in Tab. 4.6 angegeben.

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O (total)
~ 99,8 %	m0,06 %	m0,05 %	m0,05 %	m0,1 %

Tab. 4.5: Chemische Zusammensetzung des feineren Versuchsmaterials [52]

X _{5,3}	X _{10,3}	X _{50,3}	X _{90,3}	X _{95,3}
0,5 µm	0,8 µm	2,7 µm	5,0 µm	5,8 µm

Tab. 4.6: Ausgewählte Partikelgrößenkennwerte des feineren Versuchsmaterials, gemessen mit dem Laserbeugungsspektrometer HELOS

4.2 Analysemethoden

Partikelgrößenanalysen realer Suspensionen im Nanometer-Bereich führen in der Regel bei der Anwendung unterschiedlicher Analysemethoden zu voneinander abweichenden Ergebnissen. Um die in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellten Ergebnisse besser beurteilen zu können, wurden Mahlgutsuspensionen nach verschiedenen Energieeinträgen mit unterschiedlichen Analysemethoden vermessen. In Kap. 5.4, S. 53, werden die Ergebnisse dieser Analysen miteinander verglichen und diskutiert. Im folgenden werden die unterschiedlichen verwendeten Methoden und Geräte für die Partikelgrößenanalyse, für REM-Aufnahmen, für TEM-Aufnahmen sowie für die rheologische Charakterisierung der Suspensionen vorgestellt.

4.2.1 Ultraschallextinktion und Elektroakustik

Während aller Zerkleinerungsversuche wurden die Partikelgrößenverteilungen sowie die ζ -Potentiale mit dem Ultraschallspektrometer DT 1200 der Firma Dispersion Technology Inc. bestimmt. Dieses Meßverfahren ist speziell für die Analyse in konzentrierten Suspensionen (bis $c_V = 50$ Vol.%) konzipiert, so daß nach Herstellerangaben [53] eine on-line-Messung ohne aufwendige Probenpräparation im Partikelgrößenbereich zwischen 5 nm und 1000 μm möglich ist. Bei der akustischen Messung der Partikelgrößenverteilung wird das disperse System mittels eines Ultraschallsenders mit Schallwellen unterschiedlicher Frequenz im Bereich zwischen 1 und 100 MHz angeregt und das Abschwächungsspektrum der Ultraschallwellen wird über einen Detektor in verschiedenen Abständen gemessen. Das Abschwächungsspektrum wird unter anderem signifikant von der Partikelgrößenverteilung und der Volumenkonzentration der dispersen Phase bestimmt, so daß bei bekannter Feststoffkonzentration eine Partikelgrößenverteilung errechnet werden kann [54, 55, 56, 57, 58].

Die elektroakustische Spektroskopie nutzt zur Bestimmung des ζ -Potentials den elektrokinetischen Effekt. Hierbei sind generell zwei Meßprinzipien möglich. Wird die Suspension mit einem oszillierenden elektrischen Feld angeregt, resultiert eine meßbare elektroakustische Ultraschallamplitude (ESA). Bei dem hier zur Verfügung stehenden Ultraschallspektrometer wird die Suspension über ein Ultraschallfeld mit einer Frequenz von 3 MHz angeregt, so daß ein abgreifbares alternierendes elektrisches Potential erzeugt wird, das sogenannte kolloide Vibrationspotential (CVP) [59]. Aus beiden elektroakustischen Meßgrößen ist bei bekannter Partikelgrößenverteilung und Feststoffkonzentration das ζ -Potential berechenbar.

4.2.2 Laserbeugung

Für die Partikelgrößenanalyse mittels Laserbeugung wurden ein MasterSizer 2000 von Malvern Instruments sowie ein HELOS der Firma Sympatec eingesetzt. Der MasterSizer 2000 verfügt über einen HeNe-Laser sowie über eine Lichtquelle mit einer kürzeren Wellenlänge (blaue Laserdiode). Durch die Anordnung der Streulichtdetektoren sowohl im Vorwärts- als auch im Rückwärtsstreubereich kann mit diesem Gerät nach Herstellerangaben in einem Partikelgrößenbereich von ca. 20 nm bis 2 mm gemessen werden. Zusätzlich verfügt der MasterSizer 2000 über eine Naßdispergiereinheit mit integriertem Ultraschallfinger, so daß eine Dispergierung der Probe direkt im Gerät erfolgen kann. Messungen mit dem MasterSizer 2000 wurden am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der TU München durchgeführt. Die Dispergierung am HELOS erfolgt generell extern. Messungen an Suspensionen mit mittleren Partikelgrößen unterhalb 1 μm ergaben keine sinnvollen Ergebnisse. Aus diesem Grund wurde auf weitere Messungen mit dem HELOS-Gerät verzichtet.

4.2.3 Dynamische Lichtstreuung

Zur Partikelgrößenmessung mittels dynamischer bzw. quasielastischer Lichtstreuung wurde der Ultrafine Particle Analyzer (UPA) der Firma Leeds & Northrup am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der TU München eingesetzt. Dieses Gerät arbeitet mit einem 3 mW-Halbleiterlaser der Wellenlänge 780 nm. Lichtwellen des Lasers werden an den Partikeln in der Suspension gebeugt. An einem in einem festen Winkel angeordneten Detektor (UPA: 360°) kann ein zeitlich schnell fluktuierendes Beugungsmuster beobachtet werden. Dieses Muster entsteht durch Interferenz der an den Partikeln gebeugten Lichtwellen und variiert sehr schnell, da sich aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung die Lage der Partikeln zueinander ändert. Die Autokorrelationsfunktion der Intensitätsschwankung ergibt eine Exponentialfunktion, aus deren Abklingkonstante bei konstanter Gerätegeometrie der Diffusionskoeffizient bestimmt werden kann. Aus diesem Diffusionskoeffizienten kann nun mit Hilfe der Stokes-Einstein'schen Beziehung der Partikeldurchmesser bestimmt werden [60, 61, 62]. Nach Herstellerangaben sind mit diesem Gerät auch bimodale Verteilungen in einem Partikelgrößenbereich von 5 nm bis ca. 1 μm gut meßbar.

4.2.4 Sedimentationsverfahren

Weitere Vergleichsmessungen zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurden mit dem Röntgensedimentometer „Sedigraph 5100“ der Firma Micromeritics durchgeführt [63]. Als Partikelgrößenmerkmal wird hier der Äquivalentdurchmesser

einer Kugel gleicher Sinkgeschwindigkeit im Stokes'schen Strömungsbereich bestimmt.

Bei diesem inkrementellen Sedimentationsverfahren wird die durch die Sedimentation in der Meßebeane abnehmende Partikelkonzentration aus der Absorption und der damit verbundenen Schwächung eines Röntgenstrahls bestimmt. Der theoretische Meßbereich liegt zwischen 0,1 und 300 µm, wobei im unteren Partikelgrößenbereich Analysenzeiten von mehreren Stunden erforderlich sind [64, 65, 66].

Eine Erweiterung des Meßbereichs einer Sedimentationsanalyse bis zu minimalen Partikelgrößen von etwa 10 nm kann durch Sedimentation im Zentrifugalfeld erreicht werden. Für diese Messungen wurde eine ebenfalls inkrementell arbeitende Röntgen-Scheiben-Zentrifuge BIC-XDC der Firma Brookhaven am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Clausthal-Zellerfeld eingesetzt. Der als „Scheibe“ bezeichnete Ringraum mit einem Durchmesser von ca. 5 cm befindet sich während der Analyse in Rotation mit Drehzahlen zwischen 500-6000 U/min. Als Meßprinzip für die Partikelkonzentration in der Meßebeane kommt die Röntgenextinktion zum Einsatz. Die Analysendauer beträgt bis zu 30 min [66, 67].

4.2.5 Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Um Unterschiede im Verschleißverhalten verschiedener Mahlkörper besser zu verstehen, wurden am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig mit einem Rasterelektronenmikroskop JOEL JSM-6400 Aufnahmen von den Mahlkörperoberflächen gemacht. Dazu wurden die Proben der Mahlkörper nach dem Aufbringen auf dem Präparatträger im Balzers SCD 050 mit Gold bedampft (Schichtdicke ca. 25 nm).

Als Ergänzung zu den bisher beschriebenen Partikelgrößenanalysen wurden zusätzlich Aufnahmen an zwei unterschiedlichen Transmissionselektronenmikroskopen mit sehr unterschiedlichen Probenpräparationen gemacht.

Für Aufnahmen am Lehrstuhl für Elektronenmikroskopie der TU München wurde ein Transmissionselektronenmikroskop JEOL 2010 verwendet. Die Proben wurden auf 0,05 Ma.% bei pH 3 verdünnt und anschließend 3 min mit einem Ultraschallfinger (Bandelin, 200 W) bei 40 % der maximalen Leistung behandelt. Die so präparierte Probe wurde auf den für die Aufnahmen nötigen Kohlenstoffgrid getropft und die überschüssige Suspension wurde mit einem Flietuch abgesaugt. Diese Art der Präparation beruht auf Erfahrungen des genannten Lehrstuhls.

Weitere Aufnahmen wurden am Institut für Pharmazeutische Technologie der TU Braunschweig gemacht. Hier wurden Proben in Originalkonzentration für die

Präparation zwischen zwei Goldträgern in schmelzendem Stickstoff schockgefroren und anschließend bei -100 °C im Vakuum mit Hilfe einer Gefrierbruchanlage (Balzers BAF 400) gefriergebrochen. Die Bruchstücke wurden mit Platin-Kohle beschattet (Schichtdicke ca. 2 nm) und zur mechanischen Stabilisierung mit Kohle bedampft. Die so entstandenen Repliken wurden mit bidestilliertem Wasser in einer Typfelplatte gereinigt. Anschließend wurden die Repliken auf ein Kupfernetz präpariert und mit dem Transmissionselektronenmikroskop Philips EM 300 bei 80 kV betrachtet.

4.2.6 Messung der rheologischen Eigenschaften der Mahlgutsuspension

Für die Messung der rheologischen Eigenschaften der Mahlgutsuspensionen wurde ein Rheometer der Firma Bohlin Instruments CVO 120 HR eingesetzt. Dieses Gerät verfügt sowohl über die Möglichkeit der scherratengesteuerten sowie der schubspannungsgesteuerten Messung der Viskosität als auch der oszillatorischen Messung der viskoelastischen Eigenschaften und der Strukturanalyse.

Das Meßgerät verfügt über verschiedene Meßsysteme mit Zylinder-, Kegel-Platte- und Platte-Platte-Geometrien. Über einen externen Thermostaten KTB 30 der Firma Bohlin Instruments ist die Einstellung der Temperatur im Meßspalt möglich. Die moderne Luftlagertechnologie dieses Meßgerätes erlaubt eine Winkelauflösung in ca. 10^7 Segmenten pro Umdrehung. Die Ansteuerung des Rheometers erfolgt über einen Steuerungs- und Datenerfassungsrechner.

Für die Viskositätsbestimmung wurden die Mahlgutsuspensionen im dazugehörigen Zylindermeßsystem C 25 im scherratengesteuerten Modus vermessen. Um eine Sedimentation des Feststoffes sowie die Ausbildung gel-artiger Strukturen zu vermeiden, wurden die Suspensionsproben bis zur Probenpräparation auf einem Probenrüttler GLF 3015 gelagert. Zusätzlich wurden die Proben einer Vorscherung von 120 s bei einer Scherrate von 1500 s^{-1} im Meßspalt ausgesetzt, um eine einheitliche Probenpräparation zu gewährleisten. Mit den so präparierten Proben wurden Scherversuche im Scherratenbereich von $0,1\text{ s}^{-1}$ bis 1500 s^{-1} durchgeführt. Bei jeder neu eingestellten Scherrate wurde eine Wartezeit von 120 s eingehalten, um stationäre Meßwerte zu erhalten. Die Integrationszeit der Meßwertaufnahme betrug 20 s.

5 Experimentelle Voruntersuchungen

5.1 Voruntersuchungen

Eine durch Verschleiß an den Mahlkörpern, den Rührscheiben oder an der Mahlräumwand verursachte Kontamination der Mahlgutsuspension kann eine starke Änderung ihrer elektrochemischen Eigenschaften verursachen. In Kap. 2.2 wurde die Bedeutung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit bzw. der Elektrolytkonzentration für die Ausbildung des Wechselwirkungspotentials bereits erläutert.

In ersten Voruntersuchungen wurden daher Mahlkörper und (abweichend vom in Kap. 3, S. 35 beschriebenen Versuchsaufbau) Mahlräumauskleidungen aus verschiedenen Materialien bei der Zerkleinerung von SiO_2 kombiniert, um den Einfluß der durch Abrieb verursachten Kontamination auf den pH-Wert der Mahlgutsuspension festzustellen. Abb. 5.1 zeigt, wie sich der pH-Wert bei der Zerkleinerung von SiO_2 in Abhängigkeit von der eingetragenen spezifischen Energie für Mahlräume und Mahlkörper aus unterschiedlichen Materialien verändert. Hierzu wurden Zerkleinerungsversuche mit einer Zerkleinerungszeit t_z von jeweils 60 min mit Mahlkörpern aus Glas, aus Mischoxid und aus ZrO_2 in einem Stahlmahlraum, in einem mit Polyurethan (PU) und in einem mit Siliziumkarbid (SiSiC) ausgekleideten Mahlraum durchgeführt.

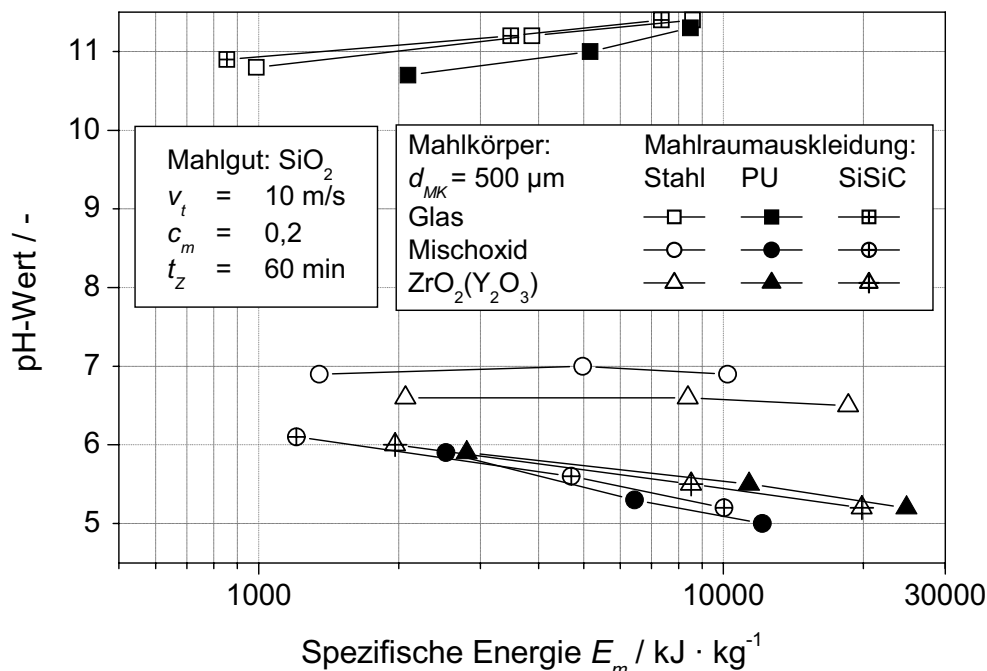


Abb. 5.1: Änderung des pH-Wertes bei der Zerkleinerung von SiO_2 in verschiedenen Mahlräumen mit unterschiedlichen Mahlkörpern

Die Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit v_t betrug bei allen Versuchen 10 m/s. Die Feststoffmassenkonzentration am Anfang der Versuche war immer $c_m = 0,2$. Nach 10, 30 und 60 min wurden jeweils Proben der Mahlgutsuspension entnommen und analysiert. Bei der Verwendung von Glas-Mahlkörpern stellte sich unabhängig vom Material des Mahlraums ein pH-Wert > 10 ein, der mit zunehmender spezifischer Energie weiter anstieg. Wurden SiSiC oder PU als Material der Mahlraumauskleidung mit verschiedenen Mahlkörpermaterialien (außer Glas) kombiniert, ergab sich eine abfallende Tendenz von pH-Werten um 6 zu pH-Werten < 5 , während der pH-Wert im Stahlmahlraum sowohl für Mischoxid-Mahlkörper als auch für ZrO_2 -Mahlkörper nahezu konstant bei pH 6,5-pH 7 blieb.

Abb. 5.2 zeigt die Entwicklung des Leitwertes über der Zerkleinerungszeit t_z für die Zerkleinerung von SiO_2 und Al_2O_3 . Bei diesen Versuchen wurden ZrO_2 -Mahlkörper und Glas-Mahlkörper in einem Mahlraum mit SiSiC-Auskleidung bei sonst unveränderten Einstellungen eingesetzt. Vor Versuchsbeginn wurde der Mahlraum inklusive Mahlkörperschüttung gespült, bis der Leitwert des Wassers einen Wert $< 10 \mu S/cm$ erreichte. Danach wurde die Mühle in Betrieb genommen und das Versuchsgut wurde zugegeben. Bei der Zerkleinerung mit Glas-Mahlkörpern stieg der Leitwert auf Werte über 2 mS/cm an, während der Leitwert der Mahlgutsuspension bei der Zerkleinerung mit ZrO_2 -Mahlkörpern einen Wert von $100 \mu S/cm$ nicht überschritt.

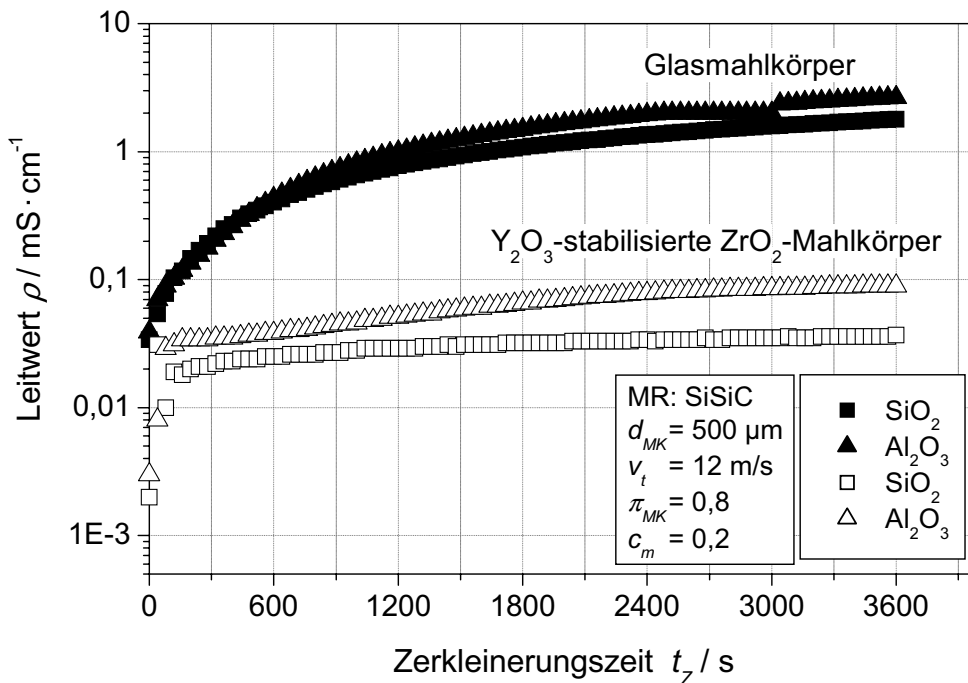


Abb. 5.2: Änderung des Leitwertes bei der Zerkleinerung von SiO_2 und Al_2O_3 mit unterschiedlichen Mahlkörpern

Bei der Zerkleinerung verschiedener Versuchsgüter (SiO_2 , Al_2O_3 , $CaCO_3$ und SiC) mit ZrO_2 -Mahlkörpern in einem mit SiSiC ausgekleideten Mahlraum bei ansonsten

unveränderten Einstellungen ergaben sich ähnliche Tendenzen wie bei den zuvor beschriebenen Versuchen (s. Abb. 5.3). Auffällig ist jedoch, daß sich bei der Zerkleinerung von SiC in einem mit SiSiC ausgekleideten Mahlraum kaum eine Änderung des pH-Wertes ergab.

Sowohl Änderungen des pH-Wertes als auch der Leitfähigkeit der Produktsuspensionen werden auf Kontamination mit produktfremdem Material durch Abrieb oder auf Kontamination durch Lösungsvorgänge an den Oberflächen der Produktpartikeln, der Mahlkörper und der Mahlraumwand zurückgeführt. Wie schon in Kap. 2.1.2 diskutiert wurde, wirken sich Änderungen des pH-Wertes sowie der Leitfähigkeit (und somit der Ionenstärke) auf das ζ -Potential und somit auf die Stabilitätsbedingungen der Produktsuspension aus. Daher sollte eine Kontamination der Produktsuspension möglichst vermieden werden. Dies war ein weiterer Grund dafür, zunächst Schmelzkorund (Al_2O_3) als Mahlgut auszuwählen, da sowohl Rührscheiben und Mahlkörper als auch Mahlraumauskleidungen aus Al_2O_3 kommerziell erhältlich sind.

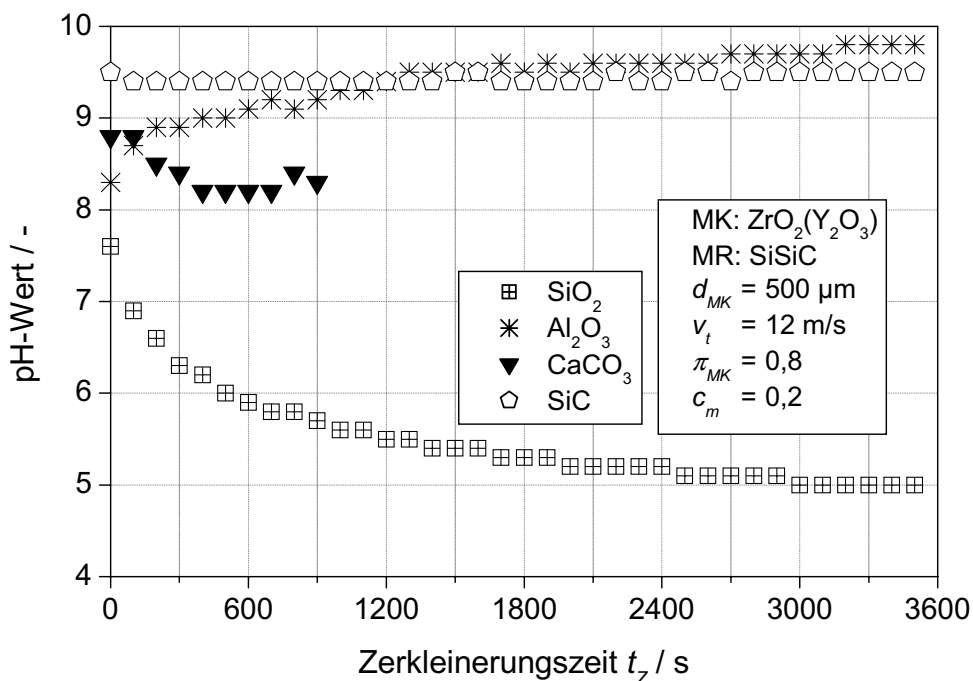


Abb. 5.3: Änderung des pH-Wertes bei der Zerkleinerung verschiedener Materialien in einem SiSiC-Mahlraum mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern

5.2 Auswahl der Rührscheiben sowie der Mahlraumauskleidung

Den Voruntersuchungen entsprechend wurde in weiteren Experimenten Schmelzkorund (Al_2O_3) zerkleinert. Dabei wurden zunächst Mahlkörper, Rührscheiben sowie eine Mahlraumauskleidung aus Al_2O_3 eingesetzt. Die Rührscheiben waren jedoch nach einer kurzen Versuchszeit (ca. 5 h) aufgrund starker Verschleißerscheinungen zerstört (s. Abb. 5.4). Die Mahlraumauskleidung

zeigte ebenfalls starke Verschleißspuren, so daß bei allen weiterhin diskutierten Ergebnissen ein Rührwerk mit Rührscheiben aus Polyurethan (PU) und (aus Gründen der Wärmeübertragung) eine Mahlraumauskleidung aus SiSiC verwendet wird.

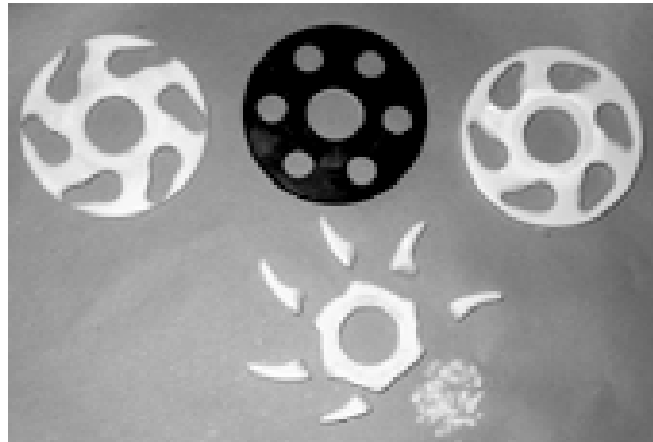


Abb. 5.4: Zerstörte Al_2O_3 -Rührscheiben im Vergleich mit einer SiSiC-Rührscheibe

5.3 Einstellung des pH-Wertes

Wie bereits im Kap. 4.1 in Tab. 4.1 gezeigt, ist sowohl aufgrund der geringeren Löslichkeit als auch der höheren realisierbaren ζ -Potentiale der saure pH-Wert-Bereich für die elektrostatische Stabilisierung von Al_2O_3 -Suspensionen günstiger. Daher wurde der Einfluß der zur Stabilisierung verwendeten Säure auf den ζ -Potentialverlauf in Abhängigkeit vom pH-Wert am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der TU München untersucht (s. Abb. 5.5).

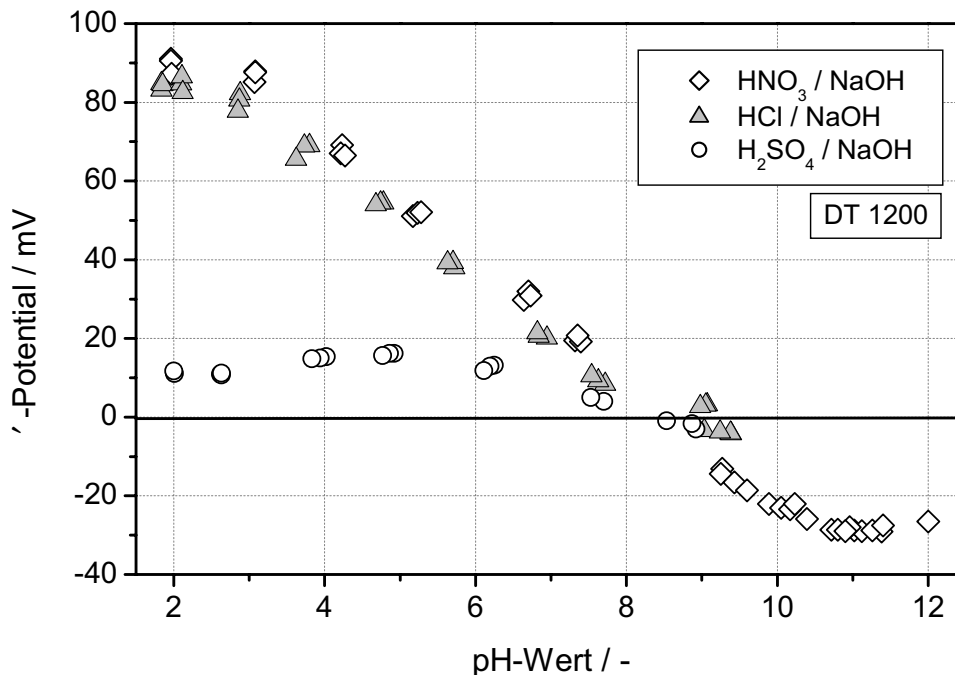


Abb. 5.5: ζ -Potentialverlauf in Abhängigkeit vom pH-Wert für verschiedene Säuren

Dazu wurden in bidestilliertem Wasser angesetzte Al_2O_3 -Suspensionen mit verschiedenen Säuren in den sauren Bereich und mit Natronlauge (NaOH) in den alkalischen Bereich titriert. Die resultierenden ζ -Potentiale wurden mit dem Ultraschallspektrometer DT 1200 gemessen. Dabei konnten bei der Verwendung von Salpetersäure (HNO_3) die höchsten ζ -Potentiale realisiert werden. Aus diesem Grund wurde im folgenden zur Einstellung des pH-Wertes der Mahlgutsuspensionen ausschließlich HNO_3 eingesetzt.

5.4 Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Analysemethoden

Die für diese Arbeit verwendeten Methoden zur Partikelgrößenanalysen wurden bereits im Kap. 4 erläutert. Die Diskussion von Ergebnissen aus Partikelgrößenanalysen von zum Teil breit verteilten und in einzelnen Fällen sogar polymodalen Suspensionen nichtsphärischer Partikeln ist sehr schwierig und führt immer wieder zu Mißverständnissen und Fehlinterpretationen. Daher wurden Proben aus Zerkleinerungsversuchen zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Projektes mit unterschiedlichen Verfahren der Partikelgrößenmeßtechnik analysiert und verglichen. In Kap. 5.4.1 werden optische Meßverfahren mit der Ultraschallspektroskopie verglichen. In Kap. 5.4.2 erfolgt ein Vergleich der Ultraschallspektroskopie mit Sedimentationsverfahren.

5.4.1 Laserbeugung, Dynamische Lichtstreuung, Ultraschallspektroskopie

Für die Anwendung der optischen Meßverfahren ist eine Verdünnung der Suspensionsproben notwendig. Daher wurde in Voruntersuchungen in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der TU München die folgende Vorschrift für die Probenpräparation entwickelt:

- ⊘ Verdünnung einer 3 ml-Probe der Mahlgutsuspension mit 15 ml deionisiertem und durch Zugabe von HNO_3 auf einen pH-Wert von pH 3 eingestelltem Wasser.
- ⊘ Minutenweise Dispergierung bei konstantem pH-Wert (Nachregelung!) mit einem Ultraschallfinger (Bandelin, 200 W), bis nach der Ultraschallbehandlung keine Änderung des pH-Wertes mehr erfolgt und eine konstante Partikelgrößenverteilung analysiert werden kann.

In Voruntersuchungen wurden für die Dispergierung der Suspensionsproben auch pH-Werte von pH 7 und pH 12 auf ihre Eignung für die Probenpräparation getestet. Dabei ergaben sich die in Abb. 5.6 dargestellten Ergebnisse. Es zeigte sich, daß eine gute Dispergierung bei pH 3 und pH 12 möglich ist. Ein pH-Wert von pH 7 reicht dagegen für eine Stabilisierung während der Dispergierung nicht aus. Es wurde die

Dispergierung im sauren Bereich vorgezogen, um Lösungsvorgänge während der Dispergierung zu vermeiden (s. Kap. 4.1).

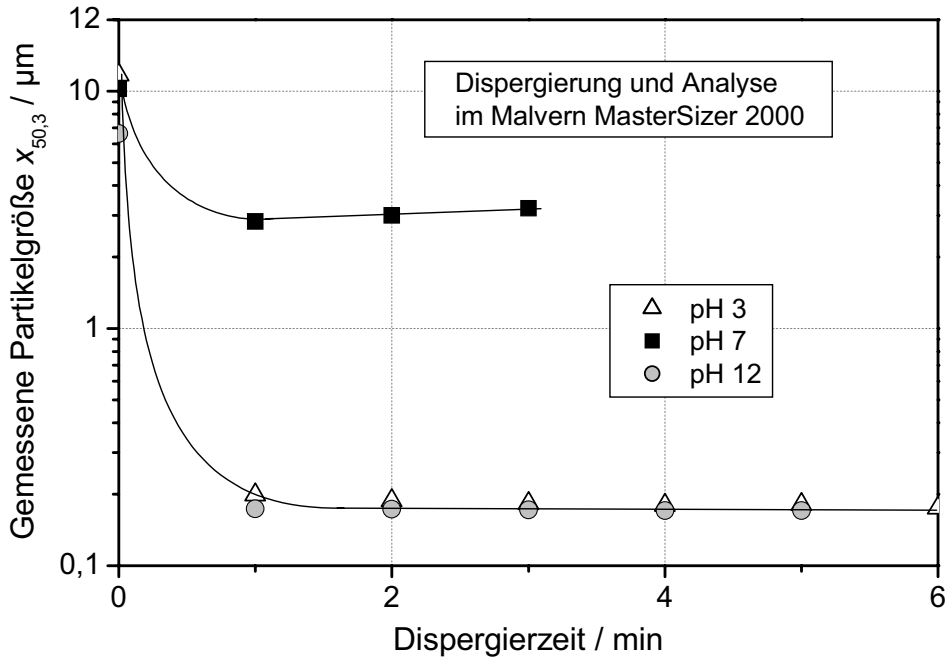


Abb. 5.6: Einfluß der Dispergierzeit und des pH-Wertes der Analysenprobe auf das Dispergierergebnis

In Abb. 5.7 ist der Medianwert der Partikelgrößenverteilung, welcher mittels Laserbeugung, dynamischer Lichtstreuung und Ultraschallspektroskopie bestimmt wurde, für verschiedene Versuchsreihen über der eingetragenen spezifischen Energie dargestellt.

Wie im Kap. 6.2 und 6.3 noch gezeigt wird, unterliegen Mahlkörper verschiedener Zusammensetzung einem unterschiedlich hohen Verschleiß. Die durch Verschleiß an den Mahlkörpern entstandenen Partikeln werden zusammen mit dem ursprünglichen Mahlgut weiter zerkleinert und verbleiben im Produkt. Daher wurde bei der Berechnung der spezifischen Energie $E_{m,V}$ nach Becker [6] der Mahlkörperverschleiß \dot{m}_{MK} zusätzlich berücksichtigt (s. Glg. (25)). Hierbei wurde davon ausgegangen, daß der Mahlkörperverschleiß proportional zur eingetragenen Leistung N zunimmt. Die eingewogene Produktmasse m_P wurde deshalb um $0,5 \dot{m}_{MK}$ erweitert.

$$E_{m,V} = \frac{\int_0^t N / \rho d\vartheta}{m_{MG} + 0,5 \dot{m}_{MK}} \quad (25)$$

Um zu berücksichtigen, daß während der Zerkleinerung in diskontinuierlicher Fahrweise oder in Kreisfahrweise der Verschleiß nicht linear zunimmt, wurde die Berechnungsvorschrift der eingetragenen spezifischen Energie für Versuchsreihen mit verschiedenen Zerkleinerungszeiten entsprechend Glg. (26) erweitert. Hierbei

wird bis zum Zeitpunkt $t_{(n-1)}$ der gesamte Mahlkörperverschleiß berücksichtigt, während für den Zeitraum von $t_{(n-1)}$ bis t_n wiederum von einer linearen Zunahme des Mahlkörperverschleißes ausgegangen wird. Bei den im folgenden dargestellten Ergebnissen wurden die spezifischen Energieeinträge $E_{m,v}$ immer nach Glg. (26) berechnet.

$$E_{m,v} = \frac{E(t_n) - E(t_{n-1})}{m_{MG} - m_{MK}(t_{n-1})} \cdot \frac{E(t_{n-1})}{m_{MK}(t_{n-1})} \cdot \frac{E(t_{n-1})}{m_{MK}(t_{n-1})} \cdot \frac{E(t_{n-1})}{m_{MK}(t_{n-1})} \quad (26)$$

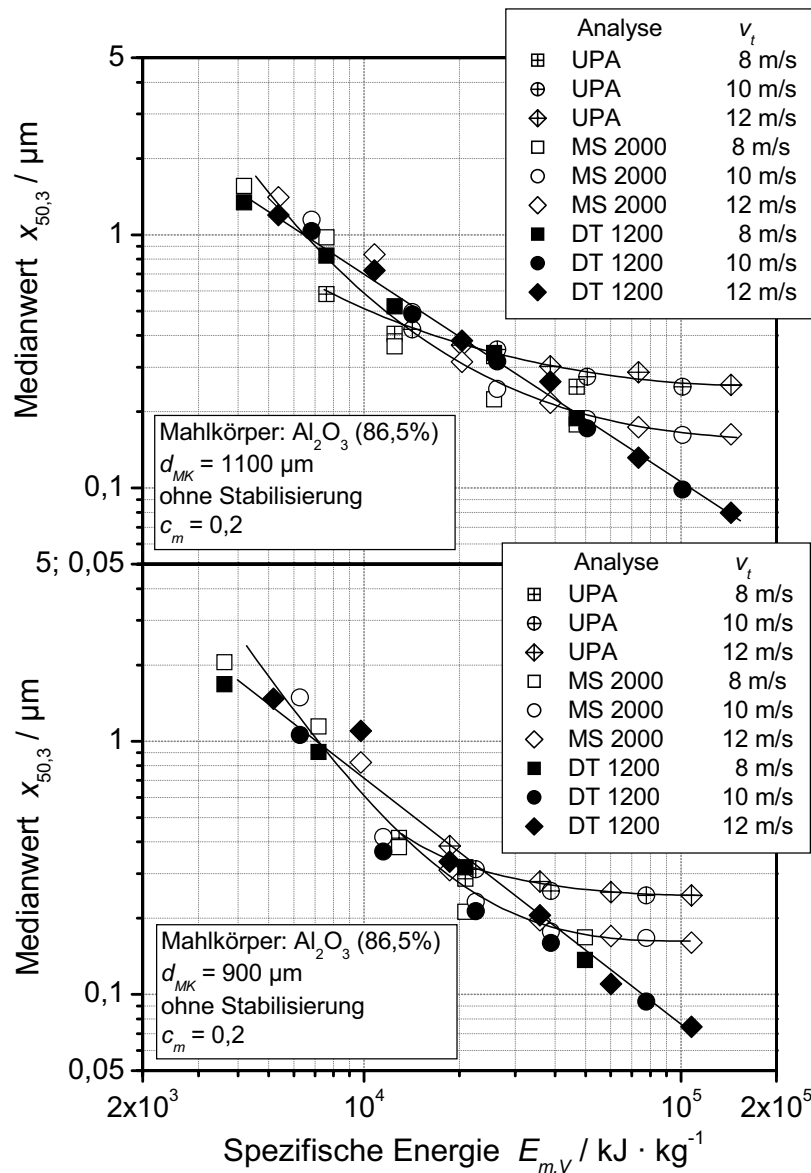


Abb. 5.7: Mit dem Ultrafine Particle Analyzer (UPA), dem MasterSizer 2000 (MS 2000) und dem Ultraschallspektrometer (DT 1200) ermittelte Medianwerte $x_{50,3}$ über der spezifischen Energie $E_{m,v}$

Bei den in Abb. 5.7 dargestellten Versuchsreihen wurde Schmelzkorund bei Rührscheibenumfangsgeschwindigkeiten zwischen 8 und 12 m/s mit Al_2O_3 -Mahlkörpern der Sorte 1 (s. Tab. 3.1) mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 86,5 % und

Mahlkörperdurchmessern zwischen 900 µm und 1100 µm in diskontinuierlicher Fahrweise zerkleinert.

Während bei der Analyse mit dem Ultraschallspektrometer mit zunehmender spezifischer Energie ein immer größerer Zerkleinerungsfortschritt beobachtet werden kann, erreicht der Medianwert bei der Analyse mit dem MasterSizer 2000 der Firma Malvern ein Plateau bei 150 nm und bei der Messung mit dem Ultrafine Particle Analyzer der Firma Leeds & Northrup bei 250 nm.

In Kap. 5.4.3 werden unterschiedliche TEM-Aufnahmen gezeigt, die verdeutlichen, daß durch die Zerkleinerung in der Rührwerkskugelmühle Partikeln im Bereich kleiner 50 nm hergestellt werden können. Diese TEM-Aufnahmen zeigen aber auch Grobpartikeln und Agglomerate, die in geringer Anzahl in der Mahlgutsuspension vorliegen, jedoch in der Volumenverteilung einen erheblichen Beitrag zum dargestellten Medianwert $x_{50,3}$ liefern. Die Ultraschallspektroskopie (DT 1200) scheint also sensibler für die Primärpartikelgröße zu sein, während das Meßsignal der Laserbeugung (MS 2000) und der dynamischen Lichtstreuung (UPA) bereits durch einen geringen Anteil grober Partikeln negativ beeinflusst wird.

5.4.2 Sedimentationsverfahren, Ultraschallspektroskopie

In Abb. 5.8 sind die mit Sedimentationsverfahren und Ultraschallspektroskopie gemessenen Partikelgrößenverteilungen einer mit ZrO_2 -Mahlkörpern mit einem Durchmesser von 200 µm zerkleinerten und bei pH 5 stabilisierten Al_2O_3 -Suspension nach verschiedenen Zerkleinerungszeiten aufgetragen.

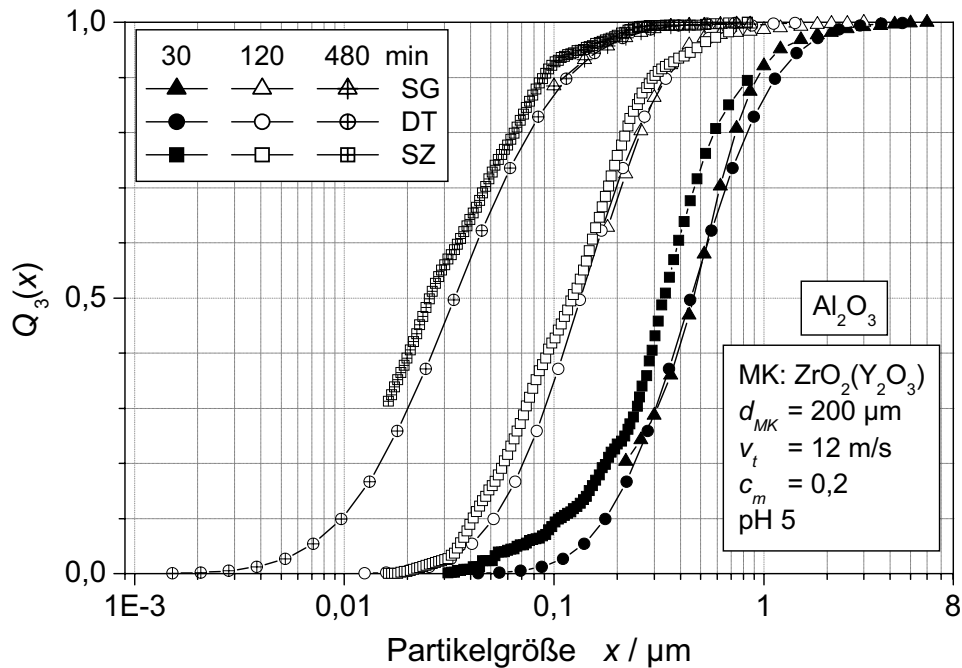


Abb. 5.8: Nach unterschiedlichen Zerkleinerungszeiten mit dem Sedigraph 5100 (SG), dem Ultraschallspektrometer DT 1200 (DT) und der Röntgen-Scheiben-Zentrifuge BIC-XDC (SZ) gemessene Partikelgrößenverteilungen

Für die Analysen mit dem Sedigraph 5100 (SG) sowie mit der Röntgen-Scheiben-Zentrifuge BIC-XDC (SZ) ist eine Verdünnung der Originalsuspension und somit eine Probenpräparation mit anschließender Ultraschalldispergierung erforderlich. Hierbei wurden 10 ml der Originalsuspension mit 60 ml deionisiertem auf pH 3 eingestelltem Wasser verdünnt. Ansonsten wurde die in Kap. 5.4.1, S. 53, beschriebene Präparationsvorschrift befolgt. Vergleicht man die Ergebnisse aus Analysen mit Sedimentationsverfahren mit denen des Ultraschallspektrometers (DT), ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Partikelgrößenverteilungen auch bei unterschiedlichen Zerkleinerungszeiten. Dieser Vergleich zeigt, daß die Verfahren der dynamischen Lichtstreuung und der Laserbeugung für die Charakterisierung des Zerkleinerungsfortschritts im Feinstbereich nicht geeignet sind.

5.4.3 TEM-Aufnahmen nach unterschiedlicher Probenpräparation

Abb. 5.9 zeigt die TEM-Aufnahme einer Al_2O_3 -Mahlgutsuspension, die zuvor 16 Stunden bei einer Umfangsgeschwindigkeit $v_t = 12 \text{ m/s}$ bei pH 7 mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern (s. Tab. 3.1) mit einem Durchmesser von $800 \mu\text{m}$ zerkleinert wurde. Die Suspension wurde nach der in Kap. 4.2.5 beschriebenen Gefrierbruchtechnik im Originalzustand mit einer Feststoffmassenkonzentration c_m von 23,37 Ma.% präpariert. Mit dem Ultraschallspektrometer DT 1200 wurde zuvor ein Medianwert $x_{50,3}$ von 52,6 nm und ein ζ -Potential von 27,46 mV gemessen. Der Leitwert ρ betrug 1,6 mS/cm bei einem pH-Wert von 7.

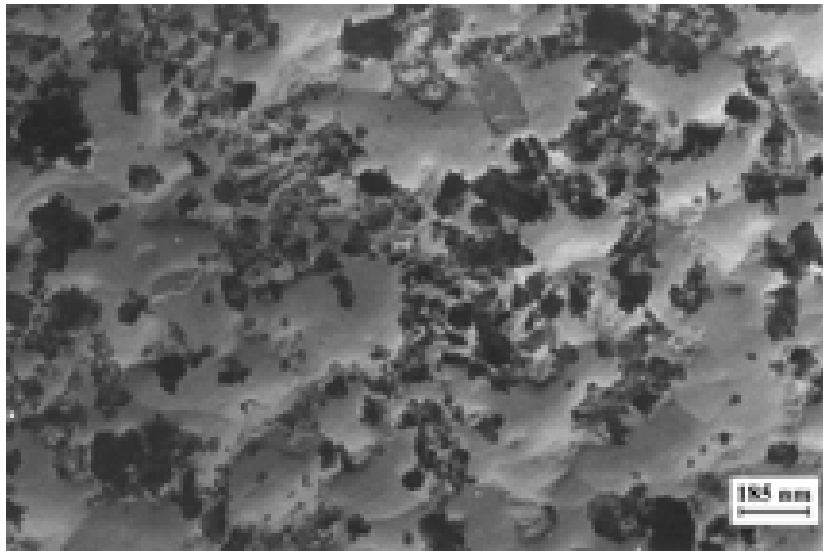


Abb. 5.9: TEM-Aufnahme einer mit der Gefrierbruchtechnik präparierten Mahl-gutsuspension mit dem Philips EM 300

In Abb. 5.10 sind zwei TEM-Aufnahmen einer am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der TU München bei einem konstanten pH-Wert von 5 zerkleinerten und nach der in Kap. 4.2.5 beschriebenen Präparationsmethode

vorbereiteten Probe dargestellt. Für die Zerkleinerung wurde eine spezifische Energie von ca. $214.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ in die Mühle eingetragen.

Zusätzlich wurde die Probe mit dem MasterSizer 2000 (Malvern), dem Ultrafine Particle Analyzer (UPA) (Leeds & Northrup) sowie mit dem DT 1200 (Dispersion Technology Inc.) hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung analysiert. Die dabei gemessenen Medianwerte der Partikelgrößenverteilung der identischen Suspensionsprobe sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Analysegerät	gemessener $x_{50,3}$
MasterSizer 2000	0,154 μm
UPA	0,115 μm
DT 1200	0,032 μm

Tab. 5.1: Mit verschiedenen Analysegeräten gemessener Medianwert der Partikelgrößenverteilung einer identischen Suspensionsprobe

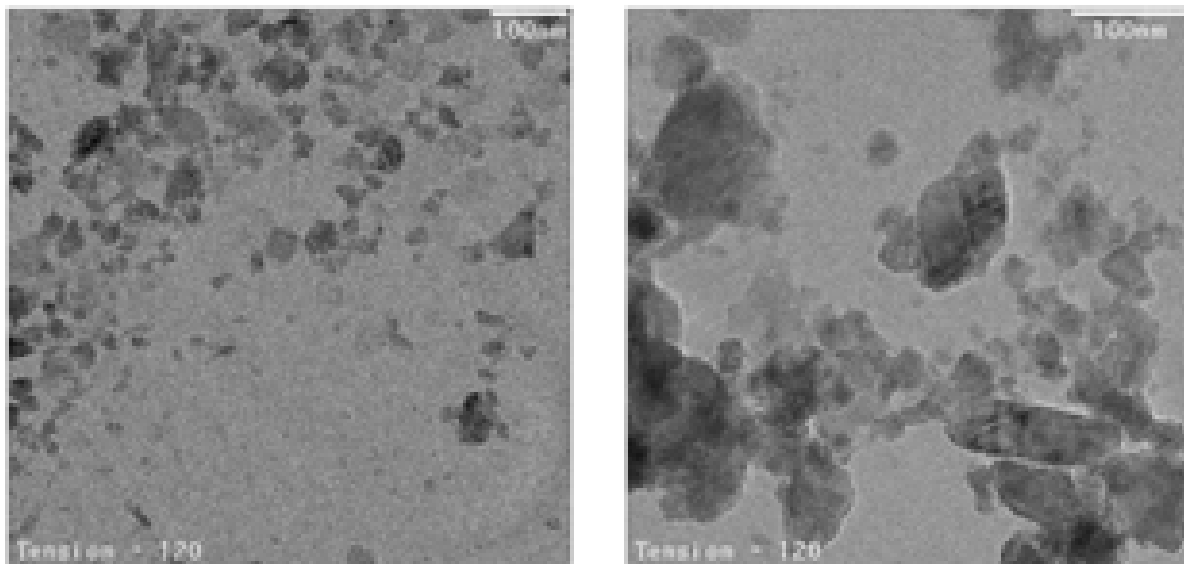


Abb. 5.10: TEM-Aufnahme einer nach Kap. 4.2.5 präparierten Mahlgutsuspension mit dem JEOL 2010

Die Gegenüberstellung der in Abb. 5.10 dargestellten TEM-Aufnahmen macht klar, daß die Messung der Partikelgrößenverteilung schwierig ist. Die linke Aufnahme zeigt jedoch deutlich, daß ein großer Anteil an Primärpartikeln $< 100 \text{ nm}$ erzeugt wurde. Die rechte Aufnahme dagegen zeigt einige größere Partikeln, wobei hier in den meisten Fällen eine Unterscheidung zwischen einzelnen Partikeln und Agglomeraten schwierig ist und weiterhin unklar ist, ob vorhandene Agglomerate erst durch die Probenpräparation entstanden sind.

6 Experimentelle Untersuchungen

6.1 Versuchsprogramm

Tab. 6.1 gibt einen Gesamtüberblick über das absolvierte Versuchsprogramm. Dabei wurden Al_2O_3 -Mahlkörper unterschiedlicher Zusammensetzung und Y_2O_3 -stabilisierte ZrO_2 -Mahlkörper der Sorte 1 (s. Tab. 3.1) zur Zerkleinerung von Al_2O_3 eingesetzt.

pH-Wert der Mahlgutsuspension	pH / -	5, 6, 7, 8, 9, ohne Regelung
Mahlkörperdurchmesser	d_{MK} / μm	1300, 1100, 900, 800, 670, 500, 350, 200, 100
Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit	v_t / m/s	6, 9, 12, 15
Feststoffmassenkonzentration	c_m / -	0,1; 0,2; 0,3
Zerkleinerungszeit	t_z / min	15, 30, 60, 120, 240, 480, 960, 1920, 3840

Tab. 6.1: Übersicht über die variierten Betriebsparameter

Bei den Zerkleinerungsversuchen wurde zu Beginn eines jeden Versuchs ein Mahlkörperfüllgrad $\pi_{MK} = 0,8$ eingestellt (s. Glg. (8), S. 14), da frühere Untersuchungen [1, 15] gezeigt haben, daß bei diesem Füllgrad eine günstige Energieausnutzung erreicht wird.

6.2 Zerkleinerung mit Aluminiumoxid-Mahlkörpern unterschiedlicher Größe

Um Kontaminationen der Produktsuspensionen so weit wie möglich zu vermeiden, wurden zunächst Mahlkörper aus Aluminiumoxid eingesetzt. In Abb. 6.1 sind die Entwicklung des pH-Wertes (oben), des ζ -Potentials (Mitte) sowie des Medianwertes der Partikelgrößenverteilung (unten) über der in die Mühle eingetragenen spezifischen Energie aufgetragen.

Bei Experimenten mit 900 μm und 1100 μm großen Mahlkörpern wurden verschleißfeste Al_2O_3 -Mahlkörper der Sorte 1 eingesetzt. Dabei stieg mit zunehmendem Energieeintrag der pH-Wert von ca. 9,5 auf 10,5 an und erreichte dort ein Plateau. Das ζ -Potential war über die gesamte Versuchszeit negativ und erreichte Werte von ca. -25 mV. Es war ein kontinuierlicher Zerkleinerungsfortschritt zu beobachten, obwohl keine potentialbestimmenden Ionen zugegeben wurden.

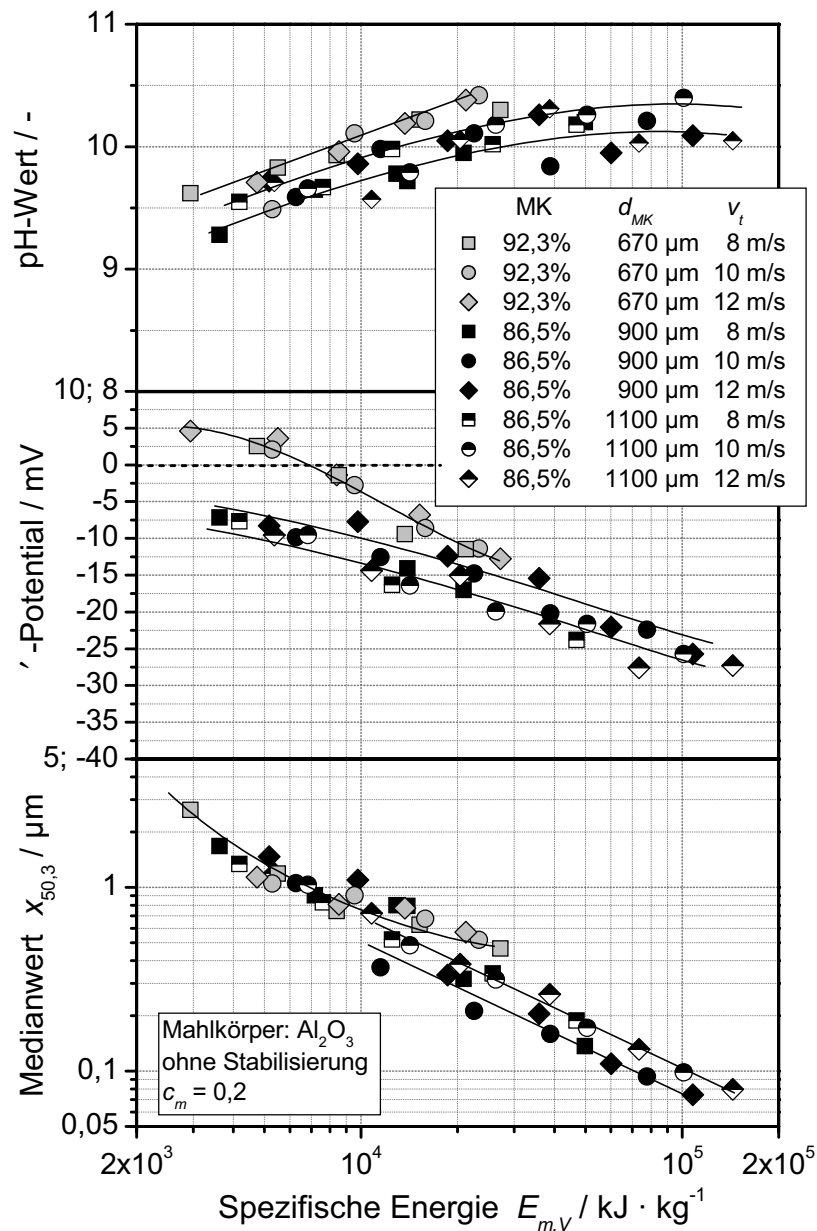


Abb. 6.1: Diskontinuierliche Zerkleinerung mit Al_2O_3 -Mahlkörpern unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung ohne Stabilisierung

Da verschleißfeste Al_2O_3 -Mahlkörper der Sorte 1 kommerziell nur mit Mahlkörperdurchmessern von 900 μm und größer erhältlich sind, wurden in weiteren Versuchsreihen Al_2O_3 -Mahlkörper der Sorte 2 mit Mahlkörperdurchmessern von 670 μm eingesetzt. Es stellten sich dabei für sämtliche Zerkleinerungszeiten höhere pH-Werte ein. Das ζ -Potential nahm zunächst positive Werte an, erreichte bei ca. 6500 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ den Isoelektrischen Punkt und fiel dann bis zu einem spezifischen Energieeintrag von ca. 30.000 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ auf Werte von ca. -12,5 mV ab.

Nach einem spezifischen Energieeintrag von etwa 10.000 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ wurde ein deutliches Stagnieren des Zerkleinerungsfortschritts beobachtet. Dafür kommen drei mögliche Ursachen in Frage:

- ∄ Es tritt Reagglomeration infolge von Partikel-Partikel-Wechselwirkungen auf.
- ∄ Durch hohen Mahlkörperverschleiß der Al_2O_3 -Mahlkörper der Sorte 2 nimmt der Mahlkörperfüllgrad in der Mühle ab. Dadurch nimmt der auf die Mahlkörper übertragene Anteil der insgesamt in die Mühle eingetragenen Energie ab, so daß ein schlechteres Zerkleinerungsergebnis resultiert.
- ∄ Aufgrund der Gefügestruktur der Mahlkörper brechen grobe Partikel aus der Oberfläche der Mahlkörper heraus und begrenzen so die erreichbare Feinheit der Mahlgutsuspension, s. a. *Becker* [6].

Zunächst ist zu vermuten, daß das Stagnieren des Zerkleinerungsfortschritts auf Reagglomerationserscheinungen zurückzuführen ist, die durch den Abfall des ζ -Potentials durch den Isoelektrischen Punkt bei einem spezifischen Energieeintrag von ca. $6.500 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ verursacht werden. Eine nach dem Zerkleinerungsversuch erfolgte nachträgliche pH-Wert-Einstellung mit anschließender Ultraschallbehandlung erbrachte jedoch keine Änderung der analysierten Partikelgröße. Daher wurden weitere mögliche Ursachen für das Stagnieren des Zerkleinerungsfortschritts überprüft.

Abb. 6.2 zeigt den relativen Mahlkörperverschleiß für Al_2O_3 -Mahlkörper der Sorte 1 mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 86,5 % und für Al_2O_3 -Mahlkörper der Sorte 2 mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 92,3 %. Vergleicht man die Verschleißwerte, erhält man für die kleineren Al_2O_3 -Mahlkörper der Sorte 2 bei der gleichen auf das Mahlraumvolumen bezogenen Energie einen 4 bis 5 mal höheren Verschleiß als bei der Verwendung von Mahlkörpern der Sorte 1.

Aufgrund des Mahlkörperverschleißes während der Zerkleinerung nimmt das Volumen der Mahlkörper in der Mühle ab. Analog zu Glg. (26) ändert sich daher der Mahlkörperfüllgrad (s. Glg. (27)) (s. Anhang A2).

$$\pi_{MK,verl.} = \left| \frac{\pi_{MK}(t_n)}{\pi_{MK}(t_0)} \right| = \left[14 \frac{0,5 \left(\frac{m_{MK}(t_n)}{m_{MK}(t_{n+1})} \right)^2}{m_{MK}} \right] \quad (27)$$

Aus früheren Untersuchungen von *Joost* [4] ist bekannt, daß mit abnehmendem Mahlkörperfüllgrad für das Erreichen der gleichen Produktfeinheit ein höherer spezifischer Energieeintrag benötigt wird und daß das Zerkleinerungsergebnis sehr gut mit dem Produkt aus spezifischer Energie und Mahlkörperfüllgrad korreliert. In Abb. 6.3 wird diese Abhängigkeit dargestellt. Aus der Abbildung folgt, daß der Zerkleinerungsfortschritt für Al_2O_3 -Mahlkörper der Sorte 2 trotz Anpassung der spezifischen Energie nach dem Erreichen eines bestimmten Energieeintrages deutlich stagniert.

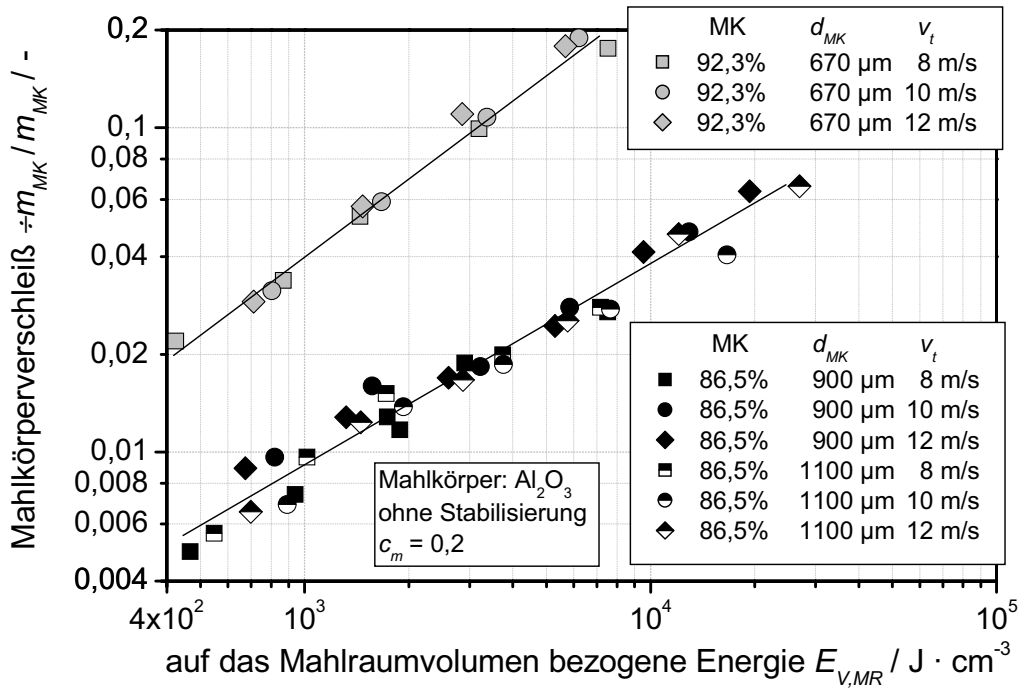


Abb. 6.2: Relativer Mahlkörperverschleiß über der auf das Mahraumvolumen bezogenen Energie für die diskontinuierliche Zerkleinerung mit unterschiedlichen Al₂O₃-Mahlkörpern

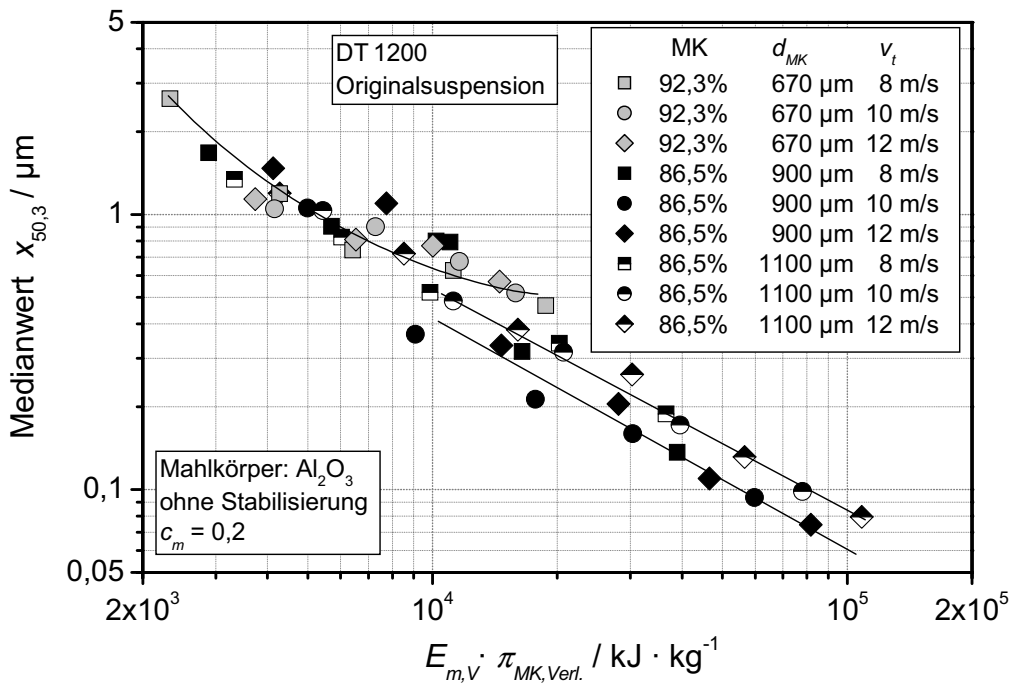


Abb. 6.3: Medianwert $x_{50,3}$ über dem Produkt aus spezifischer Energie und Mahlkörperfüllgrad für die diskontinuierliche Zerkleinerung mit Al₂O₃-Mahlkörpern unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung ohne Stabilisierung

Diese Ergebnisse bestätigen den bereits von *Becker* [6] gefundenen Zusammenhang zwischen der Struktur der verwendeten Mahlkörper und der erreichbaren Produkt-

feinheit. Abb. 6.4 zeigt REM-Aufnahmen der Oberflächen von Al_2O_3 -Mahlkörpern verschiedener Zusammensetzung.

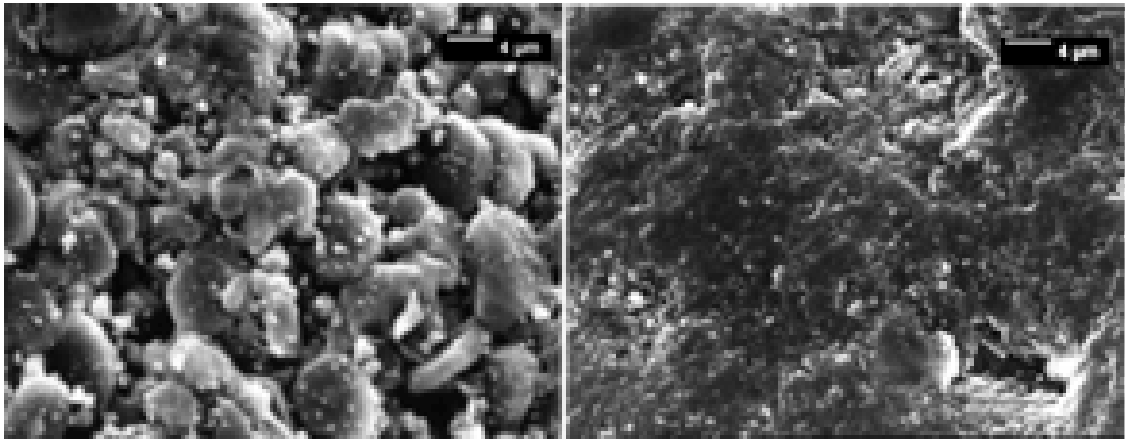


Abb. 6.4: REM-Aufnahmen der Oberflächen von Al_2O_3 -Mahlkörpern der Sorte 2 (links) und der Sorte 1 (rechts)

Auf den REM-Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, daß die Al_2O_3 -Mahlkörper der Sorte 2 (s. Tab. 3.1) hauptsächlich aus Primärpartikeln zwischen 5 und 10 μm aufgebaut sind. Während der Zerkleinerung werden ständig Primärpartikeln aus der Oberfläche der Mahlkörper herausgelöst, welche in die Mahlgutsuspension übergehen. Durch die kontinuierliche Zufuhr grober Partikeln in die Mahlgutsuspension wird die erreichbare Produktfeinheit begrenzt.

6.3 Elektrostatische Stabilisierung während der Zerkleinerung

Die elektrostatische Stabilisierung oxidischer Minerale kann durch die Zugabe von Säuren oder Basen und die damit verbundenen Änderungen des pH-Wertes realisiert werden. Daher wurde der Einfluß der Stabilisierung auf das Zerkleinerungsergebnis und den Mahlkörperverschleiß über die Variation des Betriebsparameters „pH-Wert“ untersucht.

6.3.1 Einfluß der elektrostatischen Stabilisierung auf den Zerkleinerungsfortschritt und das rheologische Verhalten der Mahlgutsuspension

In Abb. 6.5 sind die Entwicklungen des pH-Wertes (oben), des ζ -Potentials (Mitte) sowie des Medianwertes der Partikelgrößenverteilung $x_{50,3}$ (unten) für die Zerkleinerung von Schmelzkorund mit Al_2O_3 -Mahlkörpern und ZrO_2 -Mahlkörpern jeweils der Sorten 1 aufgetragen.

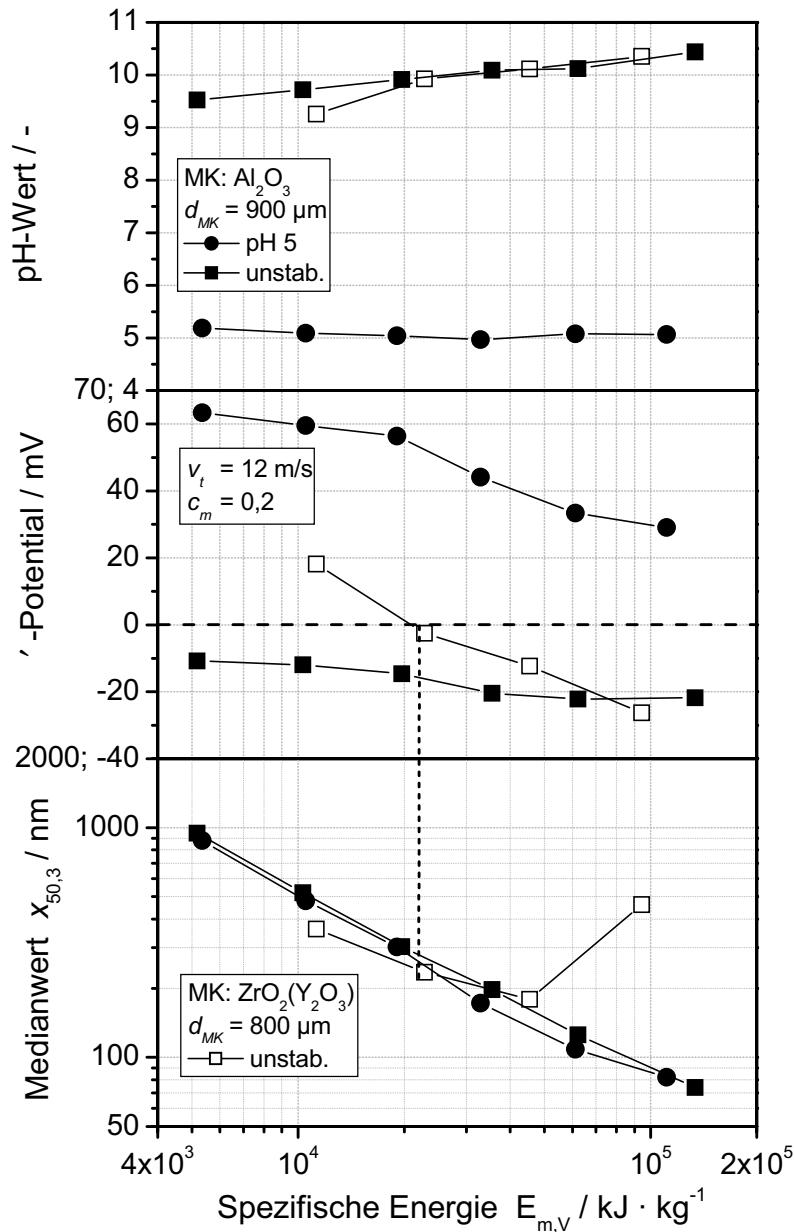


Abb. 6.5: Einfluß des Mahlkörpermaterials auf den pH-Wert, das ζ -Potential und den Zerkleinerungsfortschritt (ζ -Potentiale und $x_{50,3}$: DT 1200-Messungen)

Bei der Zerkleinerung von Schmelzkorund mit Al_2O_3 -Mahlkörpern der Sorte 1 ohne Zusatz potentialbestimmender Ionen stellt sich in der Suspension ein pH-Wert zwischen pH 9 und pH 10 ein, der mit steigendem spezifischen Energieeintrag $E_{m,V}$ geringfügig ansteigt (s. Abb. 6.5, oben). Es stellt sich über den gesamten Versuch ein negatives ζ -Potential zwischen -10 mV und -20 mV ein. Im Vergleich dazu werden bei der Zerkleinerung mit Zugabe potentialbestimmender Ionen positive Zetapotentiale gemessen, welche zu Versuchsbeginn Werte um 60 mV aufweisen und mit zunehmendem Energieeintrag bis auf etwa 30 mV abfallen. Bei der Zerkleinerung mit Al_2O_3 -Mahlkörpern der Sorte 1 ist unabhängig von der Zugabe potentialbestimmender Ionen über den gesamten Zeitraum der Beanspruchung ein Zerkleinerungsfortschritt festzustellen (s. Abb. 6.5, unten). Nach einem spezifischen

Energieeintrag von ca. $135.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ wird mit dem Ultraschallspektrometer ein Medianwert der Partikelgrößenverteilung $x_{50,3}$ von 75 nm analysiert.

Da jedoch kommerziell keine Al_2O_3 -Mahlkörpern mit ausreichend hoher Verschleißfestigkeit und Durchmessern kleiner $900 \mu\text{m}$ erhältlich waren, wurden in weiteren Experimenten wegen ihrer hohen Verschleißfestigkeit Y_2O_3 -stabilisierte ZrO_2 -Mahlkörper eingesetzt. Diese Mahlkörper sind mit Durchmessern bis hinab zu $100 \mu\text{m}$ erhältlich.

Bei der Zerkleinerung von Schmelzkorund mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern der Sorte 1 wird eine prinzipiell ähnliche Entwicklung des pH-Wertes beobachtet. Jedoch durchläuft das ζ -Potential den Isoelektrischen Punkt (s. Abb. 6.5, Mitte). Bei der Beanspruchung mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern wird nach dem Erreichen des Isoelektrischen Punktes scheinbar kein Zerkleinerungsfortschritt mehr erreicht. Nach spezifischen Energieeinträgen $> 50.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ wird sogar ein Anstieg der gemessenen Partikelgröße ermittelt, der auf Reagglomerationserscheinungen hindeutet, obwohl ähnliche ζ -Potentiale erreicht wurden wie beim Versuch mit Al_2O_3 -Mahlkörpern. Weiterhin wurde bei der Zerkleinerung mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern nach dem Erreichen des Isoelektrischen Punktes ein starker Druckanstieg in der Mühle gemessen, der auf eine Zunahme der Viskosität der Suspension zurückzuführen ist. Bei einem Druckanstieg in der Mühle über 3 bar kann die einwandfreie Funktion der doppelwirkenden Gleitringdichtung, die den Mahlraum gegenüber der Antriebseinheit der Mühle abdichtet, nicht mehr gewährleistet werden. Daher schaltet die Mühle bei Überschreiten eines Innendrucks von 3 bar automatisch ab.

Im folgenden ist zu klären, ob eine zusätzliche elektrostatische Stabilisierung auftretende Reagglomerationserscheinungen verhindern kann und ob ein Einfluß auf das Zerkleinerungsergebnis und auf das rheologische Verhalten der Mahlgutsuspension vorliegt.

Daher wurde bei zwei weiteren Versuchen mit spezifischen Energieeinträgen zwischen 90.000 und $100.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten (spezifischer Energieeintrag von etwa $45.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $70.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) durch die Zugabe von Salpetersäure der pH-Wert der Suspension auf pH 5 eingestellt. In Abb. 6.6 sind die Entwicklungen des pH-Wertes (oben), des ζ -Potentials (Mitte) sowie des Medianwertes der Partikelgrößenverteilung $x_{50,3}$ (unten) dargestellt. Nachdem mit der Zugabe der potentialbestimmenden Ionen begonnen wurde, fiel der Druck in der Mühle abrupt ab, das ζ -Potential der Mahlgutsuspension stieg auf hohe positive Werte um $40\text{-}50 \text{ mV}$ an und die Partikelgröße fiel auf Werte unter 100 nm .

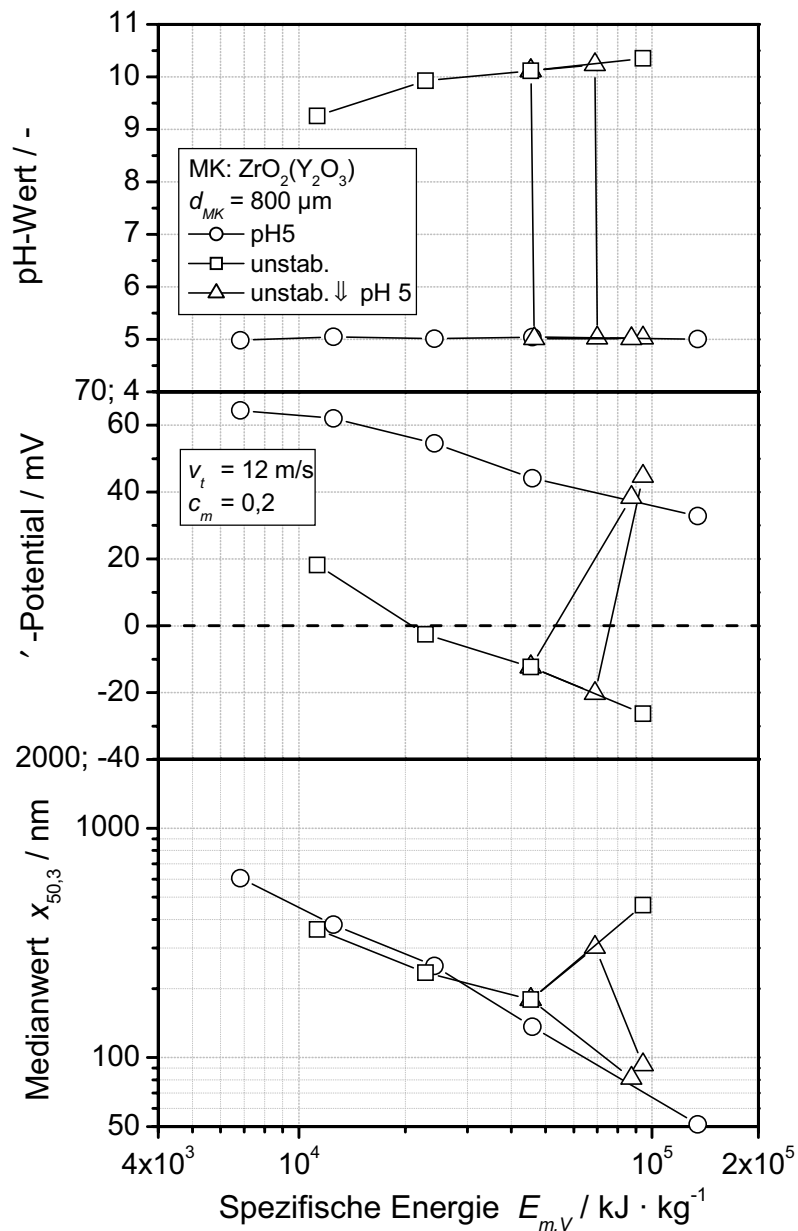


Abb. 6.6: Einfluß der elektrostatischen Stabilisierung auf den Zerkleinerungsfortschritt (ζ -Potentiale und $x_{50,3}$: DT 1200-Messungen)

In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Mahlgutsuspensionen über den gesamten Zeitraum der Zerkleinerung auf einen pH-Wert von 5 eingestellt. Dadurch stellten sich über die gesamte Versuchsdauer hohe positive ζ -Potentiale ein. Weiterhin konnte ein kontinuierlicher Zerkleinerungsfortschritt erzielt werden, der bei identischem spezifischen Energieeintrag zur gleichen Feinheit führte wie im Versuch mit Stabilisierung am Versuchsende. Aus der Sicht der erreichbaren Produktfeinheit scheint es somit unerheblich zu sein, zu welchem Zeitpunkt mit der Stabilisierung begonnen wird.

Somit werden auch bei der Zerkleinerung ohne Stabilisierung Primärpartikeln gleicher Größe erzeugt, welche jedoch aufgrund der Partikel-Partikel-Wechselwirkungen in Form von Agglomeraten in der Mahlgutsuspension vorliegen.

In Abb. 6.7 ist die Schubspannung über der Scherrate für verschiedene Suspensionen aufgetragen, die bei ansonsten gleichen Betriebsparametern nach unterschiedlichen Zerkleinerungszeiten auf ihr rheologisches Verhalten untersucht wurden. Im oberen Bild sind Ergebnisse von Suspensionen dargestellt, die ohne Zugabe von potentialbestimmenden Ionen zerkleinert wurden. Im unteren Bild ist die Schubspannung über der Scherrate für Suspensionen dargestellt, bei denen durch die Zugabe von Salpetersäure der pH-Wert während der Beanspruchung in der Mühle auf pH 5 eingestellt wurde. Durch die Einstellung des pH-Wertes werden nicht nur der Agglomerationszustand, sondern auch die rheologischen Eigenschaften der Mahlgutsuspension verändert. Mit zunehmender Zerkleinerungszeit nimmt die Produktfeinheit zu. Ohne Stabilisierung nimmt bei einem bestimmten Schergefälle die Schubspannung und damit die scheinbare Viskosität ebenfalls zu. Nach einer Zerkleinerungszeit von 8 Stunden zeigt die Produktsuspension ein thixotropes, strukturviskoses Fließverhalten mit ausgeprägter Fließgrenze. Wird der pH-Wert der Suspension auf pH 5 eingestellt, ergeben sich schon im Ausgangszustand um einen Faktor 10 geringere Schubspannungen bei gleichen Scherraten. Zudem hat die Abnahme der Produktfeinheit keinen Einfluß auf das rheologische Verhalten der Produktsuspension in der Mühle.

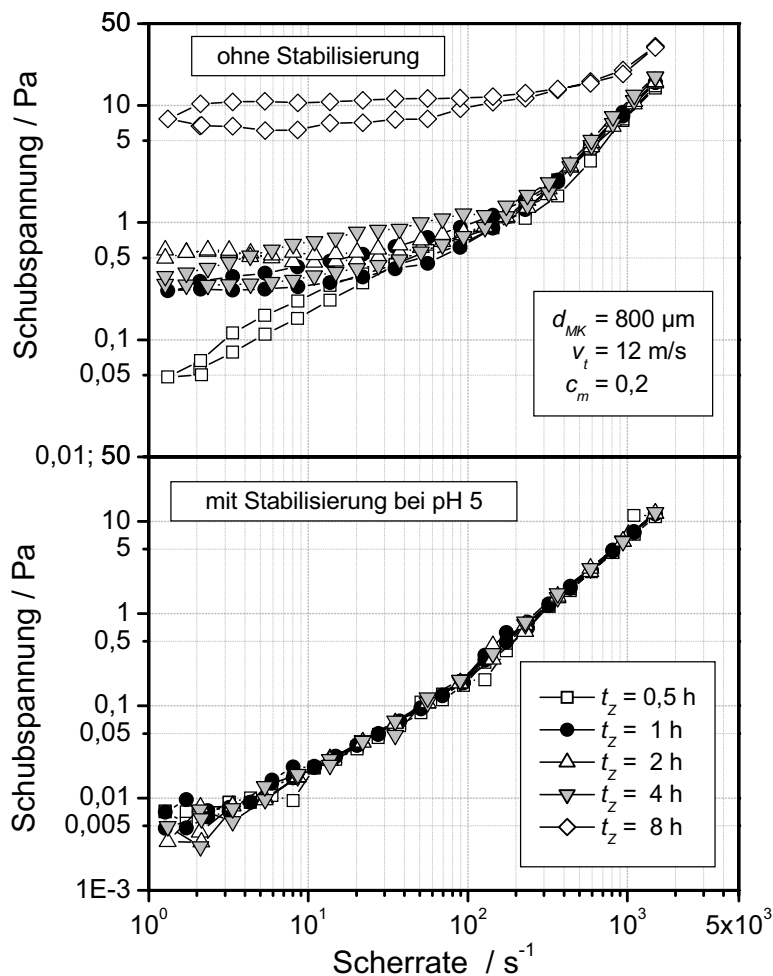


Abb. 6.7: Einfluß der elektrostatischen Stabilisierung auf das rheologische Verhalten der Mahlgutsuspension

6.3.2 Einfluß der elektrostatischen Stabilisierung auf den Mahlkörperverschleiß

In Abb. 6.8 ist der Einfluß der Stabilisierung auf den Mahlkörperverschleiß dargestellt. Der relative Mahlkörperverlust ist über der auf das Mahlraumvolumen bezogenen eingetragenen Energie aufgetragen. Es wurden Mahlkörper aus verschiedenen Materialien, ZrO_2 und Al_2O_3 , aber mit vergleichbarer Mahlkörpergröße bei der Zerkleinerung unterschiedlich stabilisierter Suspensionen eingesetzt.

Der Mahlkörperverschleiß beim Einsatz von Al_2O_3 -Mahlkörpern ist etwa 10 mal höher als bei ZrO_2 -Mahlkörpern. Im Anhang A6 sind die Entwicklung des Verhältnisses aus Mahlkörperverschleiß \dot{m}_{MK} und Mahlgutmasse m_{MG} sowie die Kontamination der Mahlgutsuspension mit Fremdmaterial $m_{Fremd} / (\dot{m}_{MK} + m_{MG})$ über der spezifischen Energie dargestellt. Bei Zerkleinerungsprozessen mit Stabilisierung über die gesamte Versuchsdauer wurde ein höherer Mahlkörperverschleiß festgestellt als bei der Zerkleinerung ohne Stabilisierung. Je später mit der Stabilisierung begonnen wurde, desto geringer war der Mahlkörperverschleiß. Es ist daher bezüglich des Mahlkörperverschleißes sinnvoll, bei der Zerkleinerung so spät wie möglich mit der Stabilisierung zu beginnen.

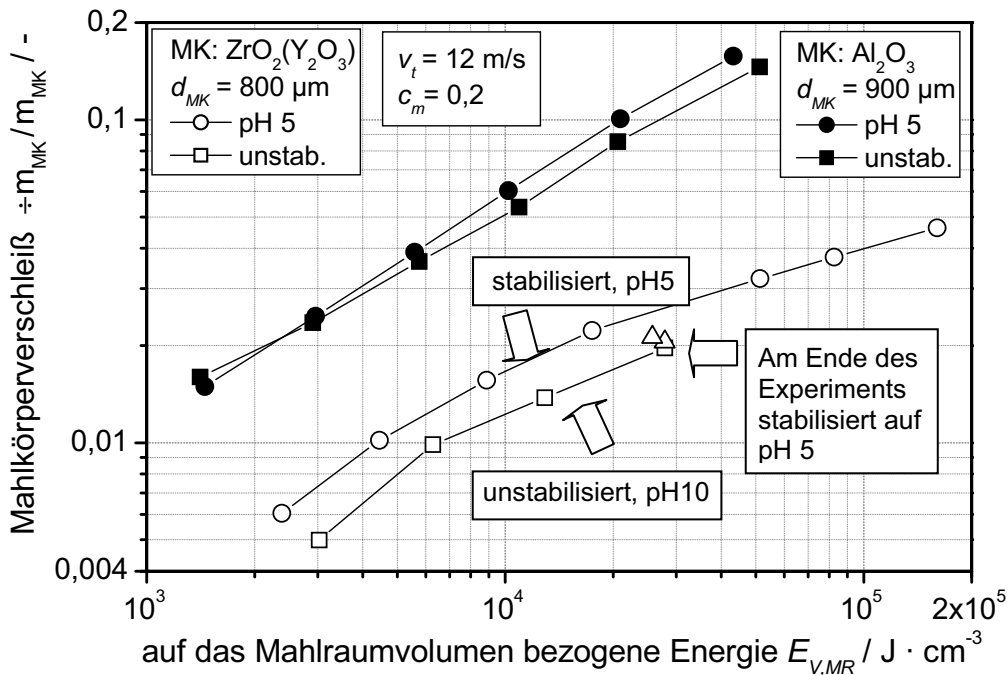


Abb. 6.8: Einfluß der elektrostatischen Stabilisierung auf den Mahlkörperverschleiß

6.4 Variation des pH-Wertes der Mahlgutsuspension

Im weiteren wurde untersucht, wie durch die Stabilisierung bei unterschiedlichen pH-Werten das Zerkleinerungsergebnis und der Mahlkörperverschleiß beeinflusst werden, um abzuschätzen, ob eine Reduzierung der notwendigen Säuremenge möglich ist.

6.4.1 Einfluß des pH-Wertes der Mahlgutsuspension auf den ζ -Potentialverlauf und das Zerkleinerungsergebnis

In Abb. 6.9 sind der pH-Wert, das ζ -Potential und der Medianwert der Partikelgrößenverteilung über der eingetragenen spezifischen Energie dargestellt. Der pH-Wert wurde bei jeder Versuchsreihe auf einen konstanten Wert geregelt.

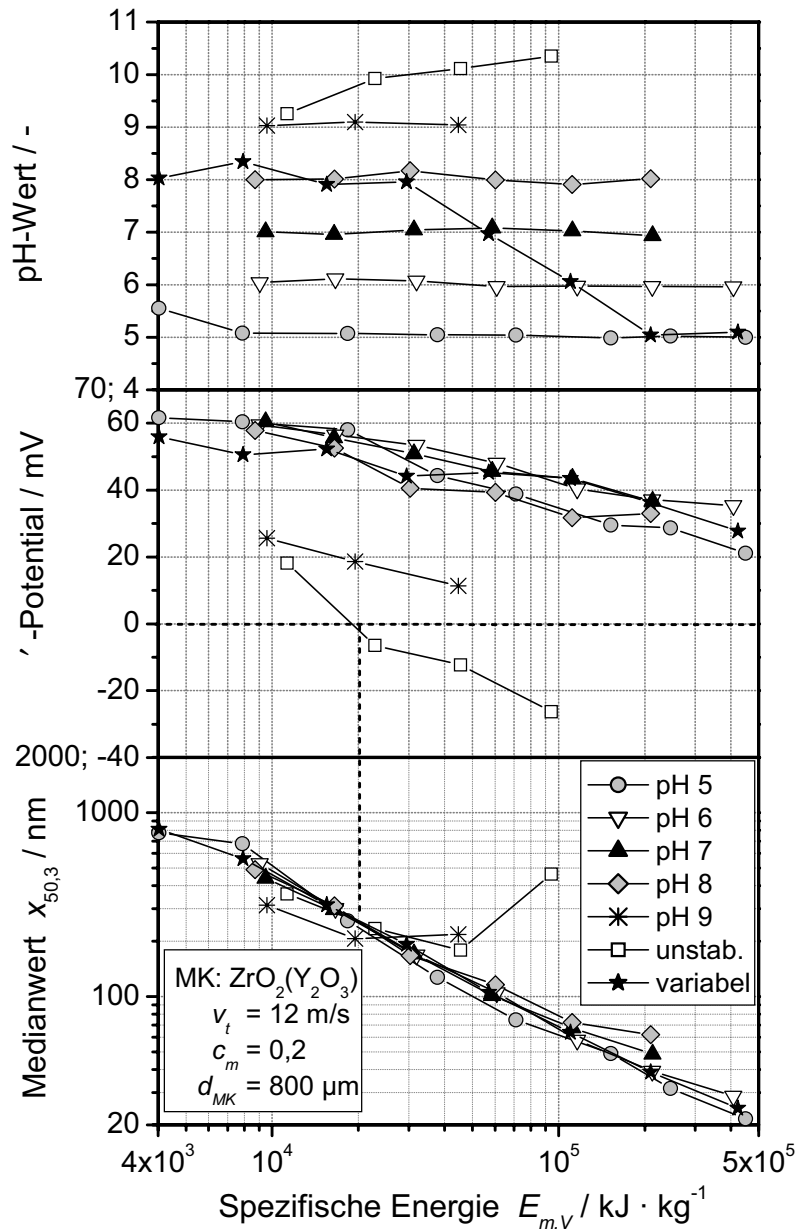


Abb. 6.9: Einfluß des pH-Wertes auf das ζ -Potential und den Zerkleinerungsfortschritt (ζ -Potentiale und $x_{50,3}$: DT 1200-Messungen)

Trotz sehr unterschiedlicher pH-Werte der Produktsuspension wurden nahezu identische Verläufe des ζ -Potentials ermittelt. Ursache dafür ist die für die Regelung niedrigerer konstanter pH-Werte notwendige größere Säuremenge, die dadurch stärker ansteigende Leitfähigkeit und die daraus folgende stärkere Komprimierung der elektrochemischen Doppelschicht.

Es ist zu erkennen, daß abgesehen von der Zerkleinerung ohne Stabilisierung und der Zerkleinerung bei pH 9 der pH-Wert der Produktsuspension bis zu einer spezifischen Energie von ca. $100.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ keinen Einfluß auf das Zerkleinerungsergebnis oder den Agglomerationszustand hat, d. h. um beispielsweise eine Produktpartikelgröße von 80 nm zu erzeugen, reicht eine Stabilisierung bei pH 8 völlig aus. Bei spezifischen Energieeinträgen größer als $100.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ stagniert der gemessene Zerkleinerungsfortschritt bei pH 8 jedoch, während bei kleineren pH-Werten eine weitere Abnahme der Mahlgutpartikelgröße feststellbar ist.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde der pH-Wert zunächst auf pH 8 eingestellt und erst nach einem spezifischen Energieeintrag von $30.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ bis zu einem spezifischen Energieeintrag von $150.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ auf pH 5 heruntergeregelt. Es ergibt sich keine Änderung des ζ -Potentialverlaufs. Jedoch können Reagglomerationserscheinungen im Bereich von spezifischen Energieeinträgen um $500.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ vermieden werden (s. Abb. 6.9, variabel).

Untersuchungen am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der TU München zeigten in Abhängigkeit vom pH-Wert der Mahlgutsuspension ebenfalls ein Stagnieren des Zerkleinerungsfortschritts bei spezifischen Energieeinträgen größer als $100.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Wurde der pH-Wert am Ende des Zerkleinerungsversuchs z. B. von pH 8 auf pH 5 eingestellt, wurden wiederum bei gleichen Energieeinträgen identische Medianwerte der Partikelgrößenverteilung ermittelt [68]. Diese Ergebnisse bestätigen die in Kap. 6.3.1, S. 63, gemachte Aussage, wonach durch den pH-Wert der Mahlgutsuspension lediglich der Agglomerationszustand der Suspension beeinflußt wird und wonach ein Stagnieren des Zerkleinerungsfortschritts auf Reagglomerationserscheinungen zurückzuführen ist.

6.4.2 Einfluß des pH-Wertes der Mahlgutsuspension auf den Mahlkörperverschleiß

Bei der Darstellung des relativen Mahlkörperverschleißes über der auf das Mahlraumvolumen bezogenen eingetragenen Energie (s. Abb. 6.10) stellt man mit zunehmendem pH-Wert bis zu einem pH-Wert von pH 8 bei gleichem Energieeintrag einen geringeren Mahlkörperverschleiß fest. Bei der Zerkleinerung ohne Stabilisierung und bei pH 9 stellt sich gegenüber pH 8 wiederum ein höherer Mahlkörperverschleiß ein. Eine mögliche Erklärung dafür folgt aus Ergebnissen von Viskositätsmessungen der Produktsuspensionen.

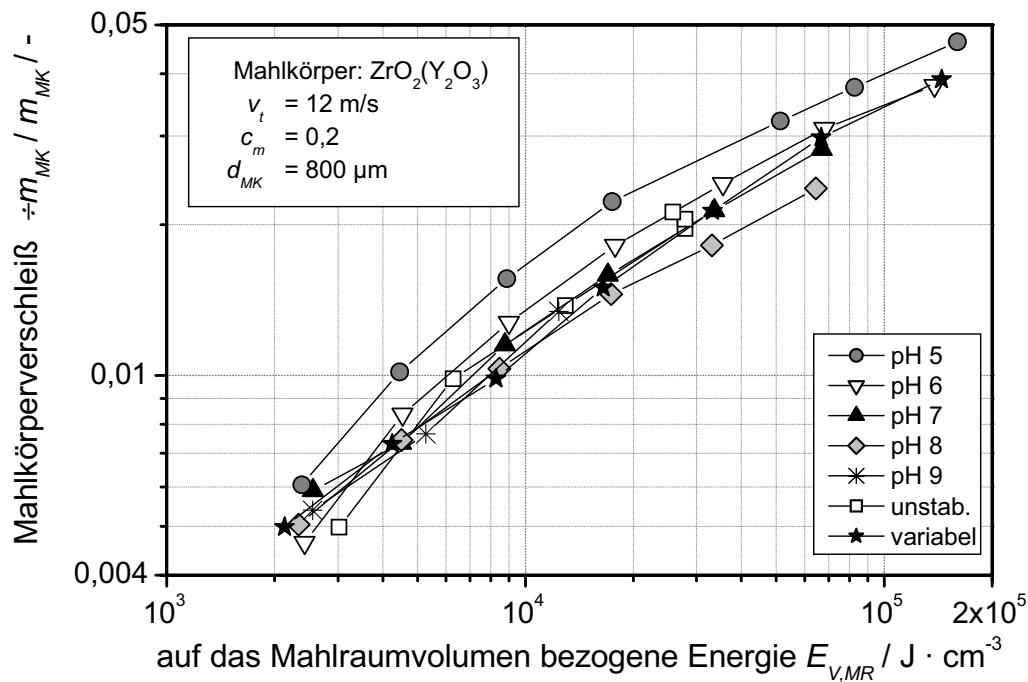


Abb. 6.10: Einfluß des pH-Wertes auf den Mahlkörperverschleiß

In Abb. 6.11 ist die Schubspannung über der Scherrate für verschiedene Suspensionen aufgetragen, die bei ansonsten gleichen Betriebsparametern jeweils 8 Stunden bei unterschiedlichen pH-Werten beansprucht wurden. Mit zunehmendem pH-Wert steigt die Viskosität der Suspension an. Bei einem pH-Wert von 5 liegt die niedrigste und bei einem pH-Wert von 10 die höchste Viskosität vor. Je niedriger die Viskosität der Suspension ist, desto weniger werden die Mahlkörper bei ansonsten gleichen Betriebsparametern abgebremst und desto intensiver stoßen sie zusammen. Bei der niedrigsten Viskosität liegt der größte relative Mahlkörperverschleiß vor. Ähnliche Ergebnisse fand *Reinsch* [69].

Der niedrigste relative Mahlkörperverschleiß liegt jedoch nicht bei der höchsten Viskosität vor. Es existiert bezüglich des Mahlkörperverschleißes eine optimale Viskosität bzw. ein optimaler pH-Wert. Grund hierfür kann eine bei steigender Viskosität entstehende Aufkonzentrierung der Mahlkörper vor der Siebpatrone, auch Mahlkörperverpressung genannt, sein, welche häufig einen erhöhten Mahlkörperverschleiß verursacht [1, 70].

Daher wurde in einer weiteren Versuchsreihe der pH-Wert zunächst auf pH 8 eingestellt und erst nach einem spezifischen Energieeintrag von $30.000 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ bis zu einem spezifischen Energieeintrag von $150.000 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ auf pH 5 heruntergeregelt. Trägt man den relativen Mahlkörperverschleiß dieses Versuchs in Abb. 6.10 (variabel) ein, stellt man fest, daß durch diese Prozeßführung bei identischem Zerkleinerungsergebnis und gleichem Energieaufwand der Mahlkörperverschleiß reduziert werden kann.

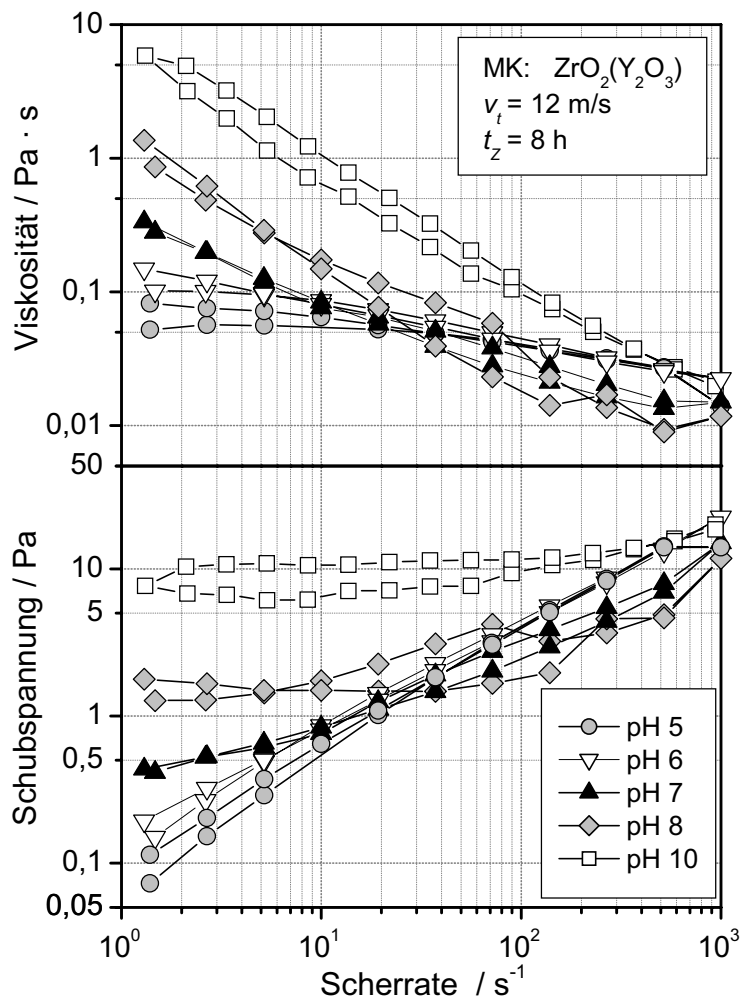


Abb. 6.11: Scheinbare Viskosität und Schubspannung in Abhängigkeit von der Scherrate für Suspensionen, die bei unterschiedlichem pH-Wert bei ansonsten identischen Betriebsparametern 8 Stunden beansprucht wurden

6.4.3 Notwendigkeit der Stabilisierung

Im Partikelgrößenbereich unter $0,5 \mu\text{m}$ ist die Stabilisierung der Produktsuspension erforderlich, um durch die ansteigenden interpartikulären Wechselwirkungen auftretende Reagglomerationserscheinungen zu vermeiden. Weiterhin wird durch die Stabilisierung ein Viskositätsanstieg der Produktsuspension und dadurch bei kontinuierlicher Fahrweise oder bei Kreisfahrweise ein Druckanstieg in der Mühle vermieden.

Für die Analyse der Mahlgutsuspension hinsichtlich des ζ -Potentials und der erreichten Partikelgröße mit dem Ultraschallspektrometer DT 1200 ist die Angabe der Feststoffkonzentration der Suspension erforderlich. Die Feststoffmassenkonzentration wurde extern mittels Verdunstungswaage gemessen. Eine Messung der Feststoffmassenkonzentration ist vor jeder weiteren Analyse mit dem Ultraschallspektrometer erforderlich, da die Feststoffkonzentration mit

fortschreitender Zerkleinerungszeit aufgrund des Mahlkörperverschleißes stetig ansteigt. Zu Versuchsbeginn wurde für alle hier betrachteten Produktsuspensionen eine Feststoffmassenkonzentration $c_m = 0,2$ eingestellt. Nach kurzer Versuchszeit konnten bei Versuchen ohne zusätzliche Stabilisierung im Rührbehälter nur Werte zwischen 0,17 und 0,18 ermittelt werden. Grund hierfür sind vor allem Feststoffablagerungen an Rohrleitungsübergängen (s. Abb. 6.12) und an der Siebpatrone, die für einen erheblichen Aufwand bei der Reinigung der Anlage sorgen und nach längerer Versuchszeit zu einem Verstopfen der Siebpatrone führen können. Bei der Zerkleinerung mit Zusatz potentialbestimmender Ionen konnten keine Ablagerungen in den Rohrleitungen und an der Siebpatrone festgestellt werden. Auch nach Versuchszeiten von mehr als 40 Stunden konnte die Siebpatrone durch kurzes Spülen mit Wasser komplett gereinigt werden.

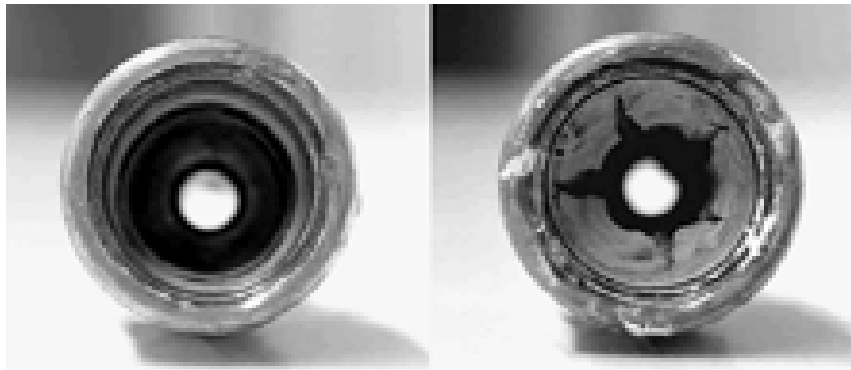


Abb. 6.12: Rohrleitung mit Feststoffablagerungen nach einem Zerkleinerungsversuch mit (links) und ohne (rechts) Stabilisierung

Bezüglich des Mahlkörperverschleißes existiert ein Optimum der Viskosität der Mahlgutsuspension und somit des pH-Wertes. Es konnte gezeigt werden, daß der für die Vermeidung von Agglomerationserscheinungen erforderliche pH-Wert und somit die erforderliche Zugabemenge an Säuren oder Basen von der erreichten Produktfeinheit abhängt (s. Kap. 6.4.1, S. 69). Es ist daher sinnvoll, den pH-Wert der Mahlgutsuspension während des Zerkleinerungsprozesses der jeweiligen Produktfeinheit anzupassen, um so den Mahlkörperverschleiß und die daraus folgende Kontamination des Produktes zu minimieren.

6.5 Einfluß der Feststoffkonzentration

Die bisher diskutierten Ergebnisse resultierten aus Zerkleinerungsversuchen, bei denen zu Versuchsbeginn eine konstante Feststoffmassenkonzentration $c_m = 0,2$ eingestellt wurde. In weiteren Experimenten wurde der Einfluß der Feststoffmassenkonzentration c_m auf das Zerkleinerungsergebnis und den Mahlkörperverschleiß untersucht. Dabei wurden bei einer konstanten Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit von $v_t = 12$ m/s Zerkleinerungsversuche mit Y_2O_3 -

stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern mit Durchmessern von 200 μm und 800 μm bei Feststoffmassenkonzentrationen von $c_m = 0-0,3$ durchgeführt (s. Tab. 6.2). Bei weiterer Steigerung der Feststoffmassenkonzentration war eine Abtrennung der Mahlkörper aus der Mahlgutsuspension ohne eine Verdünnung der Suspension nicht mehr möglich. Daher mußte auf Experimente mit höheren Feststoffkonzentrationen verzichtet werden.

pH-Wert der Mahlgutsuspension	pH / -	5
Mahlkörperdurchmesser	$d_{MK} / \mu m$	800, 200
Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit	$v_t / m/s$	12
Feststoffmassenkonzentration	$c_m / -$	0 (ohne Mahlgut); 0,1; 0,2; 0,3
Zerkleinerungszeit	t_z / min	30, 60, 120, 240, 480, 960, 1920

Tab. 6.2: Übersicht über die variierten Betriebsparameter zur Untersuchung des Einflusses der Feststoffmassenkonzentration

In Abb. 6.13 sind die Entwicklungen des ζ -Potentials (oben) sowie der Medianwerte der Partikelgrößenverteilung $x_{50,3}$ (unten) über der eingetragenen spezifischen Energie $E_{m,v}$ aufgetragen. Bei einer Feststoffmassenkonzentration von $c_m = 0,1$ stellt sich ein höheres ζ -Potential ein als bei Feststoffmassenkonzentrationen von $c_m = 0,2$ und $c_m = 0,3$. Bei der Zerkleinerung mit 800 μm großen Mahlkörpern ist zum Erreichen des gleichen Zerkleinerungsergebnisses bei einer Feststoffmassenkonzentration von $c_m = 0,1$ ein deutlich höherer Energieeintrag notwendig als bei Feststoffmassenkonzentrationen von $c_m = 0,2$ und $c_m = 0,3$. Nach dem Erreichen von Mahlgutpartikelgrößen $x_{50,3} < 50$ nm führt der Anstieg der Viskosität der Mahlgutsuspension bei einer Feststoffmassenkonzentration von $c_m = 0,3$ zu einem ansteigenden Druck in der Mühle. Die Abtrennung der Mahlkörper aus der Suspension ist in diesem Bereich nur noch über eine Verdünnung der Mahlgutsuspension möglich. Deshalb mußte auf Versuche mit höheren Energieeinträgen bei einer Feststoffmassenkonzentration von $c_m = 0,3$ verzichtet werden. Bei der Zerkleinerung mit Mahlkörpern mit einem Durchmesser von 200 μm wurde bei der Zerkleinerung in Kreisfahrweise kein signifikanter Einfluß der Feststoffmassenkonzentration auf das Zerkleinerungsergebnis ermittelt.

In Abb. 6.14 ist der relative Mahlkörperverschleiß über der auf das Mahlraumvolumen bezogenen eingetragenen Energie für Zerkleinerungsversuche mit unterschiedlichen Feststoffmassenkonzentrationen der Mahlgutsuspension dargestellt. Der geringste relative Mahlkörperverschleiß \dot{m}_{MK} / m_{MK} wurde ermittelt,

wenn als Mahlgutsuspension destilliertes Wasser ($c_m = 0$) eingesetzt wurde. Mit steigender Feststoffmassenkonzentration nahm der relative Mahlkörperverschleiß zu.

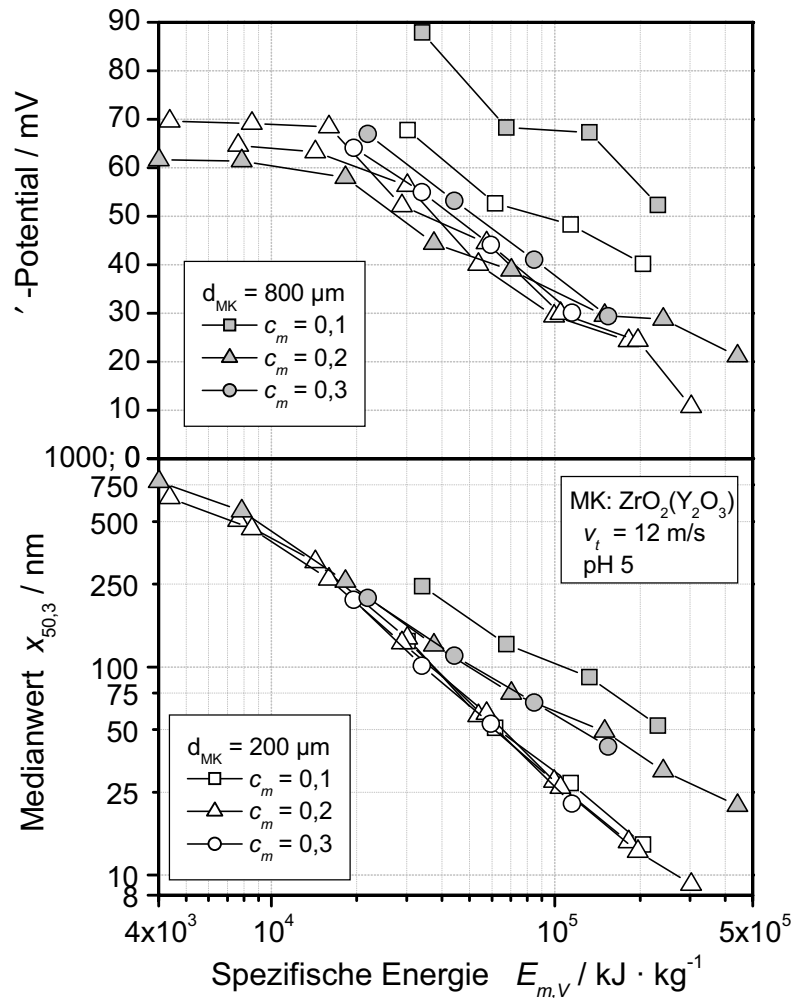


Abb. 6.13: Einfluß der Feststoffmassenkonzentration der Mahlgutsuspension auf das ζ -Potential und das Zerkleinerungsergebnis für die Zerkleinerung mit unterschiedlichen Mahlkörperdurchmessern

Dem entgegen ergibt sich bezogen auf die Masse des Mahlgutes ein geringerer Massenverlust der Mahlkörper \dot{m}_{MK} / m_{MG} (s. Glg. (13), S. 20), je geringer die Feststoffmassenkonzentration ist (s. Abb. 6.15), wobei bei gleicher Feststoffmassenkonzentration und gleichem auf das Mahlraumvolumen bezogenem Energieeintrag mit kleineren Mahlkörpern ein höherer Massenverlust der Mahlkörper \dot{m}_{MK} / m_{MG} ermittelt wurde.

Bei der Zerkleinerung bis in den Nanometer-Bereich entstehen aufgrund der ansteigenden interpartikulären Wechselwirkungen und dem damit verbundenen Viskositätsanstieg Probleme bei der Mahlkörperabtrennung. Daher wurde bei weiteren Untersuchungen die Feststoffmassenkonzentration der Mahlgutsuspension auf $c_m = 0,2$ begrenzt.

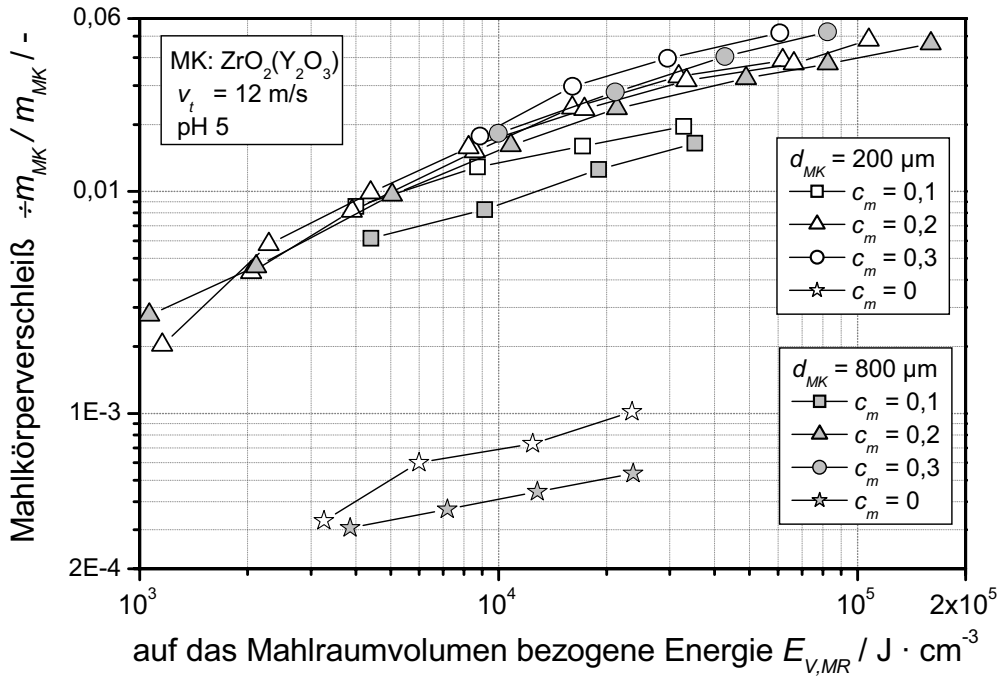


Abb. 6.14: Einfluß der Feststoffmassenkonzentration der Mahlgutsuspension auf den relativen Mahlkörperverschleiß $\frac{\Delta m_{MK}}{m_{MK}}$ aufgetragen über der auf das Mahlraumvolumen bezogenen Energie $E_{V,MR}$

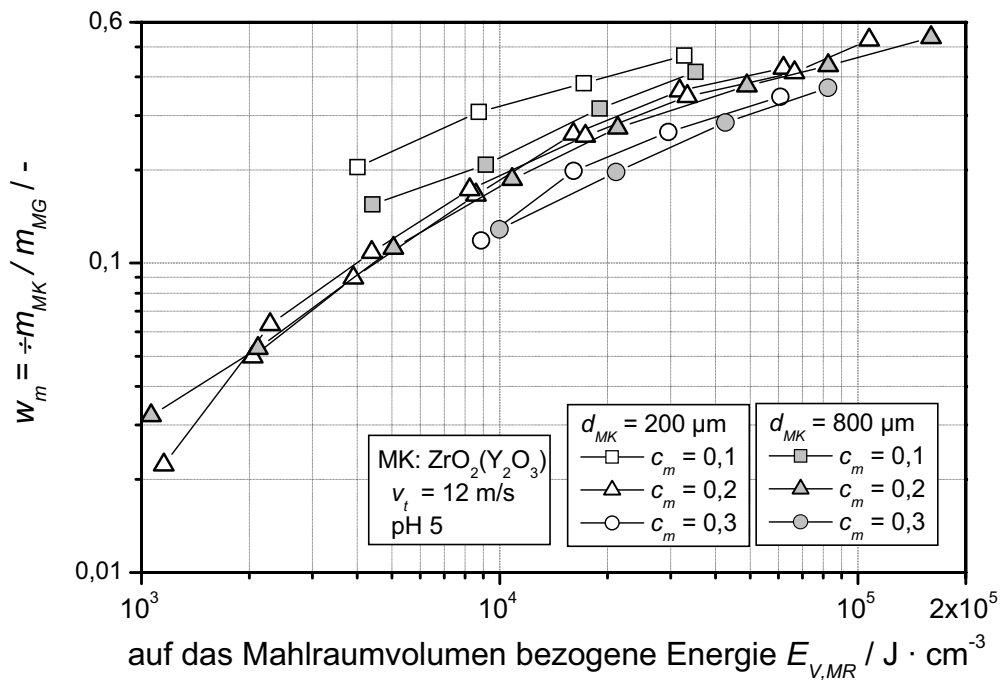


Abb. 6.15: Einfluß der Feststoffmassenkonzentration der Mahlgutsuspension auf den auf die Masse des Mahlgutes bezogenen absoluten Massenverlust der Mahlkörper $\frac{\Delta m_{MK}}{m_{MG}}$ aufgetragen über der auf das Mahlraumvolumen bezogenen Energie $E_{V,MR}$

6.6 Einfluß der Mahlkörpergröße

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß die Mahlkörpergröße einen großen Einfluß auf das Zerkleinerungsergebnis und den Mahlkörperverschleiß hat. Im folgenden soll dieser Einfluß für stabilisierte Zerkleinerungsprozesse im Nanometer-Bereich diskutiert werden. Einen Überblick über das Versuchsprogramm vermittelt Tab. 6.3.

pH-Wert der Mahlgutsuspension	pH / -	5
Mahlkörperdurchmesser	d_{MK} / μm	1300, 1100, 800, 500, 350, 200, 100
Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit	v_t / m/s	12
Feststoffmassenkonzentration	c_m / -	0,1; 0,2
Zerkleinerungszeit	t_z / min	15, 30, 60, 120, 240, 480, 960, 1920

Tab. 6.3: Übersicht über die variierten Betriebsparameter zur Untersuchung des Einflusses der Mahlkörpergröße

6.6.1 Einfluß der Mahlkörpergröße auf den ζ -Potentialverlauf und das Zerkleinerungsergebnis

Für die Untersuchungen, deren Ergebnisse in Abb. 6.16 dargestellt sind, wurden Y_2O_3 -stabilisierte ZrO_2 -Mahlkörper mit Durchmessern zwischen 200 μm und 1300 μm eingesetzt. Die Abbildung zeigt die Entwicklungen des ζ -Potentials (oben) und der Medianwerte der Partikelgrößenverteilung $x_{50,3}$ (unten) über der eingetragenen spezifischen Energie. Die Feststoffmassenkonzentration betrug $c_m = 0,2$, die Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit 12 m/s. Die Mahlgutsuspensionen wurden über die gesamte Versuchsdauer bei einem pH-Wert von 5 stabilisiert. Lediglich bei den zwei Versuchen mit Energieeinträgen $> 300.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ war wegen eines Druckanstiegs in der Mühle gegen Versuchsende eine pH-Wert-Absenkung auf pH 4 notwendig.

Um eine vollständige Abtrennung der Mahlkörper für Mahlkörperdurchmesser von 200 μm zu garantieren, wurde die Spaltweite der Siebpatrone in der Mühle von 100 μm auf 50 μm reduziert. Um weiterhin ein Verstopfen dieser Siebpatrone zu vermeiden, wurde ein feineres Versuchsmaterial als Mahlgut eingesetzt (s. Tab. 4.6, S. 44). Ergebnisse mit dem feineren Versuchsmaterial sind in Abb. 6.16 mit ausgefüllten Symbolen dargestellt. Mit zunehmender spezifischer Energie wurde ein kontinuierlicher Abfall des ζ -Potentials beobachtet, wobei jedoch der Isoelektrische

Punkt nicht erreicht wurde. Es ist zu erkennen, daß bei identischen spezifischen Energieeinträgen mit abnehmenden Mahlkörperdurchmessern ein feineres Produkt erzielt wird.

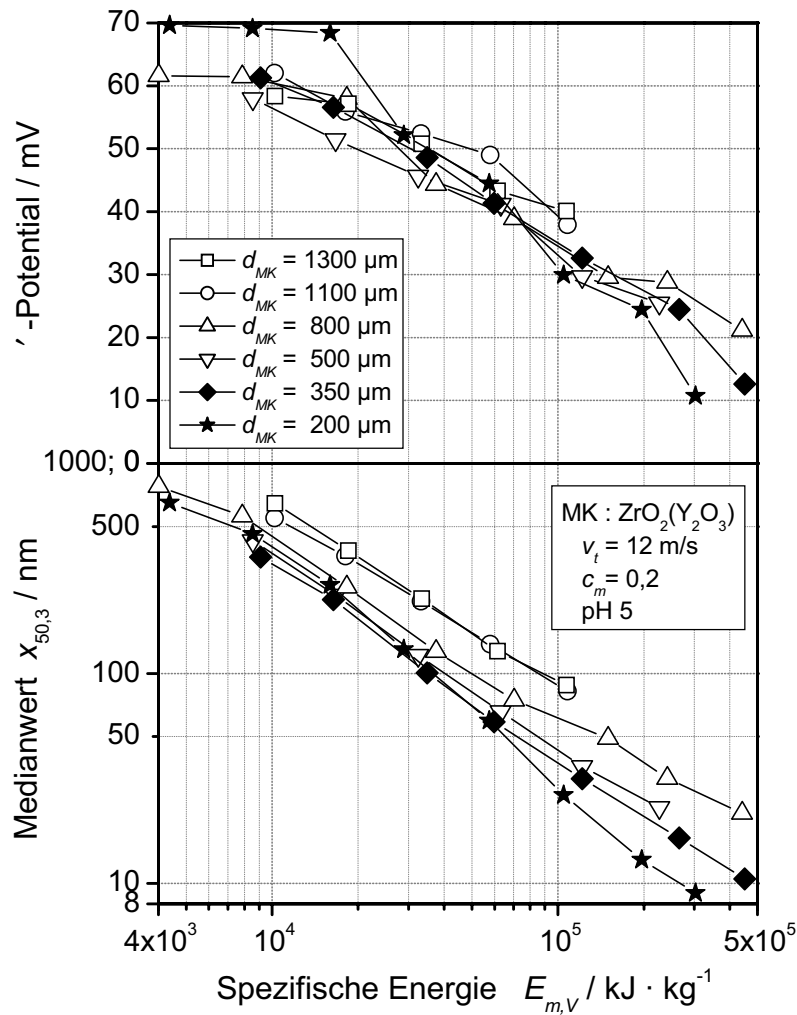


Abb. 6.16: Einfluß der Mahlkörpergröße auf das ζ -Potential der Mahlgutsuspension und den Zerkleinerungsfortschritt in Abhängigkeit vom spezifischen Energieeintrag

In Abb. 6.17 sind zum Vergleich Zerkleinerungsergebnisse über dem spezifischen Energieeintrag für das feine Mahlgut mit einer Ausgangspartikelgröße $x_{50,3}$ von $1,9 \mu\text{m}$ (s. Tab. 4.6) und für das gröbere Mahlgut mit einer Ausgangspartikelgröße $x_{50,3}$ von $33,6 \mu\text{m}$ (s. Tab. 4.4, S. 44) aufgetragen. Ein Vergleich zeigt, daß mit beiden Mahlgütern bei identischen Betriebsparametern vergleichbare Zerkleinerungsergebnisse erzielt werden konnten.

Beim Einsatz noch kleinerer Mahlkörper stellt die Mahlkörperabtrennung ein Problem dar. Daher wurden Versuche mit Mahlkörperdurchmessern von $100 \mu\text{m}$ ausschließlich diskontinuierlich durchgeführt. In Abb. 6.18 ist der Medianwert der Partikelgrößenverteilung über der eingetragenen spezifischen Energie dargestellt. Zum Vergleich sind Ergebnisse aus Versuchen mit verschiedenen

Mahlkörperdurchmessern sowohl für die Kreisfahrweise als auch für die diskontinuierliche Fahrweise dargestellt. Die Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit sowie die Feststoffmassenkonzentration wurden bei diesen Versuchen nicht verändert. Es zeigt sich, daß unabhängig von der Fahrweise mit gleichen Mahlkörpern bei gleicher spezifischer Energie identische Zerkleinerungsergebnisse erreicht werden. Nach spezifischen Energieeinträgen größer als $100.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ werden bei identischem Energieeintrag mit den $100 \text{ }\mu\text{m}$ -Mahlkörpern die feinsten Partikeln erzeugt. Daß im Bereich kleinerer Energieeinträge mit den kleinsten Mahlkörpern das schlechteste Zerkleinerungsergebnis erzielt wird, liegt an den zu geringen Beanspruchungsenergien (s. Kap. 2.1.3, S. 17).

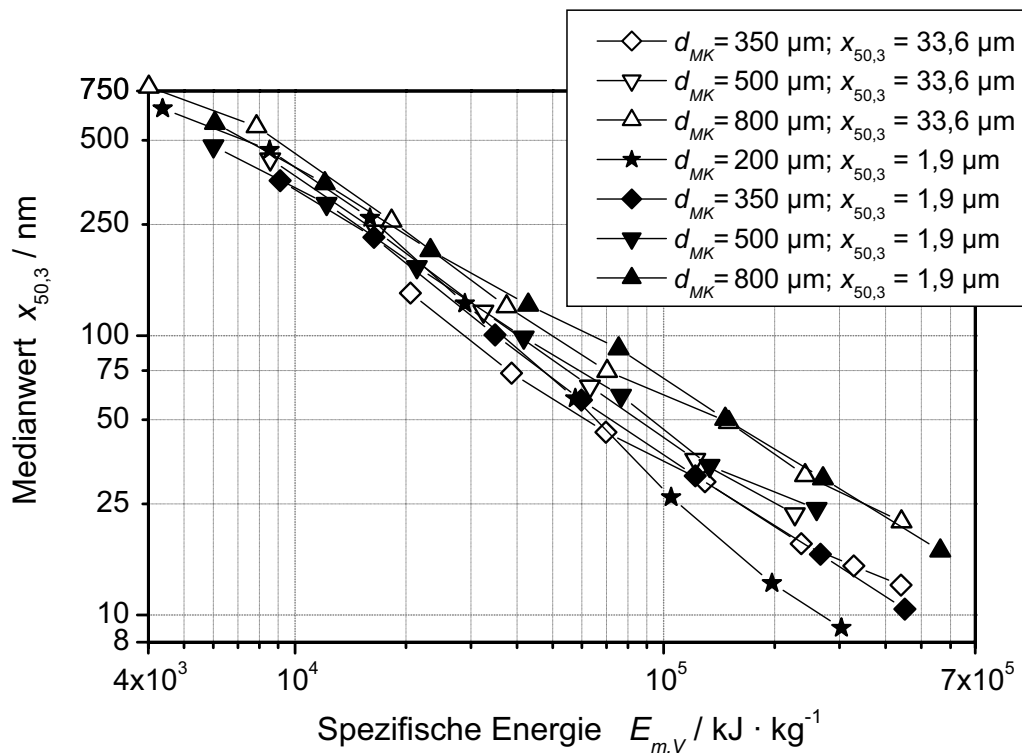


Abb. 6.17: Vergleich der Zerkleinerung von Mahlgutmaterialien ähnlicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Ausgangspartikelgröße bei gleichen Betriebsparametern

Wie bereits diskutiert, steigt mit abnehmender Partikelgröße die Viskosität der Produktsuspension stark an. Um eventuell auftretende Einflüsse einer Probenpräparation auf die Partikelgrößenanalyse auszuschließen, ist bei allen Versuchen auf eine Verdünnung der Produktsuspension zu verzichten. Diese Forderung kann nach Erreichen von Medianwerten unter 20 nm bei der externen Mahlkörperabtrennung nach diskontinuierlichen Zerkleinerungsversuchen kaum erfüllt werden. Daher wurde in weiteren Versuchen die Feststoffmassenkonzentration von $c_m = 0,2$ auf $c_m = 0,1$ reduziert.

In Abb. 6.19 sind die Ergebnisse der Untersuchungen mit beiden Feststoffmassenkonzentrationen für diskontinuierliche Versuchsdurchführung dargestellt. Bei einer

Feststoffmassenkonzentration von $c_m=0,1$ werden aufgrund der geringeren notwendigen Säuremengen zur Einstellung des pH-Wertes höhere ζ -Potentiale gemessen. Mit zunehmendem spezifischen Energieeintrag fällt das ζ -Potential jedoch in ähnlicher Weise ab wie bei einer Feststoffmassenkonzentration von $c_m=0,2$. Es zeigt sich, daß bei diskontinuierlicher Fahrweise bei der geringeren Feststoffmassenkonzentration für das Erreichen der gleichen Produktfeinheit, im Gegensatz zu den in Kap. 6.5, S. 73, vorgestellten Ergebnissen, höhere spezifische Energieeinträge erforderlich sind. Eine mögliche Ursache dafür könnte die unterschiedliche Fahrweise der Versuche sein. Allerdings konnten hier aufgrund des geringeren Viskositätsanstieges auch bei feineren Suspensionen die Mahlkörper noch sicher abgetrennt werden. Bei den so hergestellten Suspensionen wurden nach spezifischen Energieeinträgen von etwa $500.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ Medianwerte um 5 nm gemessen. Dies steht im Widerspruch zu den theoretischen Abschätzung von Schönert (s. Gl. (22), S.27), wonach eine Mahlbarkeitsgrenze für Al_2O_3 bei ca. 50 nm zu erwarten ist.

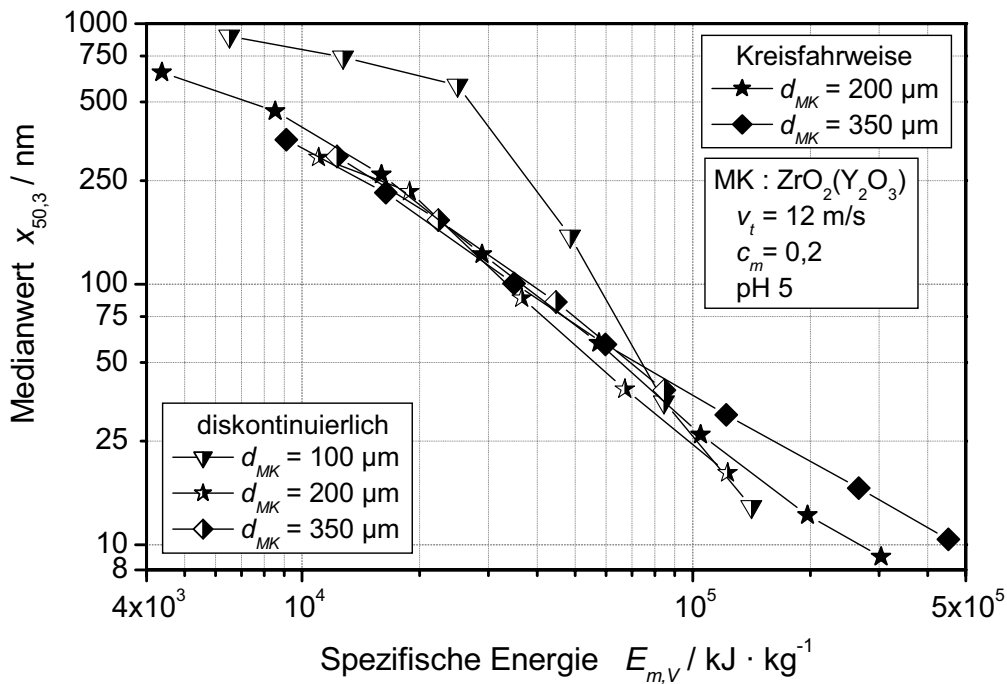


Abb. 6.18: Vergleich von Zerkleinerungsversuchen in diskontinuierlicher Fahrweise und in Kreisfahrweise mit Mahlkörpern unterschiedlicher Größe

Bei einer zusätzlichen Analyse der gleichen Suspensionsproben mit der Röntgen-Scheiben-Zentrifuge BIC-XDC der Firma Brookhaven konnten keine Partikel $>10 \text{ nm}$ detektiert werden. Da somit der Meßbereich der Röntgen-Scheiben-Zentrifuge unterschritten wurde, war die Angabe eines Medianwertes mit diesem Analyseverfahren nicht möglich. Vor der Analyse wurden die Suspensionsproben in der in Kap. 5.4.1 beschriebenen Weise vorbehandelt.

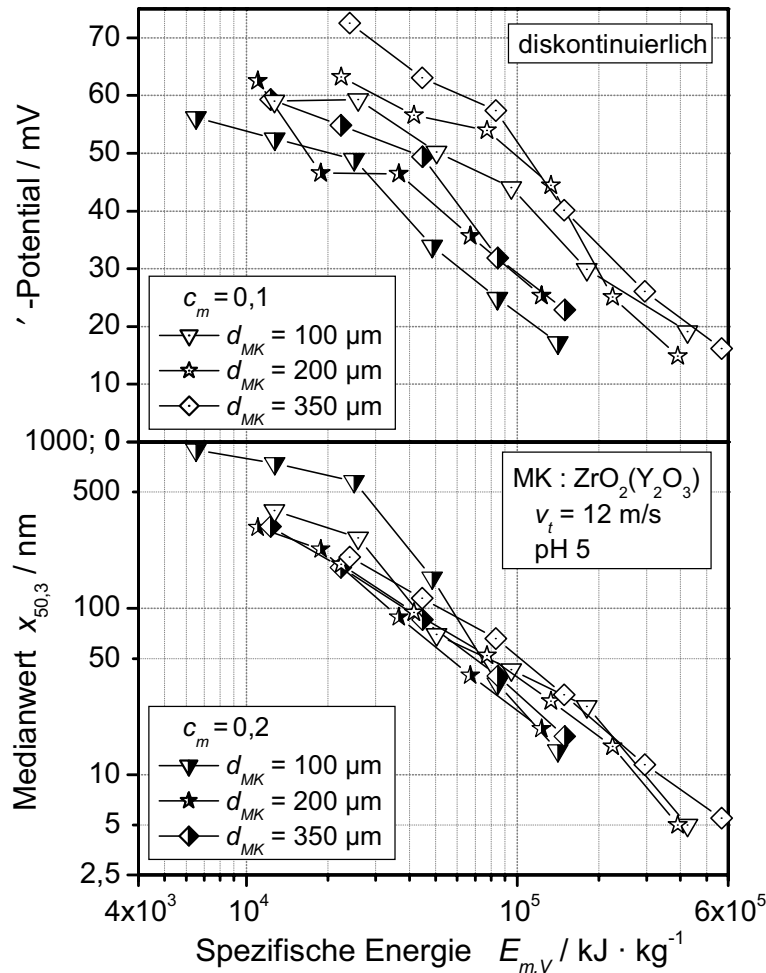


Abb. 6.19: Einfluß der Mahlkörpergröße und der Feststoffmassenkonzentration auf das ζ -Potential der Mahlgutsuspension und den Zerkleinerungsfortschritt bei diskontinuierlicher Zerkleinerung

Am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der TU München wurden weitere Analysen mittels Röntgenstrukturanalyse (XRD) und Dynamischer Differenz Kalorimetrie (DSC) sowie Thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Diese Untersuchungen zeigten, daß während der hochenergetischen Beanspruchung der ζ - Al_2O_3 -Partikeln in der Rührwerkskugelmühle bei pH 8 durch mechanochemische Veränderungen an der Oberfläche der Mahlgutpartikeln Phasentransformationen stattfinden, die zur Bildung verschiedener Hydroxidphasen wie Bayerit und Gibbsit führen [68, 71]. Diese Hydroxidphasen sind in einem pH-Wert-Bereich zwischen pH 5,5 und pH 8 schlecht löslich. Bei pH-Werten der Mahlgutsuspension kleiner als pH 5 oder größer als pH 9 weisen sie dagegen eine sehr hohe Löslichkeit auf, weshalb sie nach der Zerkleinerung bei pH 5 nicht gefunden werden konnten. Dies bedeutet jedoch nicht, daß diese Phasentransformationen in diesem pH-Wert-Bereich nicht stattfinden. Auch hier können diese Hydroxidphasen kurzfristig existieren, gehen jedoch auf Grund ihrer hohen Löslichkeit sofort in Lösung. Die mechanische Beanspruchung der Mahlgutsuspension in der Rührwerkskugelmühle führt somit zu einer Kombination verschiedener Vorgänge. Es finden gleichzeitig Zerkleinerung, Agglomeration,

Desagglomeration, mechanochemische Hydroxidbildung sowie Lösungsvorgänge statt. Dies könnte die Ursache dafür sein, daß durch die Beanspruchung in der Rührwerkskugelmühle Partikelfeinheiten unter 10 nm erreicht werden.

Wie bereits im Kap. 2.1.3, S. 17, diskutiert, wurde bei früheren Untersuchungen mit Kalkstein, Aluminiumoxid und anderen Materialien beobachtet, daß für jeden spezifischen Energieeintrag eine optimale Beanspruchungsenergie der Mahlkörper existiert, bei der das feinste Produkt erhalten werden kann. In Abb. 6.20 ist der Medianwert der Partikelgrößenverteilung für jeweils konstante spezifische Energieeinträge über der Beanspruchungsenergie der Mahlkörper aufgetragen. Hierbei wurde die Beanspruchungsenergie der Mahlkörper ausschließlich über die Variation der Mahlkörpergröße verändert, die zur besseren Orientierung auf der oberen Abszisse der Abbildung aufgetragen ist.

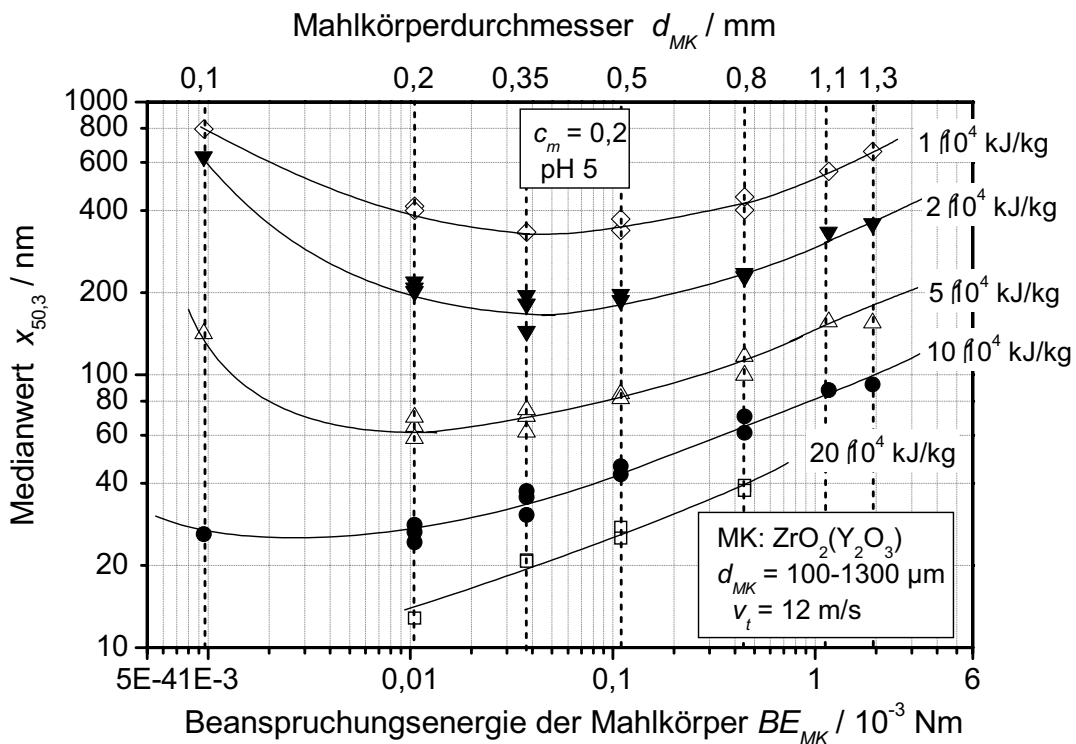


Abb. 6.20: Optimum der Beanspruchungsenergie der Mahlkörper für verschiedene spezifische Energieeinträge bei der Zerkleinerung mit Mahlkörpern unterschiedlicher Größe

Es zeigt sich, daß sich mit zunehmendem spezifischen Energieeintrag und damit abnehmender Partikelgröße das Optimum der Beanspruchungsenergie der Mahlkörper zu kleineren Werten verschiebt und daß dieses Optimum durch die Anpassung der Mahlkörpergröße erreicht werden kann. Während bei einem spezifischen Energieeintrag von $10.000 - 20.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ bei einer konstanten Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit von 12 m/s das beste Zerkleinerungsergebnis mit $350 \mu\text{m}$ großen Mahlkörpern erreicht werden kann, erzielt man bei einem spezifischen Energieeintrag von $50.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ das feinste Produkt mit $200 \mu\text{m}$ großen Mahlkörpern und bei höheren Energieeinträgen mit noch kleineren Mahlkörpern.

6.6.2 Einfluß der Mahlkörpergröße auf den Mahlkörperverschleiß

Im Kap. 2.1.4 wurde bereits der Einfluß der Betriebsparameter Mahlkörpergröße und Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit auf den Mahlkörperverschleiß diskutiert. Dabei wurde festgestellt, daß sich der relative Mahlkörperverschleiß bei der Zerkleinerung von Schmelzkorund mit ZrO_2 -Mahlkörpern durch eine einzige Ausgleichskurve darstellen läßt (s. Abb. 2.8, S. 23), während bei der Zerkleinerung von Schmelzkorund mit Mischoxid-Mahlkörpern ein höherer relativer Mahlkörperverschleiß zu erwarten ist, je höher die Verschleißenergie der Mahlkörper ist (s. Abb. 2.9, S. 24), d. h., je größer die Mahlkörper und die Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit sind. Bei dieser Diskussion wurde der Mahlkörperverschleiß bis zu maximalen auf das Mahlraumvolumen bezogenen Energieeinträgen von $10^4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ betrachtet.

In Abb. 6.21 ist der relative Mahlkörperverschleiß über der auf das Mahlraumvolumen bezogenen eingetragenen Energie für die in Kap. 6.6.1 diskutierten Zerkleinerungsversuche bis zu Energien von größer als $10^5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ dargestellt. Hier wird eine zu den bisherigen Erfahrungen gegensätzliche Tendenz beobachtet. Bei konstanter Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit resultiert bei identischem Energieeintrag ein höherer Mahlkörperverschleiß, je kleiner die Mahlkörper sind. Dabei lassen sich zwei Bereiche unterscheiden. Bei der Zerkleinerung mit Mahlkörpern mit Durchmessern $d_{MK} < 800 \mu\text{m}$ wurde für auf das Mahlraumvolumen bezogene Energieeinträge $> 10^3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei gleichem Energieeintrag ein höherer Mahlkörperverschleiß bestimmt als bei der Zerkleinerung mit Mahlkörpern mit Durchmessern $d_{MK} > 1100 \mu\text{m}$. Innerhalb dieser Bereiche konnte kein signifikanter Einfluß der Mahlkörpergröße auf den Verschleiß festgestellt werden. Eine ausführliche Diskussion dieser Ergebnisse wird im Kap. 6.8, S. 88, vorgenommen. Ein Vergleich der Ergebnisse aus früheren Untersuchungen [6, 7] mit den Ergebnissen dieser Arbeit erfolgt im Kap. 6.9, S. 91.

Wie bereits in Kap. 6.6.1 erläutert, wurde die Spaltweite der Siebpatrone in der Mühle von $100 \mu\text{m}$ auf $50 \mu\text{m}$ reduziert, um eine vollständige Abtrennung kleinerer Mahlkörper zu garantieren. Um ein Verstopfen der Siebpatrone bei diesen Versuchen zu vermeiden, wurde ein feineres Versuchsmaterial als Mahlgut eingesetzt (s. Tab. 4.6, S. 44). Abb. 6.22 zeigt den relativen Mahlkörperverschleiß relativ zur auf das Mahlraumvolumen bezogenen eingetragenen Energie. Dabei wurden jeweils zwei Versuchsreihen mit Mahlgut unterschiedlicher Ausgangspartikelgrößenverteilung durchgeführt. Ergebnisse mit dem feineren Versuchsmaterial sind mit ausgefüllten Symbolen dargestellt. Wie die Abbildung zeigt, konnte kein Einfluß der Partikelgrößenverteilung des Ausgangsmaterials auf den Mahlkörperverschleiß festgestellt werden.

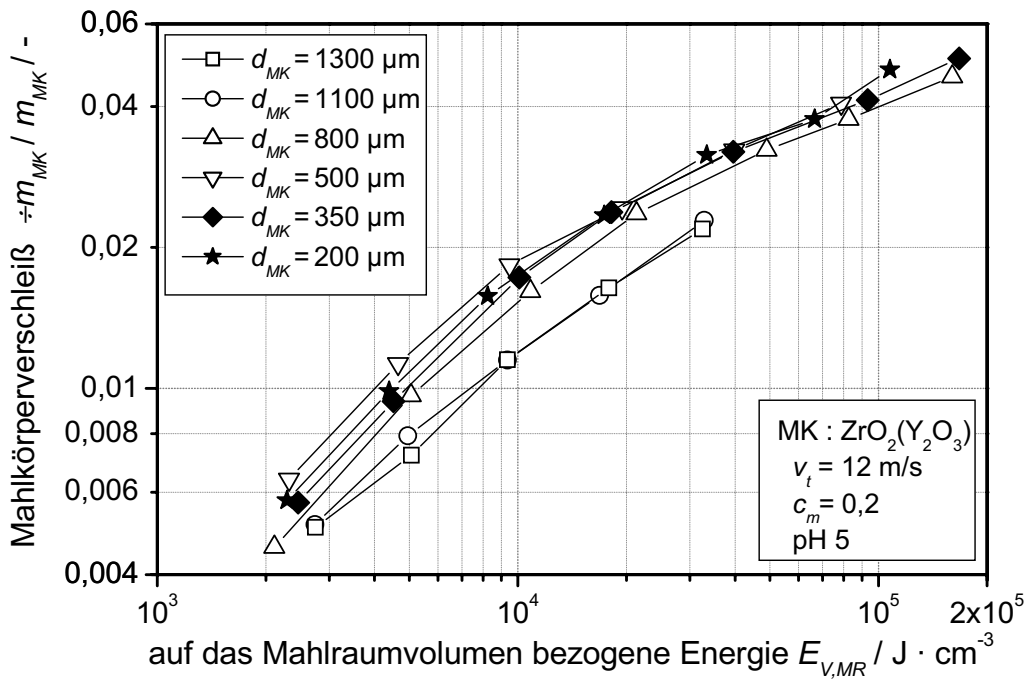


Abb. 6.21: Relativer Mahlkörperverschleiß von Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern unterschiedlicher Größe dargestellt über der auf das Mahlräumvolumen bezogenen Energie

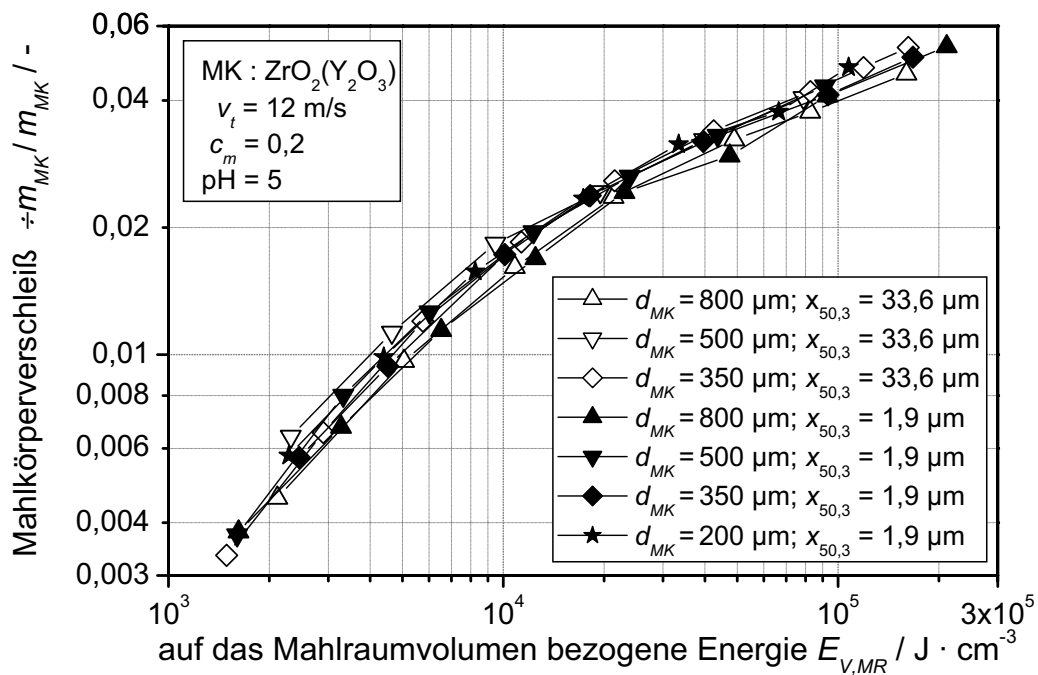


Abb. 6.22: Einfluß der Ausgangspartikelgröße des Mahlgutmaterials auf den relativen Mahlkörperverschleiß

6.7 Einfluß der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit

Die bisher vorgestellten Ergebnisse haben die aus früheren Untersuchungen [4, 5, 6, 7] bekannten Einflüsse der Beanspruchungsenergie der Mahlkörper auf das Zerkleinerungsergebnis für die Zerkleinerung mit Stabilisierung der Mahlgutsuspension im Nanometer-Bereich bestätigt. Im folgenden wurde für ausgewählte Mahlkörperdurchmesser der Einfluß der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit untersucht (s. Tab. 6.4).

pH-Wert der Mahlgutsuspension	pH / -	5
Mahlkörperdurchmesser	d_{MK} / μm	1300, 800, 200
Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit	v_t / m/s	6, 9, 12, 15
Feststoffmassenkonzentration	c_m / -	0,2
Zerkleinerungszeit	t_z / min	30, 60, 120, 240, 480, 960, 1920, 3840

Tab. 6.4: Übersicht über die variierten Betriebsparameter zur Untersuchung des Einflusses der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit

Dabei wurde bei allen Experimenten die Feststoffmassenkonzentration der Mahlgutsuspensionen zu Beginn des Zerkleinerungsversuchs auf $c_m = 0,2$ eingestellt.

6.7.1 Einfluß der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit auf das Zerkleinerungsergebnis

In Abb. 6.23 ist jeweils der Medianwert der Partikelgrößenverteilung $x_{50,3}$ über der eingetragenen spezifischen Energie $E_{m,v}$ für die Zerkleinerung mit unterschiedlichen Rührscheibenumfangsgeschwindigkeiten v_t dargestellt. Dabei wurden bei ansonsten gleichen Betriebsparametern Y_2O_3 -stabilisierte ZrO_2 -Mahlkörper mit Durchmessern von 1300 μm (oben), 800 μm (Mitte) und 200 μm (unten) eingesetzt.

Beim Einsatz von Mahlkörpern mit Durchmessern von 800 μm und 1300 μm konnte mit abnehmender Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit bei identischem spezifischen Energieeintrag eine feinere Produktpartikelgröße erreicht werden. Werden für die Zerkleinerung Mahlkörper mit einem Durchmesser von 200 μm genutzt, werden bis zu einem spezifischen Energieeintrag von ca. 30.000 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ bessere Zerkleinerungsergebnisse erzielt, je höher die Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit ist. Wird der Energieeintrag weiter erhöht, nimmt jedoch die Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit, bei der das feinste Produkt erzielt wird, ab. Ursache hierfür ist wiederum, daß sich mit zunehmendem Energieeintrag und somit

abnehmender Mahlgutfeinheit das Optimum der Beanspruchungsenergie der Mahlkörper BE_{MK} zu kleineren Werten verschiebt.

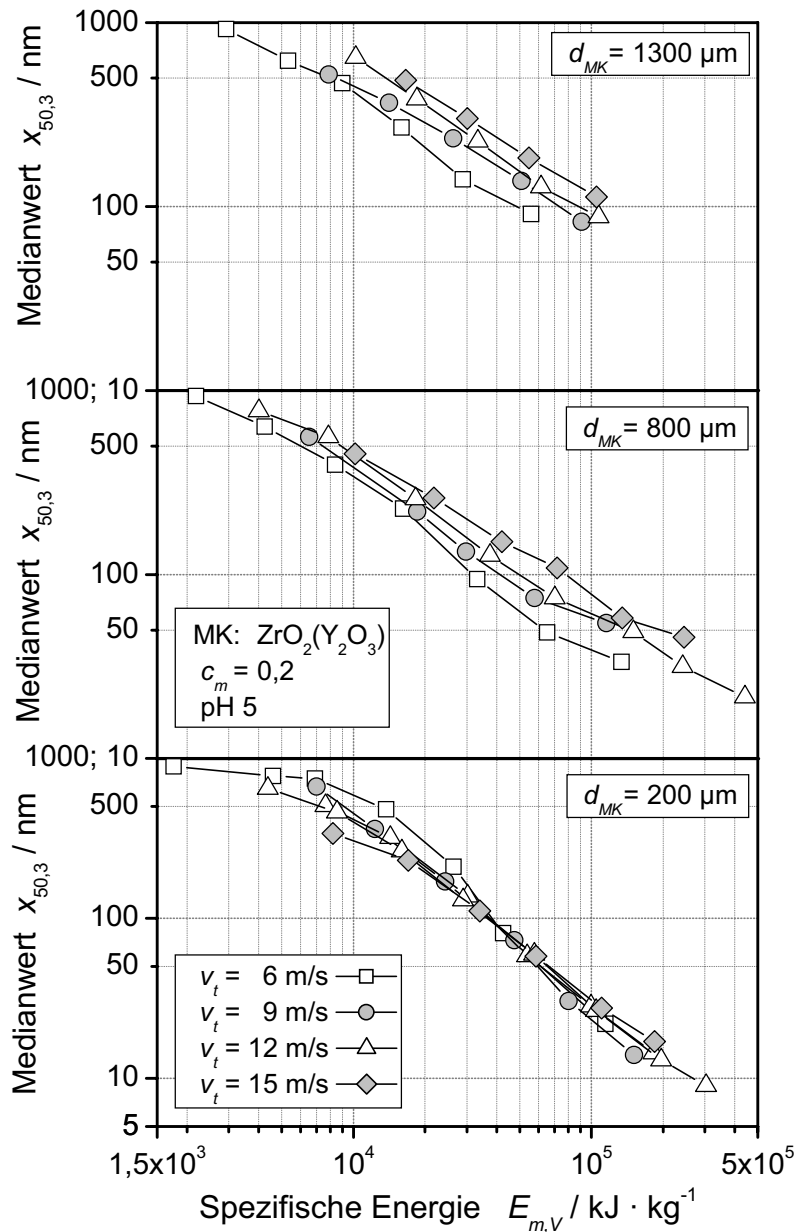


Abb. 6.23: Einfluß der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit v_t auf das Zerkleinerungsergebnis bei der Zerkleinerung mit Mahlkörpern unterschiedlicher Durchmesser

Abb. 6.24 entspricht Abb. 6.20. Bei unveränderten Ausgleichskurven sind in dieser Abbildung zusätzlich die Ergebnisse aus Abb. 6.23 in das Diagramm eingetragen. Auch diese Ergebnisse bestätigen den bereits in Kap. 2.1.1 diskutierten Zusammenhang zwischen der spezifischen Energie, der Beanspruchungszahl und der Beanspruchungsenergie für die Zerkleinerung stabilisierter Mahlgutsuspensionen bis in den Nanometer-Bereich.

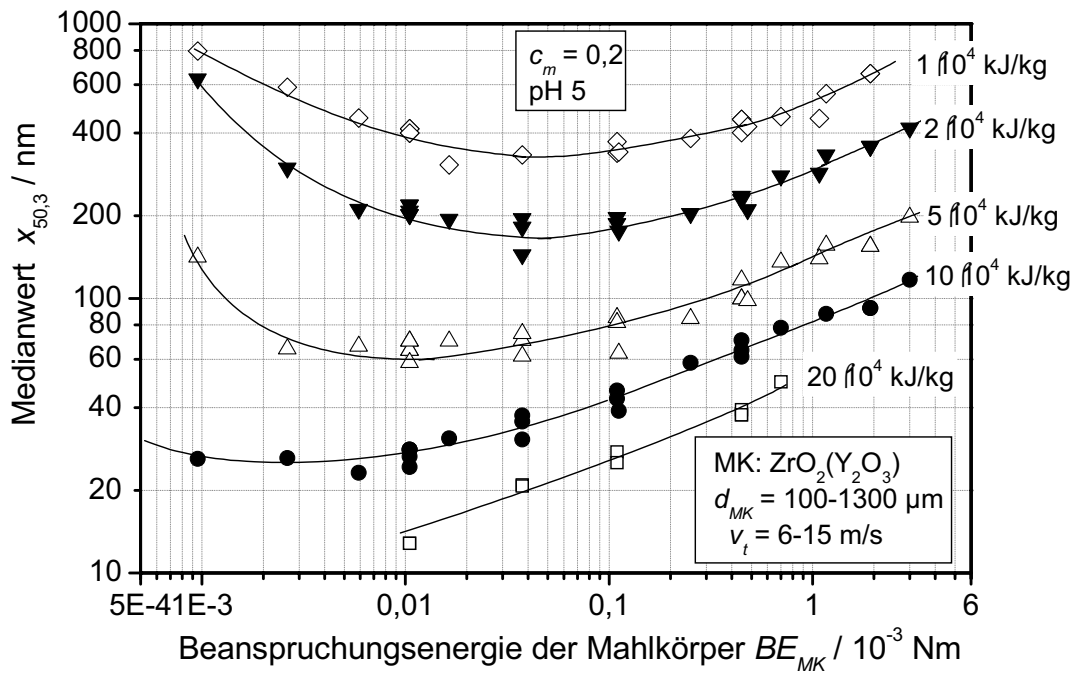


Abb. 6.24: Optimum der Beanspruchungsenergie der Mahlkörper für verschiedene spezifische Energieeinträge bei der Zerkleinerung mit unterschiedlichen Mahlkörpergrößen und unterschiedlichen Rührscheibenumfangsgeschwindigkeiten

Mit zunehmender spezifischer Energie verschieben sich die Minima der Kurven (Optima der Beanspruchungsenergie) zu kleineren Beanspruchungsenergien. Mit zunehmender spezifischer Energie wird das Mahlgut immer feiner. Je kleiner eine Partikel ist, desto kleiner ist auch die zur Zerkleinerung dieser Partikel notwendige Beanspruchungsenergie. Die optimale Beanspruchungsenergie hängt daher immer von der angestrebten Produktfeinheit ab und kann über die Änderung der Mahlkörpergröße und der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit erreicht werden. Die Mahlkörperdichte wurde bei den vorliegenden Untersuchungen nicht variiert, da Mahlkörper mit einer für die Zerkleinerung von Schmelzkorund erforderlichen Verschleißfestigkeit oder mit den für die angestrebten Beanspruchungsenergien der Mahlkörper BE_{MK} erforderlichen Durchmessern kommerziell nicht erhältlich sind.

6.7.2 Einfluß der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit auf den Mahlkörperverschleiß

In Abb. 6.25 ist der relative Mahlkörperverschleiß über der auf das Mahlraumvolumen bezogenen eingetragenen Energie für die in Kap. 6.7.1 diskutierten Zerkleinerungsversuche dargestellt. Auch hier wird bei der Zerkleinerung mit Mahlkörpern mit Durchmessern von $800\ \mu m$ (Mitte) und $1300\ \mu m$ (oben) eine zu den bisherigen Erfahrungen gegensätzliche Tendenz beobachtet. Bei konstanter Mahlkörpergröße resultiert bei identischem Energieeintrag ein höherer Mahlkörperverschleiß, je kleiner die Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit ist. Werden für die

Zerkleinerung jedoch Mahlkörper mit einem Durchmesser von $200\ \mu\text{m}$ (unten) eingesetzt, resultiert bei der kleinsten Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit von $v_t = 6\ \text{m/s}$ der geringste Mahlkörperverschleiß. Eine ausführliche Diskussion dieser Ergebnisse wird im folgenden Kap. 6.8 vorgenommen.

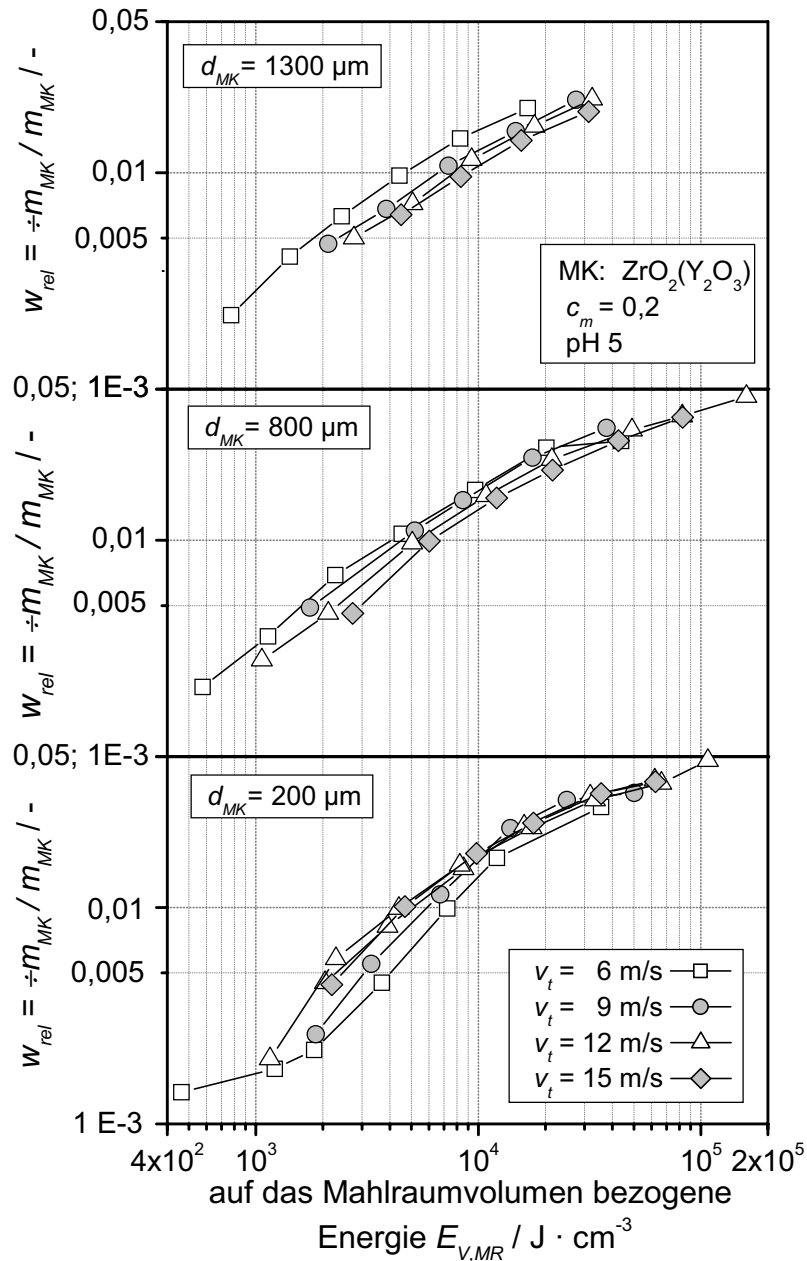


Abb. 6.25: Einfluß der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit auf den relativen Mahlkörperverschleiß bei der Zerkleinerung mit Mahlkörpern unterschiedlicher Durchmesser

6.8 Zusammenhang zwischen Mahlkörperverschleiß, Verschleißenergie der Mahlkörper und Anzahl der Verschleißvorgänge

In diesem Kapitel werden ausschließlich Ergebnisse aus Untersuchungen zum Einfluß der Betriebsparameter Mahlkörpergröße d_{MK} und Rührscheibenumfangs-

geschwindigkeit v_t diskutiert, bei denen Y_2O_3 -stabilisierte ZrO_2 -Mahlkörper eingesetzt wurden (s. Kap. 6.6.2, S. 83, und Kap. 6.7.2, S. 87).

Die Anzahl der Mahlkörperkontakte während des Zerkleinerungsprozesses ist proportional zur Drehzahl des Rührwerks, zur Zerkleinerungszeit und zur Anzahl der Mahlkörper im Mahlraum. Die Anzahl der Mahlkörper im Mahlraum steigt umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Mahlkörperdurchmessers mit abnehmender Mahlkörpergröße an. Gleichzeitig nimmt die Oberfläche der Mahlkörperschüttung mit abnehmender Mahlkörpergröße zu (s. Glg. (28)).

$$A_{MK} \propto \frac{6 \dot{V}_{MR} \tau_{MK} \sqrt{14 \kappa}}{d_{MK}} \quad (28)$$

Eine Reduzierung der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit wird durch die Verringerung der Rührerdrehzahl erreicht und ist somit mit einer Abnahme der Anzahl der Verschleißvorgänge pro Zeiteinheit verbunden. Analog zu der in Glg. (3) bestehenden Proportionalität kann die spezifische Energie E_m als proportional zum Produkt aus der Anzahl der Verschleißvorgänge VZ_M (s. Glg. (18), S. 25) und der pro Verschleißvorgang übertragenen Energie VE_{MK} (s. Glg. (16), S. 23) angesehen werden. Da die Verschleißenergie proportional zum Quadrat der Umfangsgeschwindigkeit abnimmt, muß somit jedoch bei gleichem spezifischen Energieeintrag die absolute Anzahl an Verschleißvorgängen zunehmen. Entsprechendes gilt für den Einfluß des Mahlkörperdurchmessers.

Eine Auftragung des mittleren relativen Mahlkörperverschleißes pro Verschleißvorgang $w_{e,m}$ über der auf das Mahlraumvolumen bezogenen Energie $E_{V,MR}$ für die in Abb. 6.21 und in Abb. 6.25 dargestellten Verschleißkennwerte zeigt, daß der mittlere relative Mahlkörperverschleiß pro Verschleißvorgang $w_{e,m}$ mit zunehmenden Werten von Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit und Mahlkörperdurchmesser und somit mit zunehmender Verschleißenergie der Mahlkörper VE_{MK} ansteigt (s. Abb. 6.26).

Stellt man den relativen Mahlkörperverschleiß über der in Kap. 2.1.4, S. 19, diskutierten Verschleißenergie der Mahlkörper VE_{MK} nach *Stender* [7] für jeweils konstante Werte der auf das Mahlraumvolumen bezogenen eingetragenen Energie $E_{V,MR}$ dar (s. Abb. 6.27), ergibt sich für die Zerkleinerung von Schmelzkorund mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern ein maximaler Mahlkörperverschleiß im Bereich der optimalen Beanspruchungsenergie der Mahlkörper BE_{MK} , also im Bereich der optimalen Energieübertragung und -ausnutzung (s. Abb. 6.24, S. 87).

Die auf das Mahlraumvolumen bezogene Energie $E_{V,MR}$ ist proportional zum Produkt aus der absoluten Anzahl der Verschleißvorgänge VZ und der pro Verschleißvorgang übertragenen Energie VE (s. Glg. (29)).

$$E_{V,MR} \propto VZ \dot{VE} \quad (29)$$

Wird der resultierende Mahlkörperverschleiß dabei nicht durch das Herauslösen ganzer Primärpartikeln aus der Oberfläche der Mahlkörper, sondern durch das Abschleifen kleiner Verschleißpartikeln bestimmt, kann ähnlich wie bei dem von Kwade [5] entwickelten Konzept für die Energieübertragung davon ausgegangen werden, daß sich ein identischer Mahlkörperverschleiß ergibt, wenn zwei der beschriebenen Parameter konstant sind.

Wird jedoch die bei einem Mahlkörperzusammenstoß übertragene Verschleißenergie sehr groß, können die Verschleißvorgänge zum Abplatzen größerer Mahlkörperteile oder sogar zum Bruch von Mahlkörpern führen. Daher steigt der relative Mahlkörperverschleiß im Bereich höherer Verschleißenergien trotz der Abnahme der Anzahl der Verschleißvorgänge wieder an (s. Kap. 6.9, S. 91).

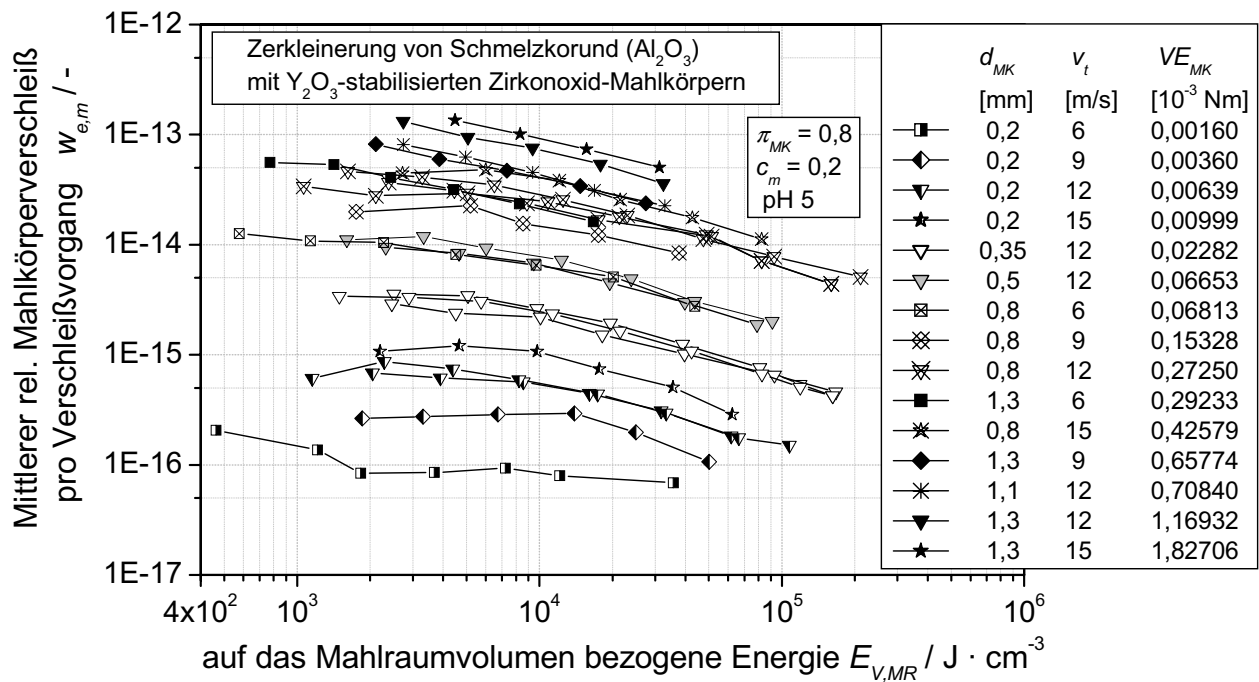


Abb. 6.26: Mittlerer relativer Mahlkörperverschleiß pro Verschleißvorgang für die Zerkleinerung von Al_2O_3 -Suspensionen mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern aufgetragen über der auf das Mahlraumvolumen bezogene Energie

Die REM-Aufnahmen in Abb. 6.28 zeigen, daß die verwendeten Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörper aus sehr feinen Primärpartikeln aufgebaut sind. Dieser Aufbau führt dazu, daß diese Mahlkörper im Vergleich zu Al_2O_3 -Mahlkörpern und Mischoxid-Mahlkörpern auch bei höheren Verschleißenergien einem geringeren Mahlkörperverschleiß unterliegen. Um Aussagen darüber zu treffen, inwieweit dieses Modell auf andere Kombinationen von Mahlgut und Mahlkörpern übertragbar ist, sind weiterführende Untersuchungen notwendig.

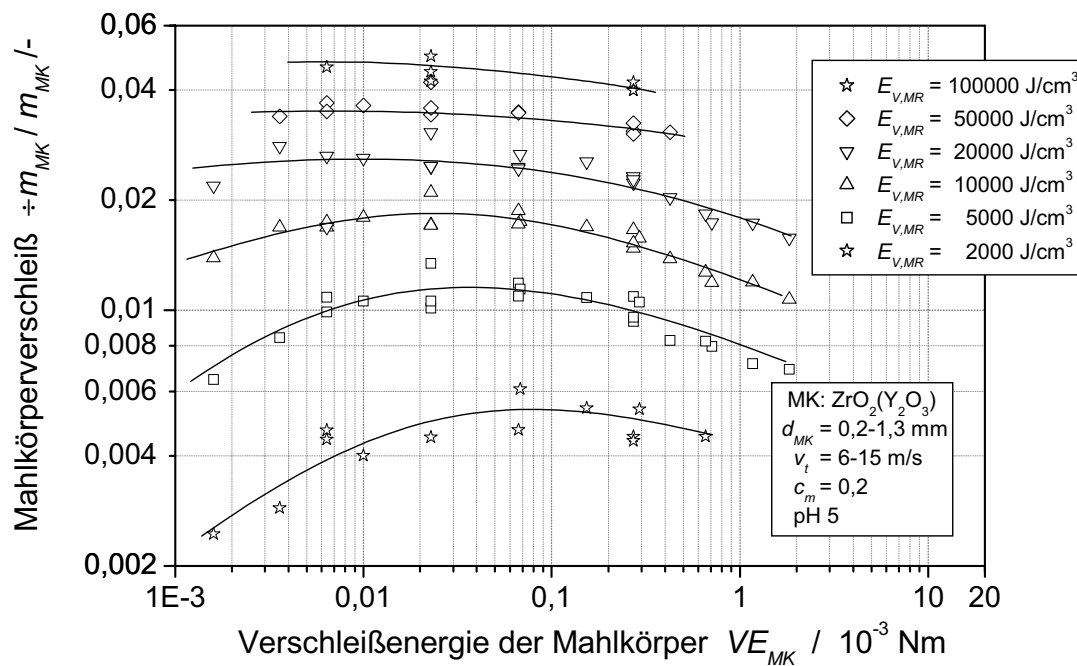


Abb. 6.27: Relativer Mahlkörperverschleiß $\div m_{MK} / m_{MK}$ für konstante Werte der auf das Mahlraumvolumen bezogenen eingetragenen Energie $E_{V,MR}$ über der Verschleißenergie der Mahlkörper VE_{MK}

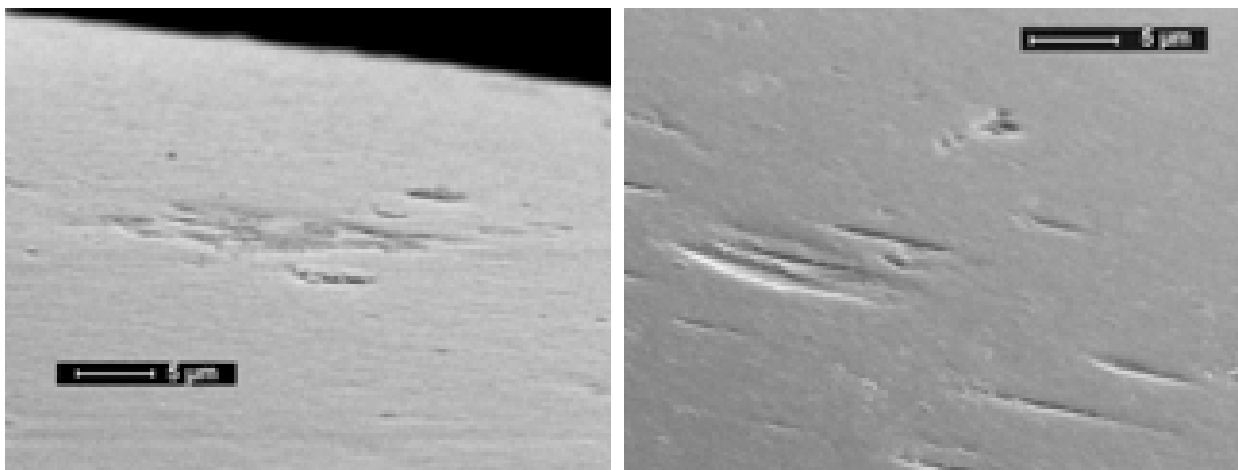


Abb. 6.28: REM-Aufnahmen der Oberflächen von Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern, neu (links), nach mehreren Stunden im Einsatz (rechts)

6.9 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und Vergleich mit Ergebnissen früherer Arbeiten

Generell sind bei der Bearbeitung einer experimentellen Aufgabenstellung zwei Methoden möglich:

- ≠ Untersuchung weniger Einflußparameter mit mehrfacher Wiederholung sämtlicher Einzelversuche zur Ermittlung der statistischen Aussagesicherheit
- ≠ Untersuchungen mit einer umfangreichen Variation der Betriebsparameter zur umfassenden Charakterisierung des Prozesses unter Einschränkung der statistischen Aussagesicherheit

Um eine umfangreiche Variation der untersuchten Betriebsparameter zu erreichen, wurde auf eine mehrfache Wiederholung der Einzelversuche und auf eine statistische Auswertung verzichtet. Jede Versuchsreihe der hier diskutierten Untersuchungen bestand aus mehreren Einzelversuchen mit Zerkleinerungszeiten zwischen 15 min und 64 h bei ansonsten identischen Betriebsparametern. Dabei ergaben sich Kurven mit einem nach den bisherigen Untersuchungen erwarteten Verlauf. In Abb. 6.29 sind die Ergebnisse aus zwei Versuchsreihen mit identischen Betriebsparametern dargestellt. Sowohl der Verlauf des gemessenen ζ -Potentials als auch das Zerkleinerungsergebnis in Abhängigkeit von der eingetragenen spezifischen Energie weisen eine gute Übereinstimmung auf.

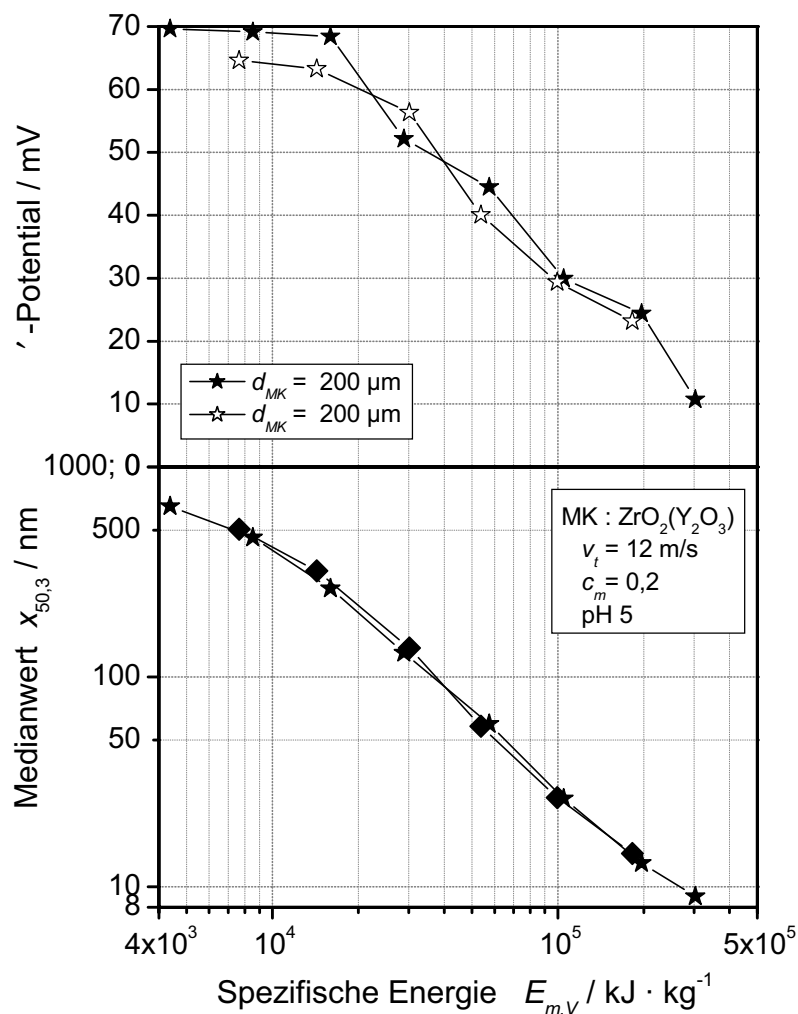


Abb. 6.29: Vergleich zweier Versuchsreihen mit identischen Betriebsparametern

In Abb. 6.30 sind die Ergebnisse aus Abb. 6.24, S. 87, im Vergleich zu Ergebnissen von *Becker* [6] aufgetragen. Hierbei müssen mehrere Aspekte berücksichtigt werden:

Die von *Becker* [6] für die Zerkleinerung des gleichen Versuchsmaterials verwendete Mühle hatte ein kleineres Mahlraumvolumen von $V_{MR} = 0,58 \text{ l}$. Die Versuche wurden in Passagenfahrweise durchgeführt.

Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit diskutierten Versuchen wurden die Mahlgutsuspensionen von *Becker* [6] nicht stabilisiert.

Für die Partikelgrößenanalyse wurde bei den von *Becker* [6] ermittelten Ergebnissen ein Laserbeugungsspektrometer HELOS der Firma Sympatec verwendet.

Weiterhin wurde für die hier durchgeführten Versuche mit Mahlkörpern $< 200 \mu\text{m}$ ein feineres Mahlgut mit einer ähnlichen Zusammensetzung zerkleinert (grau unterlegter Bereich).

Trotz dieser Unterschiede im Versuchsaufbau, in der Versuchsdurchführung und der Analyse der Zerkleinerungsergebnisse ergibt sich eine gute Korrelation der Ergebnisse.

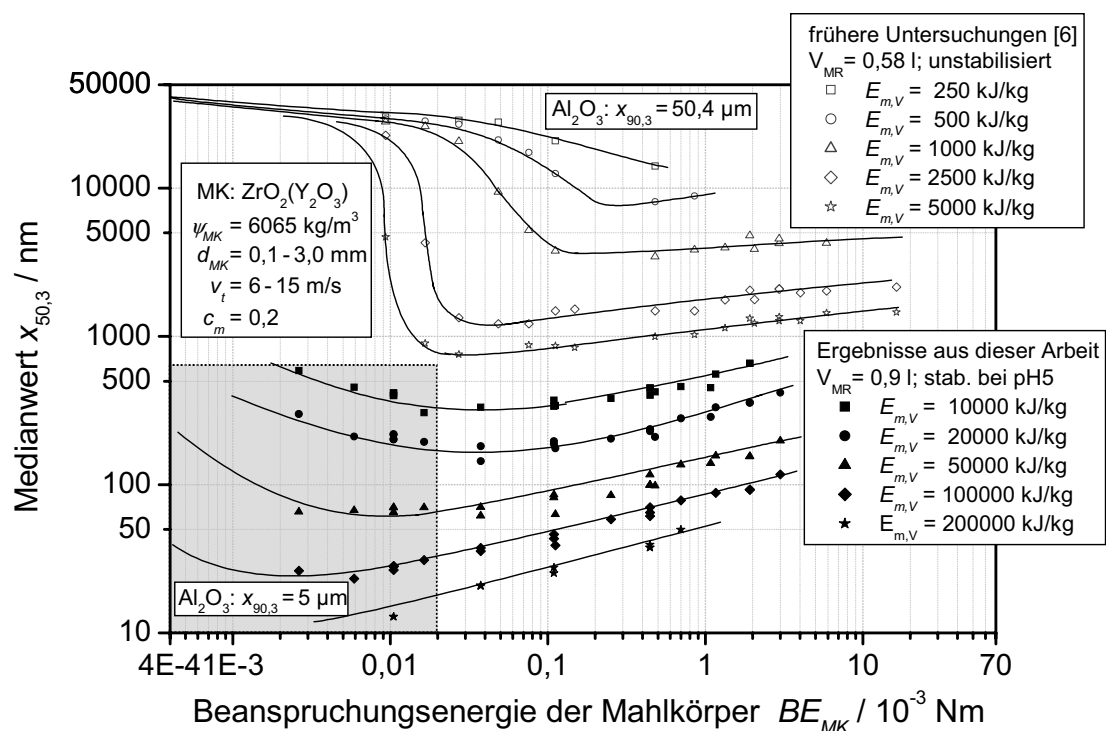


Abb. 6.30: Optima der Beanspruchungsenergie der Mahlkörper für die Zerkleinerung mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern; Vergleich von früheren Ergebnissen [6] ohne Stabilisierung und Partikelgrößenanalyse mittels Laserbeugung (HELOS) mit Ergebnissen dieser Arbeit mit elektrostatischer Stabilisierung und Partikelgrößenanalyse mittels Ultraschallspektroskopie (DT 1200)

Trägt man den relativen Mahlkörperverschleiß aus den in dieser Arbeit diskutierten Untersuchungen zusammen mit den von *Becker* [6] ermittelten Verschleißkennwerten (s. Abb. 2.8, S. 23) für die Zerkleinerung von Al_2O_3 mit unterschiedlichen Mahlkörpern über der auf das Mahlraumvolumen bezogenen Energie auf, können die ermittelten Ergebnisse sowohl für die Zerkleinerung mit Al_2O_3 -Mahlkörpern der Sorte 1 als auch für die Zerkleinerung mit ZrO_2 -Mahlkörpern (s. Tab. 3.1, S. 38) durch jeweils eine Ausgleichskurve beschrieben werden (s. Abb. 6.31). Auch diese

Ergebnisse zeigen eine sehr gute Korrelation. In diesem Maßstab ist jedoch kein systematischer Einfluß der Mahlkörpergröße oder der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit ersichtlich.

Trägt man dagegen die Werte aus Abb. 6.31 für den relativen Mahlkörperverschleiß \dot{m}_{MK}/m_{MK} für die Zerkleinerung von Al_2O_3 mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern für konstante Werte der auf das Mahlraumvolumen bezogenen eingetragenen Energie $E_{V,MR}$ über der Verschleißenergie der Mahlkörper VE_{MK} auf, stellt man zunächst mit zunehmender Verschleißenergie der Mahlkörper ein Ansteigen des Mahlkörperverschleißes fest (s. Abb. 6.32). Dabei verringert sich der Wert für die Verschleißenergie der Mahlkörper VE_{MK} , bei dem das Maximum des Mahlkörperverschleißes erreicht wird, mit zunehmendem Energieeintrag.

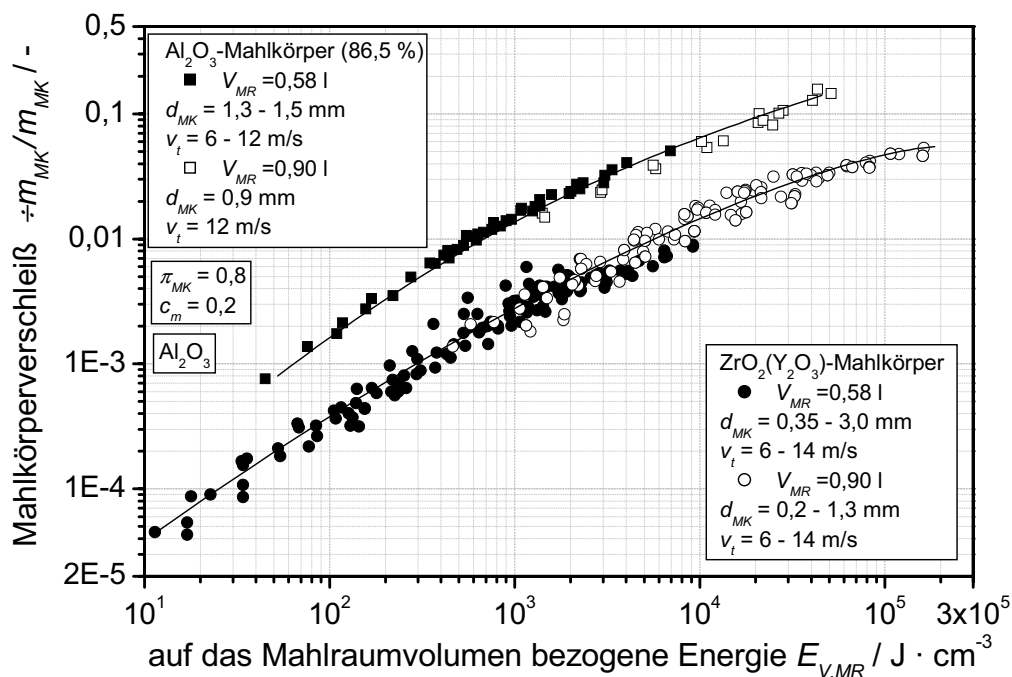


Abb. 6.31: Relativer Mahlkörperverschleiß von Al_2O_3 -Mahlkörper und Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern; Vergleich früherer Ergebnisse [6] mit Ergebnissen aus dieser Arbeit

Bei weiterer Steigerung der Verschleißenergie pro Verschleißvorgang nimmt bei identischem Energieeintrag die absolute Anzahl der Verschleißvorgänge und somit der relative Mahlkörperverschleiß ab. Wird jedoch die bei einem Mahlkörperzusammenstoß übertragene Verschleißenergie sehr groß, können die Verschleißvorgänge zum Abplatzen größerer Mahlkörperteile oder sogar zum Bruch von Mahlkörpern führen. Daher steigt der relative Mahlkörperverschleiß im Bereich höherer Verschleißenergien trotz der Abnahme der Anzahl der Verschleißvorgänge wieder an.

Auch die in Abb. 6.32 dargestellten Ergebnisse für den Mahlkörperverschleiß für eine auf das Mahlraumvolumen bezogene Energie von 2000 J/cm^3 zeigen trotz der bereits

beschriebenen Unterschiede in der Versuchsdurchführung und im Versuchsaufbau eine gute Korrelation zu den Ergebnissen von *Becker* [6] und *Stender* [7]. Aufgrund dieser Übereinstimmungen wird von einer sehr guten Reproduzierbarkeit der hier diskutierten Zerkleinerungs- und Verschleißergebnisse ausgegangen.

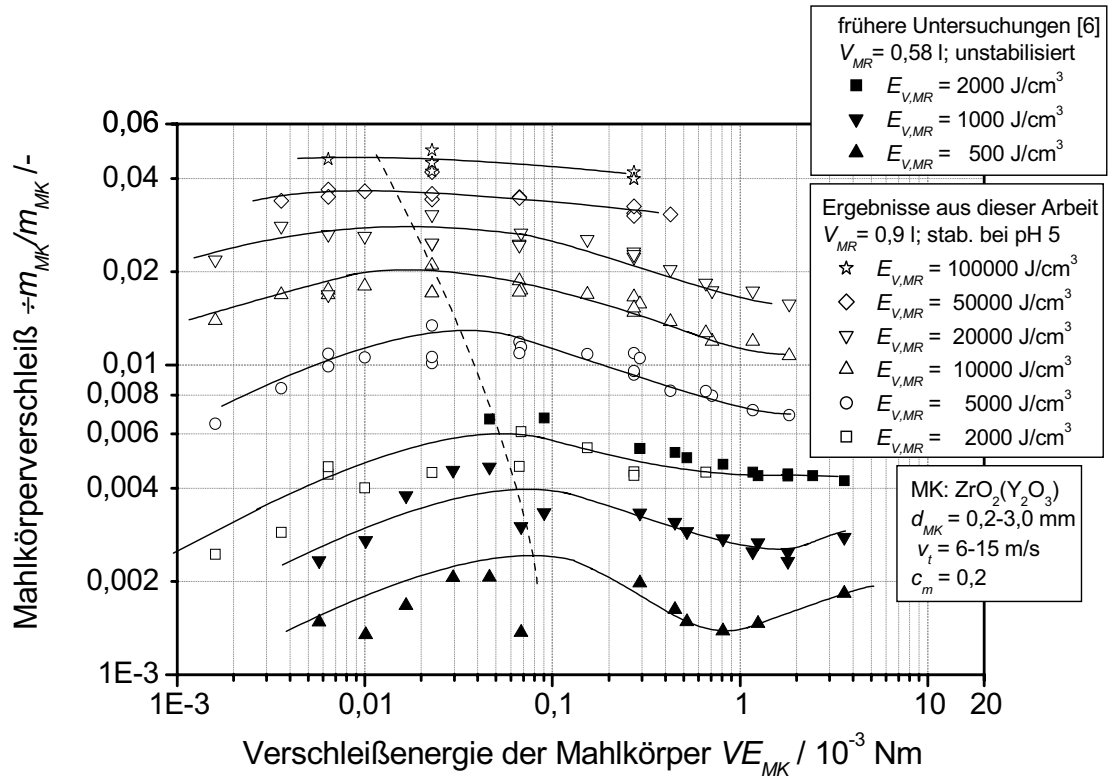


Abb. 6.32: Relativer Mahlkörperverschleiß $\frac{\Delta m_{MK}}{m_{MK}}$ für konstante Werte der auf das Mahlräumvolumen bezogenen eingetragenen Energie $E_{V,MR}$ über der Verschleißenergie der Mahlkörper VE_{MK} , Vergleich früherer Ergebnisse [6] mit Ergebnissen aus dieser Arbeit

7 Zusammenfassung

Durch frühere Untersuchungen konnte der Einfluß verschiedener Betriebsparameter auf das Zerkleinerungsergebnis und den Mahlkörperverschleiß in Rührwerkskugelmühlen bislang bis zu Partikelgrößen von ca. 1 µm durch Beziehungen und Modelle gut beschrieben werden. Bei weiter zunehmender Feinheit des Mahlgutes gewinnen die interpartikulären Wechselwirkungen an Bedeutung. Reagglomerationserscheinungen während des Zerkleinerungsprozesses führen zum Anschein existierender Mahlbarkeitsgrenzen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß sich das prinzipielle Zerkleinerungsverhalten in den Nanometer-Bereich hinein im Vergleich zur Zerkleinerung auf Partikelgrößen bis etwa 1 µm nicht verändert. Die durch frühere Untersuchungen ermittelten Beziehungen und Modelle zur Beschreibung des Zerkleinerungsergebnisses und des Mahlkörperverschleißes sind auch im Nanometer-Bereich gültig und anwendbar.

Als Versuchsmaterial wurde aufgrund seiner geringen Löslichkeit in Wasser und der Möglichkeit, sowohl hohe positive als auch negative Oberflächenladungen anzunehmen, Aluminiumoxid (Al_2O_3) ausgewählt. Im Partikelgrößenbereich unter 0,5 µm ist die Stabilisierung der Produktsuspension erforderlich, um durch die ansteigenden interpartikulären Wechselwirkungen auftretende Reagglomerationserscheinungen zu vermeiden. Weiterhin wird durch die Stabilisierung ein Viskositätsanstieg der Produktsuspension und dadurch bei kontinuierlicher Fahrweise oder bei Kreisfahrweise ein Druckanstieg in der Mühle vermieden. Als Stabilisierungsmechanismus wurde die elektrostatische Stabilisierung ausgewählt, da die schnelle Kinetik dieser Methode ein sicheres Stabilisieren der neu entstandenen Bruchstücke ermöglicht. Die elektrostatische Stabilisierung mineralischer Rohstoffe ist durch pH-Wert-Regulierung einfach umsetzbar. Weiterhin sind alle wichtigen Einflußgrößen wie pH-Wert, Leitwert und ζ -Potential der Mahlgutsuspension meßtechnisch (auch on-line) gut erfaßbar.

Schönert schätzte auf der Basis theoretischer und experimenteller Arbeiten zur Zerkleinerung und zu den Bruchvorgängen in Festkörpern eine Mahlbarkeitsgrenze von 10 – 100 nm für spröde Materialien ab. Auf der Basis dieser Ergebnisse kann für Al_2O_3 eine minimale Bruchstückgröße von ca. 50 nm abgeschätzt werden. Durch die mechanische Beanspruchung in der Rührwerkskugelmühle wurden jedoch Partikeln mit Feinheiten < 10 nm hergestellt, ohne daß eine absolute Mahlbarkeitsgrenze festgestellt werden konnte. Die elektrostatische Stabilisierung hat keinen Einfluß auf das Zerkleinerungsergebnis. Zerkleinerungsversuche mit elektrostatischer Stabilisierung über die gesamte Versuchsdauer und mit Stabilisierung zum Ende des

Zerkleinerungsversuchs führten bei gleichen spezifischen Energieeinträgen zu identischen Zerkleinerungsergebnissen. Aus der Sicht der erreichbaren Produktfeinheit scheint es somit unerheblich zu sein, zu welchem Zeitpunkt der Zerkleinerung mit der Stabilisierung begonnen wird.

Weitere Untersuchungen der erhaltenen Produktsuspensionen zeigten, daß während der hochenergetischen Beanspruchung der Al_2O_3 -Partikeln in der Rührwerkskugelmühle bei pH 8 durch mechanochemische Veränderungen an der Oberfläche der Mahlgutpartikeln Phasentransformationen stattfinden, die zur Bildung verschiedener Hydroxidphasen wie Bayerit und Gibbsit führen. Diese Hydroxidphasen weisen bei pH-Werten der Mahlgutsuspension $< \text{pH } 5$ oder $> \text{pH } 9$ eine sehr hohe Löslichkeit auf, während sie in einem pH-Bereich zwischen pH 5,5 und pH 8 stabil sind. So konnten diese Hydroxidphasen nach der Zerkleinerung bei pH 5 nicht gefunden werden. Es stellt sich daher die Frage, ob die beobachteten Phasentransformationen unabhängig vom pH-Wert stattfinden. Das würde bedeuten, daß die mechanische Beanspruchung nicht nur zu einer Kombination aus Zerkleinerung, Agglomeration und Desagglomeration, sondern auch zu mechanochemischer Hydroxidbildung sowie zu Lösungsvorgängen führt. Dies könnte die Ursache dafür sein, daß durch die mechanische Beanspruchung in der Rührwerkskugelmühle Partikelfeinheiten unter 10 nm erreicht werden. Weitere Untersuchungen mit anderen Mahlgutmaterialien sind erforderlich, um die an der Oberfläche der Produktpartikeln ablaufenden mechanochemischen Veränderungen und ihren Einfluß auf die Partikelfeinheit klären zu können, die durch die mechanische Beanspruchung erreichbar ist.

Während die elektrostatische Stabilisierung keinen Einfluß auf das Zerkleinerungsergebnis hat, beeinflußt der pH-Wert der Mahlgutsuspension deren rheologisches Verhalten sowie den Mahlkörperverschleiß. Mit zunehmender Viskosität der Mahlgutsuspension werden die Mahlkörper bei ansonsten gleichen Betriebsparametern bei ihrer Bewegung durch die Suspension immer mehr abgebremst, so daß sie weniger intensiv zusammenstoßen und sich der Mahlkörperverschleiß verringert. Steigt die Viskosität der Mahlgutsuspension jedoch zu stark an, kann es bei kontinuierlicher Fahrweise oder Kreisfahrweise des Zerkleinerungsprozesses, bedingt durch den axialen Transport der Suspension durch die Mühle, zu einer Aufkonzentrierung der Mahlkörper vor dem Abtrennorgan (Siebpatrone oder Reibspalt) und somit zu einem Anstieg des resultierenden Mahlkörperverschleißes kommen. Bezüglich des Mahlkörperverschleißes existiert daher ein Optimum der Viskosität der Mahlgutsuspension und somit des pH-Wertes. Weiterhin wurde gezeigt, daß der für die Vermeidung von Agglomerationserscheinungen erforderliche pH-Wert und somit die erforderliche Zugabemenge an Säuren oder Basen von der erreichten Produktfeinheit abhängt. Es ist daher sinnvoll,

den pH-Wert der Mahlgutsuspension während des Zerkleinerungsprozesses der jeweiligen Produktfeinheit anzupassen, um so den Mahlkörperverschleiß und die daraus folgende Kontamination des Produktes zu minimieren.

Die maximale Beanspruchungsenergie, welche bei einem Zusammenstoß zweier Mahlkörper auf eine Mahlgutpartikel übertragen werden kann, entspricht der kinetischen Energie der Mahlkörper. Sie ist somit proportional zur Mahlkörperdichte, zur dritten Potenz des Mahlkörperdurchmessers und zum Quadrat der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß für jeden spezifischen Energieeintrag ein Optimum der Beanspruchungsenergie der Mahlkörper existiert, bei dem das feinste Produkt erzielt werden kann. Aufgrund ihrer hohen Verschleißfestigkeit wurden für die Untersuchungen hauptsächlich Y_2O_3 -stabilisierte ZrO_2 -Mahlkörper eingesetzt. Daher konnte die Beanspruchungsenergie der Mahlkörper ausschließlich über die Betriebsparameter Mahlkörpergröße und Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit variiert werden. Es wurden Mahlkörper mit Durchmessern zwischen 1,3 mm und 100 μ m eingesetzt. Die Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit wurde zwischen 6 m/s und 15 m/s variiert. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen eindeutig, daß auch im Nanometer-Bereich Optima der Beanspruchungsenergie existieren, bei denen jeweils bei konstantem spezifischen Energieeintrag die höchste Feinheit erreicht wird. Mit zunehmendem Energieeintrag verschieben sich die Optima wie erwartet zu immer kleineren Beanspruchungsenergien.

Das Verschleißverhalten im Nanometer-Bereich entspricht dagegen nicht den bisherigen Erfahrungen. Die Untersuchungen zum Einfluß der Betriebsparameter Mahlkörpergröße und Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit auf den Mahlkörperverschleiß zeigten, daß bei der Zerkleinerung im Nanometer-Bereich der relative Mahlkörperverschleiß bei gleichem auf das Mahlraumvolumen bezogenen Energieeintrag zunimmt, je kleiner die Mahlkörper sind und je geringer die Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit ist. Dabei nimmt jedoch der relative Mahlkörperverschleiß pro Verschleißvorgang mit steigender Verschleißenergie der Mahlkörper zu.

Analog zum Einfluß der Beanspruchungsenergie auf die Zerkleinerung kann der Mahlkörperverschleiß mit der Verschleißenergie der Mahlkörper korreliert werden. Dabei zeigte sich, daß bei jeweils konstantem auf das Mahlraumvolumen bezogenen Energieeintrag Maxima des Mahlkörperverschleißes in Abhängigkeit von der Verschleißenergie der Mahlkörper existieren. Die Bereiche dieser Maxima im Mahlkörperverschleiß stimmen gut mit den Beanspruchungsenergien der Mahlkörper überein, die jeweils bei identischem Energieeintrag zum feinsten Zerkleinerungsprodukt führen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Stehr, N. Zerkleinerung und Materialtransport in einer
Rührwerkskugelmühle
Dissertation, TU Braunschweig, 1982
- [2] Weit, H. Betriebsverhalten und Maßstabsvergrößerung von
Rührwerkskugelmühlen
Dissertation, TU Braunschweig, 1987
- [3] Thiel, J.-P. Energiebedarf und Durchsatzverhalten der
Kohlensaßzerkleinerung in einer Rührwerkskugelmühle
Dissertation, TU Braunschweig, 1993
- [4] Joost, B. Zerkleinerung von Schmelzkorund und Mahlkörperver-
schleiß in Rührwerkskugelmühlen
Dissertation, TU Braunschweig, 1995
- [5] Kwade, A. Autogenzerkleinerung von Kalkstein in Rührwerksmühlen
Dissertation, TU Braunschweig, 1996
- [6] Becker, M. Zerkleinerung keramischer Rohstoffe und Simulation
der Zerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen
Dissertation, TU Braunschweig, 1999
- [7] Stender, H.-H. Einfluß von Größe und Bauart auf die Zerkleinerung in
Rührwerkskugelmühlen
Dissertation, TU Braunschweig, 2002
- [8] Bunge, F. Mechanischer Zellaufschluß in Rührwerkskugelmühlen
Dissertation, TU Braunschweig, 1992
- [9] Lehne, G. Parameter der mechanischen Desintegration von
Überschußschlämmen
Dissertation, TU Braunschweig, 2001
- [10] Blecher, L. Strömungsvorgänge in Rührwerkskugelmühlen
Dissertation, TU Braunschweig, 1994
- [11] Theuerkauf, J. Numerische und experimentelle Untersuchungen von
Fluid- und Mahlkörperbewegungen in
Rührwerkskugelmühlen
Dissertation, TU Braunschweig, 2000

- [12] Engels, K. Die Dispergierverfahren in der Lack- und Farbindustrie unter besonderer Berücksichtigung der schnelllaufenden Rührwerksmühlen
Teil 1, Farbe und Lack, 71, 1965, 5, S. 375-385
Teil 2, Farbe und Lack, 71, 1965, 6, S. 464-472
- [13] Schwedes, J. Hochschulkurs Zerkleinern und Dispergieren mit
Kwade, A. Rührwerkskugelmühlen
Stender, H.-H. Umdruck zum Hochschulkurs vom Institut für
Mechanische Verfahrenstechnik und Kwade + Schwedes
Zerkleinerungstechnik, Braunschweig, 2002
- [14] Reinsch, E. Zum Energieverbrauch bei der nassen
Bernhardt, C. Feinstzerkleinerung in Rührwerksmühlen
Husemann, K. Aufbereitungstechnik 38, 1997, 3, S.152-160
- [15] The, L. H. Autogene Mahlung von SiC in Rührwerksmühlen ohne
Schubert, H. und mit Mahlhilfsmitteln
Aufbereitungstechnik 33, 1992, 10, Teil 1: S. 541-550,
Teil 2: S. 661-664
- [16] Schwedes, J. Rührwerksmühlen
GVC-Tagung „Feinmahl- und Klassiertechnik“, Köln, 2./3.
Dezember 1993, Preprints, VDI-GVC
- [17] Mankosa, M. J. Effect of media size in stirred ball mill grinding of coal
Adel, G. T. Powder Technology 49, 1986, S. 75-82
Yoon, R. H.
- [18] Stadler, N. Naßmahlung in Rührwerksmühlen
Polke, R. Chem.-Ing.-Tech. 62, 1990, 11, S. 907-915
Schwedes, J.
Vock, F.
- [19] Roelofsen, D. P. Entwicklungen auf dem Gebiet des
Pigmentdispergierens mit Rührwerkskugelmühlen
Farbe + Lack 97, 1991, 3, S. 235-242
- [20] Kwade, A. Physical Model to describe and select Comminution and
Dispersion Processes,
Proceedings of the 3rd European Congress of Chemical
Engineering, Nürnberg, 2001

- [21] Szabo, I. Höhere Technische Mechanik
Springer-Verlag, Berlin, 1977
- [22] Stieß, M. Mechanische Verfahrenstechnik 2
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1994
- [23] Mende, S. Mechanische Erzeugung und Stabilisierung von
Stenger, F. Nanopartikeln in Rührwerkskugelmühlen
Peukert, W. Chem.-Ing.-Tech. 74,2002, 7, S. 994-1000
Schweddes, J.
- [24] Stenger, F. The Role of Particle Interactions on Suspension Rheology-
Peukert, W. Application to Submicron Grinding in Stirred Ball Mills,
Chem. Eng. Technol., 2003, 2, S. 177-183
- [25] Priemer, J. Untersuchungen zur Prallzerkleinerung von Einzelteilchen,
Dissertation, TH Karlsruhe, 1965
- [26] Schubert, H. Zur Energieausnutzung bei Zerkleinerungsprozessen,
Aufbereitungstechnik 34, 1993, 10, S. 495-505
- [27] zum Gahr, K.-H. Microstructure and Wear of Materials
Tribology Series 10, Elsevier Verlag, Amsterdam, 1987
- [28] Mende, G. Verdrängungsströmung und Partikelverdrängung
Bernotat, S. zwischen Mahlkugeln bzw. Mahlkugel und Wand
Schweddes, J. Chem.-Ing.-Techn. 76, 2004, 1/2
- [29] Schönert, K. Size Reduction (Fundamentals), in:
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,
Vol. B2, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, 1988, S. 5.1-5.14
- [30] Fenten, J. F. Möglichkeiten und Grenzen der Herstellung ultrafeiner
Mahlprodukte
Dissertation, RWTH Aachen, 1990
- [31] Pollmanns, G. J. Untersuchungen zur Ultrafeinmahlung von Kalkstein und
hochschmelzenden Oxiden in der Planetenkugelmühle
unter Berücksichtigung der Wirkung des Mahlmediums
und fester Additive
Dissertation, RWTH Aachen, 1996
- [32] Hunter, R. J. Foundations of Colloid Science, Vol I/II
Oxford University Press, Oxford, 1995

- [33] Russel, W. B. Colloidal Dispersions
Saville, D. A. Cambridge University Press, Cambridge, 1989
Schowalter, W. R.
- [34] Lagaly, G. Dispersionen und Emulsionen
Schulz, O. Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1997
Zimehl, R.
- [35] Schubert, H. Aufbereitung fester Stoffe, Band II: Sortierprozesse
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1996
- [36] Lyklema, J. Fundamentals of interface and colloid science
Volume II: Solid-liquid interfaces
Academic Press, New York, 1995
- [37] Kosmulski, M. Attempt to determine pristine points of zero charge of
 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 and HfO_2
Langmuir, Vol. 13, 1997, 23, S. 6315-6320
- [38] Möller, A. Modellierung der Dispergierbarkeit nanokristalliner
 Al_2O_3 - und ZrO_2 -Pulver
Dissertation, TU Darmstadt, 2000
- [39] Dörfler, H.-D. Grenzflächen- und Kolloidchemie
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1994
- [40] Brezesinski, G. Grenzflächen und Kolloide
Mögel, H.-J. Spektrum Akademischer Verlag,
Heidelberg, Berlin, Oxford, 1993
- [41] Hinze, F. Praxisrelevante Zetapotentialmessung mit unterschied-
Ripperger, S. lichen Meßtechniken
Stintz, M. Chem.-Ing.-Tech. 71, 1999, 41, S. 338-347
- [42] Stenger, F. Agglomeration in stirred ball mills
Peukert, W. Proceedings of the 3rd European Congress of Chemical
Engineering, Nürnberg, 2001
- [43] Partikelgrößen- und Zetapotentialmessung mit einem
Gerät, Aufbereitungstechnik 40, 1999, 12, S. 612
- [44] Catalog, Industrial Subsystems
I/O Panels, Modular Signal Conditioners

- [45] Drehmoment-Aufnehmer, Typ IT
Dr. Staiger, Mohilo + Co. GmbH, Komponenten und
Systeme für die Qualitätssicherung, Stand Januar 1990
- [46] Thermocoax, Miniatur-Mantelthermoelemente
Philips Industrial Automation, EWI 9106
- [47] Einbau- und Bedienungsanleitung, Magnetisch -
induktiver Durchflußmesser, Typ: „mag-flux-ndf“ Turbo
Meßtechnik
- [48] Bedienungsanleitung, Leitfähigkeits-Taschenmeßgerät
LF330 SET, LF340 SET, WTW
- [49] Bedienungsanleitung, Labor-pH-Meter, Knick
- [50] Kosmulski, M. Chemical properties of material surfaces
Marcel-Dekker, New York, 2001
- [51] Technisches Merkblatt zum Stoffsystem Edelkorund
ABRAMAX, LONZA-Werke GmbH
- [52] Produkt-Information zum Stoffsystem MARTOXID MZS-1
www.martinswerk.de
- [53] Zetapotential und Partikelgröße: Der Weg zu optimierten
Keramikaufschlämmungen, Partikelwelten, Aktuelle
Fachbeiträge der Quantachrome GmbH, September 2002
- [54] Dukhin, A. S. Acoustic Spectroscopy for Concentrated Polydisperse
Goetz, P. J. Colloids with High Density Contrast.
Langmuir, Vol. 12, 1996, 21, S. 4987-4998
- [55] Riebel, U. Die Grundlagen der Partikelgrößenanalyse mittels
Ultraschallspektrometrie
Dissertation, Universität (TH) Karlsruhe, 1988
- [56] Hinze, F. Charakterisierung von Suspensionen nanoskaliger Partikel
Ripperger, S. mittels Ultraschallspektroskopie und elektroakustischer
Stintz, M. Methoden, Chem.-Ing.-Tech. 72, 2000, 41, S. 322-332
- [57] Khatchikian, P. Ultrasonic Particle Sizing
Riebel, U. Kona, 13, 1995, S. 31-43
Kräuter, U.

- [58] O'Brien, R. W. Cannon, D. W. Rowlands, W. N. Electroacoustic Determination of Particle Size and Zeta Potential, *Journal of Colloid and Interface Science* 173, 1995, S. 406-418
- [59] Dukhin, A. S. Ohshima, H. Shilov, V. N. Goetz, P. J. Electroacoustics for Concentrated Dispersions *Langmuir*, Vol. 15, 1999, 10, S. 3445-3451
- [60] Finsy, R. Particle sizing by quasi-elastic light scattering, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1994, 52, S.79-143
- [61] Berne, B. J. Pecora, R. Dynamic Light Scattering Wiley, New York, 1976
- [62] Chu, B. Laser Light Scattering, Basic principles and practice Academic Press, San Diego, 1991
- [63] SediGraph 5100 Particle Size Analysis System Operator's Manual V 3.07 Micromeritics, USA, März 1994
- [64] Webb, P. A. Orr, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology Micromeritics Inst. Corp., Norcross, USA, 1997
- [65] Stieß, M. Mechanische Verfahrenstechnik 1 Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995
- [66] Leschonski, K. Grundlagen und moderne Verfahren der Partikelmeßtechnik Manuskript zum Hochschulkurs, Clausthal, Oktober 2001
- [67] Bedienungsanleitung Brookhaven Disc Centrifuge System BI-XDC, Holtsville, New York, 1994
- [68] Stenger, F. Mende, S. Schwedes, J. Peukert, W. The influence of suspension properties on the grinding behavior of alumina particles in the sub-micron size range in stirred media mills, *Proceedings of the AIChE Annual Meeting*, San Francisco, 16.-21. November 2003
- [69] Reinsch, E. Der Einfluß von Zusatzstoffen auf die nasse Feinstmahlung in Rührwerksmühlen Freiburger Forschungshefte, A873, 2003

- [70] Kwade, A. Optimierung der Produkteigenschaften bei der Naßzerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen
Mende, S. Symposium Produktgestaltung in der Partikeltechnologie, Pfinzthal, 2002
- [71] Stenger, F. Mechanochemical changes of nanosized ζ -Al₂O₃ during wet dispersing in stirred media mills
Götzing, M. Part. Part. Syst. Charact., eingereicht
Jakob, P.
Peukert, W.

Anhang

A1	Das zerkleinerungsaktive Volumen.....	1-2
A2	Spezifische Energie und Mahlkörperfüllgrad.....	2-3
A3	Einsatz von ZrO ₂ -Mahlkörpern unterschiedlicher Zusammensetzung	3-5
A4	Stabilität der Produktsuspension bei der Lagerung	4-9
A5	Konzentrationsmaße und Umrechnungen	5-13
A6	Entwicklung des Verhältnisses von absolutem Mahlkörperverschleiß und Mahlgutmasse und Kontamination der Mahlgutsuspension.....	6-14

A1 Das zerkleinerungsaktive Volumen

Für das zerkleinerungsaktive Volumen zwischen zwei Mahlkörpern kann nach [19] der folgende Zusammenhang hergeleitet werden:

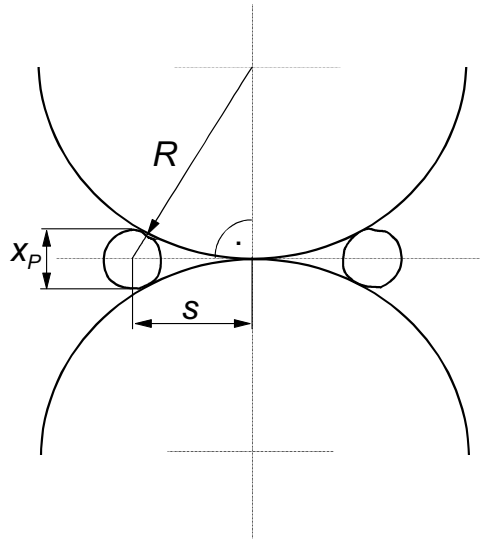


Abb. A 1: Zerkleinerungsaktives Volumen zwischen zwei Mahlkörpern

$$\text{[Diagramm]} = \text{[Diagramm]} - \text{[Diagramm]}$$

$$s = \sqrt{\left(R - 2 \frac{x_P}{2} \right)^2 + 4 R^2}$$

$$\text{[Diagramm]} = \frac{\phi}{4} \sqrt{2 s \theta} \hat{x}_P$$

$$= \phi \left(R - 2 \frac{x_P}{2} \right) \sqrt{4 R^2} \hat{x}_P$$

$$= \phi \hat{x}_P^2 \left(R - 2 \frac{x_P}{2} \right)$$

$$\text{[Diagramm]} = \frac{\phi \hat{x}_P^2}{6} \left(R - 2 \frac{x_P}{2} \right)$$

$$\text{[Diagramm]} = \phi \hat{x}_P^2 \left(R - 2 \frac{x_P}{2} \right) \frac{\phi \hat{x}_P^3}{4} \left(R - 2 \frac{x_P}{2} \right) \frac{\phi \hat{x}_P^3}{12}$$

$$= \frac{\phi \hat{x}_P^2}{2} \left(R - 2 \frac{x_P}{2} \right) \frac{\phi \hat{x}_P^3}{4} \left(R - 2 \frac{x_P}{2} \right) \frac{\phi \hat{x}_P^3}{12} = \frac{\phi \hat{x}_P^2}{4} \left(R - 2 \frac{x_P}{2} \right) \frac{\phi \hat{x}_P^3}{3}$$

$$V_{akt, MK} = \frac{\phi \hat{x}_P^2}{4} \left(R - 2 \frac{x_P}{2} \right) \frac{\phi \hat{x}_P^3}{3} \quad (10)$$

A2 Spezifische Energie und Mahlkörperfüllgrad

Al₂O₃-Mahlkörper unterliegen einem wesentlich höheren Verschleiß als z. B. ZrO₂-Mahlkörper. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus Versuchen mit unterschiedlichen Mahlkörpersorten zu gewährleisten, wird bei der Berechnung der spezifischen Energie $E_{m,v}$ nach Becker [6] der Mahlkörperverschleiß $\div m_{MK}$ zusätzlich als Mahlgutmasse berücksichtigt (s. Glg. (24)). Hierbei wird davon ausgegangen, daß der Mahlkörperverschleiß proportional zur eingetragenen Leistung N zunimmt. Die eingewogene Produktmasse m_P wird deshalb um $0,5 \int \div m_{MK}$ erweitert.

$$E_{m,v} \mid \frac{\int_0^t N / \vartheta d\vartheta}{m_{MG} 2 0,5 \int \div m_{MK}} \quad (25)$$

Um zu berücksichtigen, daß während der Zerkleinerung z. B. in Kreisfahrweise der Verschleiß nicht linear zunimmt, wird die Berechnungsvorschrift für die Berechnung der eingetragenen spezifischen Energie für Versuchsreihen mit verschiedenen Zerkleinerungszeiten entsprechend Glg. (25) erweitert. Hierbei wird der gesamte Mahlkörperverschleiß bis zum Zeitpunkt $t_{(n-1)}$ berücksichtigt, während für den Zeitraum von $t_{(n-1)}$ bis t_n wiederum von einer linearen Zunahme des Mahlkörperverschleißes ausgegangen wird.

$$E_{m,v}(t_n) \mid E_{m,v}(t_{n41}) 2 \frac{E(t_n) 4 E(t_{n41})}{m_{MG} 2 \div m_{MK}(t_{n41}) 2 0,5 \int \div m_{MK}(t_n) 4 \div m_{MK}(t_{n41}) \beta}$$

$$E_{m,v}(t_n) \mid E_{m,v}(t_{n41}) 2 \frac{E(t_n) 4 E(t_{n41})}{m_{MG} 2 \div m_{MK}(t_{n41}) 2 0,5 \int \div m_{MK}(t_n) 4 0,5 \int \div m_{MK}(t_{n41})}$$

$$E_{m,v}(t_n) \mid E_{m,v}(t_{n41}) 2 \frac{E(t_n) 4 E(t_{n41})}{m_{MG} 2 0,5 \int \div m_{MK}(t_{n41}) 2 0,5 \int \div m_{MK}(t_n)}$$

$$E_{m,v}(t_n) \mid E_{m,v}(t_{n41}) 2 \frac{E(t_n) 4 E(t_{n41})}{m_{MG} 2 0,5 \int \div m_{MK}(t_{n41}) 2 \div m_{MK}(t_n) \beta} \quad (26)$$

Analog dazu gilt für die Änderung des Mahlkörperfüllgrades:

$$\begin{aligned}
\pi_{MK} / t_n 0 | & \frac{m_{MK} 4 \div m_{MK}(t_{n41}) 4 0,5 \{ \div m_{MK}(t_n) 4 \div m_{MK}(t_{n41}) \}}{\psi_{MK} \hat{V}_{MR} (14 \kappa)} \\
\pi_{MK} / t_n 0 | & \frac{m_{MK} 4 \div m_{MK}(t_{n41}) 4 0,5 \{ \div m_{MK}(t_n) 2 0,5 \{ \div m_{MK}(t_{n41}) \}}{\psi_{MK} \hat{V}_{MR} (14 \kappa)} \\
\pi_{MK} / t_n 0 | & \frac{m_{MK} 4 0,5 \{ \div m_{MK}(t_n) 2 \div m_{MK}(t_{n41}) \} \beta}{\psi_{MK} \hat{V}_{MR} (14 \kappa)} \\
\pi_{MK} / t_n 0 | & \pi_{MK} / t_0 0 \left[14 \frac{0,5 \{ \div m_{MK}(t_n) 2 \div m_{MK}(t_{n41}) \} \beta}{m_{MK}} \right] \quad (27)
\end{aligned}$$

A3 Einsatz von ZrO₂-Mahlkörpern unterschiedlicher Zusammensetzung

In Kapitel 3.1, Tab. 3.1, ist die Zusammensetzung verschiedener ZrO₂-Mahlkörper gleicher Mahlkörpergröße angegeben. Dabei handelt es sich um zwei Y₂O₃-stabilisierte Mahlkörpersorten und um eine Ce-stabilisierte ZrO₂-Mahlkörpersorte. Die Dichte der verschiedenen Mahlkörpersorten unterscheidet sich nur geringfügig.

Im folgenden soll nun anhand von Ergebnissen aus Zerkleinerungsversuchen diskutiert werden, wie sich diese unterschiedliche Zusammensetzung auf das Zerkleinerungsverhalten und den Mahlkörperverschleiß auswirkt. Bei allen in diesem Kapitel diskutierten Experimenten wurden Mahlkörper mit einem Durchmesser von 800 µm eingesetzt. Die Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit betrug bei allen Versuchen 12 m/s. Als Mahlgut wurde das in Kap. 4.1, Tab. 4.2-4.4, beschriebene Schmelzkorund (Al₂O₃) eingesetzt. Die Mahlgutsuspension hatte beim Start aller Zerkleinerungsversuche eine Feststoffmassenkonzentration von $c_m = 0,2$.

In Abb. A 2 sind die Entwicklungen des pH-Wertes (oben) und des ζ-Potentials (Mitte) sowie der gemessenen Medianwerte der Partikelgrößenverteilung $x_{50,3}$ (unten) über der eingetragenen spezifischen Energie $E_{m,v}$ für die Zerkleinerung von Schmelzkorund ohne Zugabe potentialbestimmender Ionen aufgetragen. Dabei zeigen sich für alle 3 Mahlkörpersorten ähnliche Tendenzen.

Es stellen sich pH-Werte um 9,5 ein, die mit zunehmender spezifischer Energie ansteigen. Die ζ-Potentiale nehmen bei allen 3 Mahlkörpersorten zunächst positive Werte an. Nach einem spezifischen Energieeintrag von ca. 20.000 kJ·kg⁻¹ wird unabhängig von der Mahlkörperzusammensetzung der Isoelektrische Punkt, bei dem das ζ-Potential 0 mV beträgt, erreicht. Bei weiterem Energieeintrag fällt das ζ-Potential weiter ab und nimmt negative Werte an. Nachdem der Isoelektrische Punkt erreicht wurde, stagnierte der Zerkleinerungsfortschritt und unabhängig von der verwendeten Mahlkörpersorte führte ein weiterer Energieeintrag in die Mühle zu einem Wiederansteigen der gemessenen Partikelgröße des Mahlgutes.

Wird während des Zerkleinerungsprozesses der pH-Wert der Mahlgutsuspension durch die Zugabe von HNO₃ auf pH 5 eingestellt, stellen sich bei allen 3 Mahlkörpersorten hohe positive ζ-Potentiale ein, die mit zunehmendem spezifischen Energieeintrag abnehmen, den Isoelektrischen Punkt jedoch nicht erreichen. Unabhängig von der Mahlkörperzusammensetzung werden bei identischem spezifischen Energieeintrag gleiche Zerkleinerungsergebnisse erreicht (s. Abb. A 3).

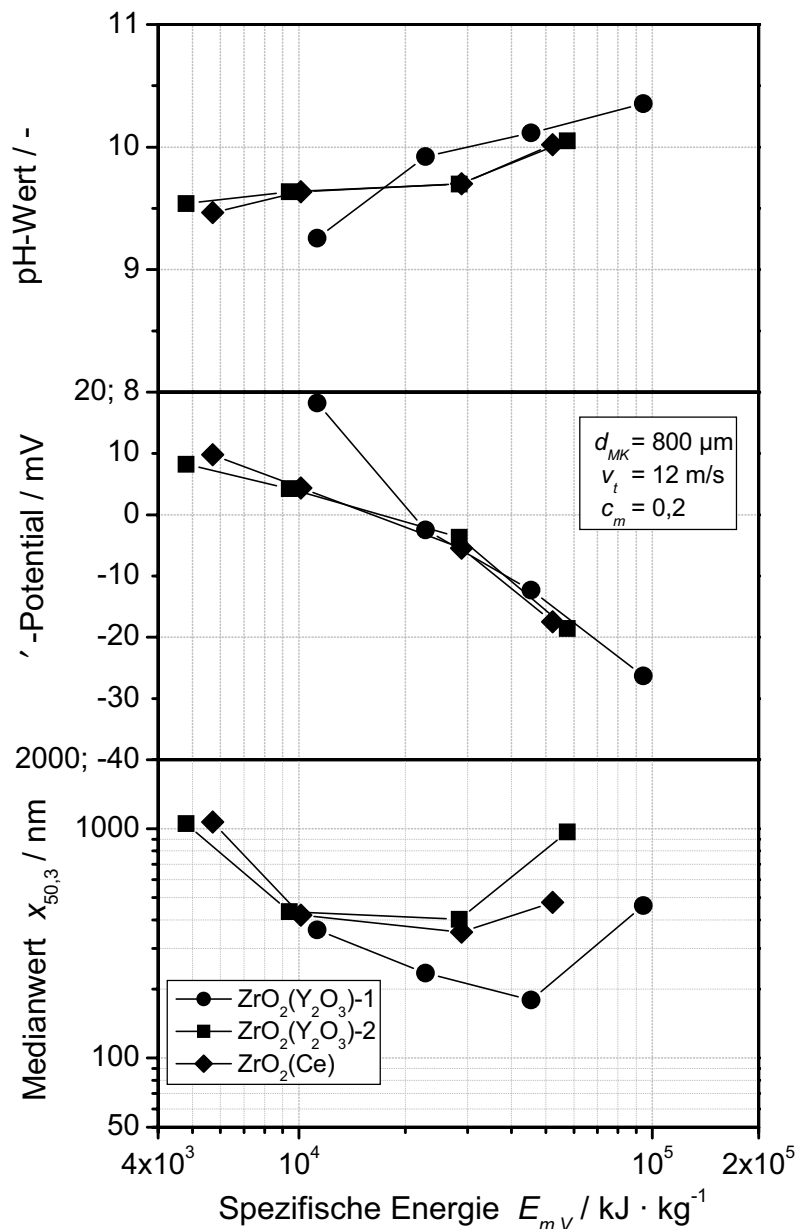


Abb. A 2: Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Mahlkörper auf den pH-Wert, das ζ -Potential und den Medianwert der Partikelgrößenverteilung bei der Zerkleinerung ohne zusätzliche Stabilisierung

In Abb. A 4 ist der Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Mahlkörper auf die für die pH-Wert-Einstellung notwendige Säuremenge (oben) und die Leitfähigkeit der Mahlgutsuspension (unten) bei der Zerkleinerung von Schmelzkorund über dem spezifischen Energieeintrag aufgetragen. Es kann kein Einfluß der Mahlkörperzusammensetzung auf die für die Stabilisierung notwendige Säuremenge sowie auf die bei unterschiedlichen Energieeinträgen resultierende Leitfähigkeit der Mahlgutsuspension festgestellt werden. Die mit unterschiedlichen Mahlkörpern ermittelten Meßwerte lassen sich durch Ausgleichskurven beschreiben.

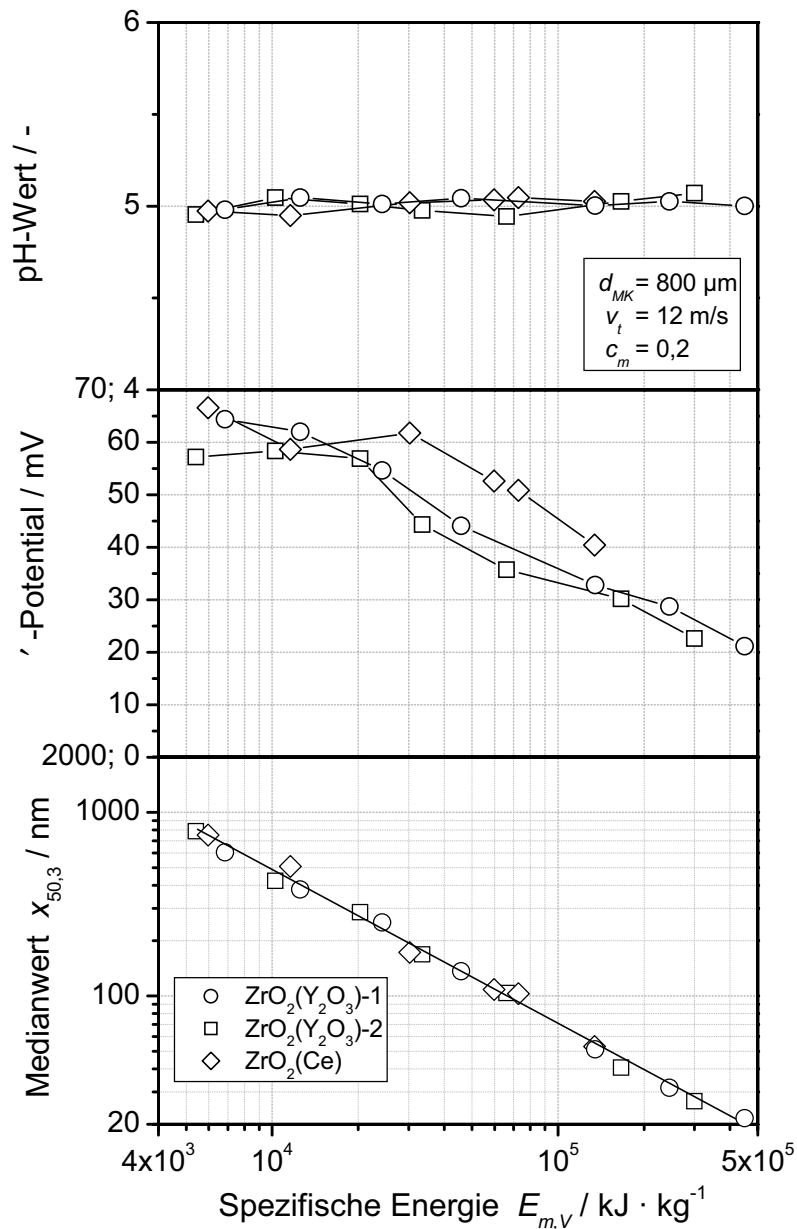


Abb. A 3: Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Mahlkörper auf das ζ -Potential und den Medianwert der Partikelgrößenverteilung bei der Zerkleinerung mit elektrostatischer Stabilisierung bei pH 5

In Abb. A 5 ist der gesamte relative Mahlkörperverschleiß für die in Abb. A 2-Abb. A 4 diskutierten Zerkleinerungsversuche über der auf das Mahlraumvolumen bezogenen Energie $E_{V,MR}$ aufgetragen. Bei der Zerkleinerung mit zusätzlicher Stabilisierung ergibt sich ein höherer Verschleiß als bei Experimenten ohne Zugabe potentialbestimmender Ionen.

Bei der Zerkleinerung ohne Zugabe potentialbestimmender Ionen ist kein signifikanter Unterschied im Verschleißverhalten zu erkennen, wo hingegen bei der Zerkleinerung mit Stabilisierung der Mahlgutsuspension die Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörper der Sorte 1 den geringsten Verschleiß aufweisen.

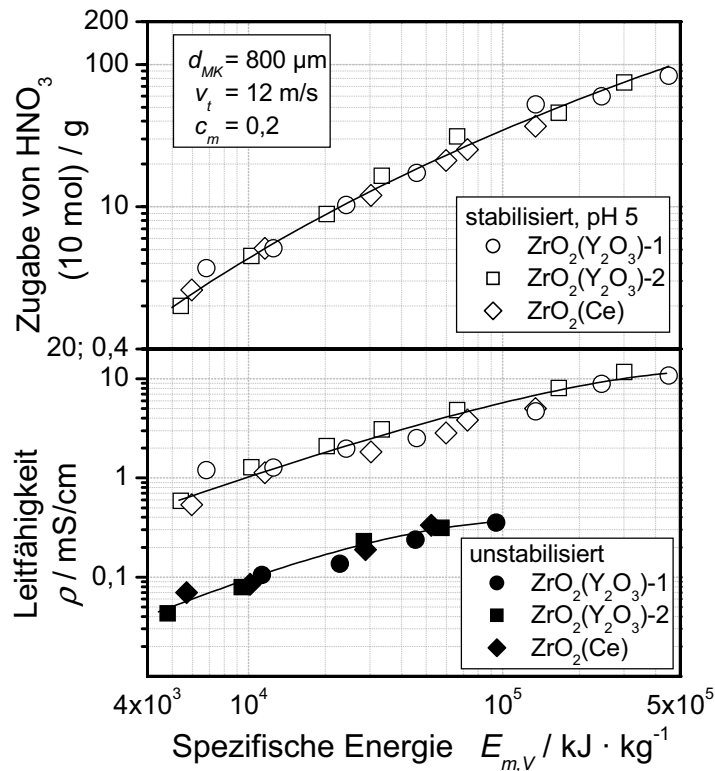


Abb. A 4: Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Mahlkörper auf die für die pH-Wert-Einstellung notwendige Säuremenge und die Leitfähigkeit der Mahlgutsuspension bei der Zerkleinerung mit und ohne pH-Wert-Einstellung

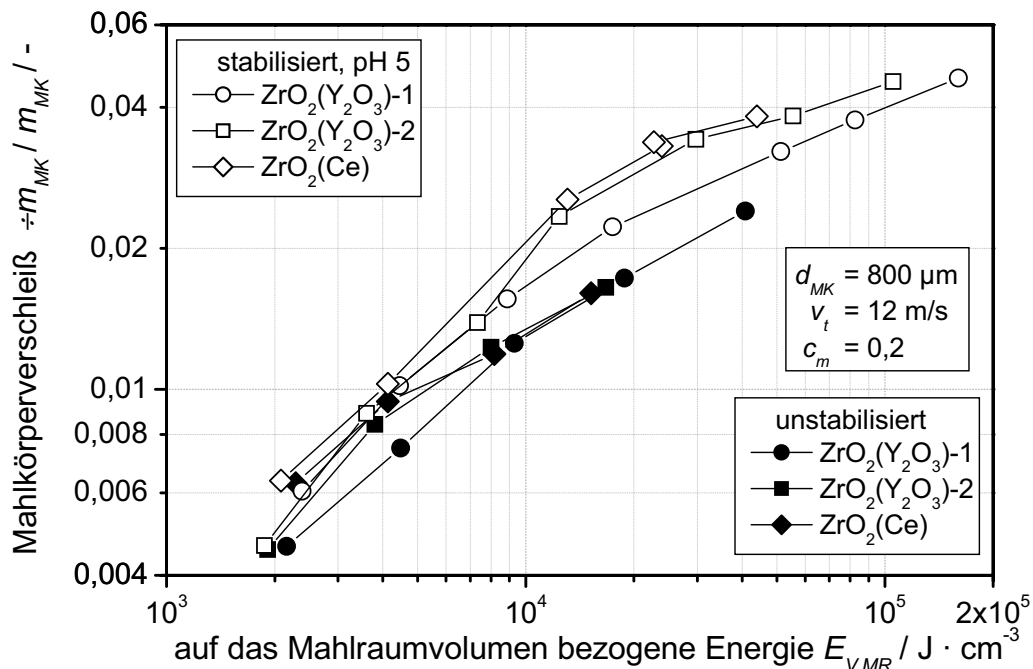


Abb. A 5: Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Mahlkörper und der elektrostatischen Stabilisierung auf den relativen Mahlkörperverschleiß

A4 Stabilität der Produktsuspension bei der Lagerung

Bei einer Lagerung der Produktsuspensionen nach der Zerkleinerung können sich durch Adsorption in der Suspension vorliegender Ionen an den Partikeloberflächen Änderungen der elektrochemischen Eigenschaften der Suspensionen und damit verbunden auch Agglomerations- oder Desagglomerationsvorgänge ergeben.

Zu Beginn des Projektes wurden Zerkleinerungsversuche mit dem Versuchsaufbau nach Abb. 3.2 durchgeführt. Dabei wurde die Mahlgutsuspension aus der Mühle in einen Rührbehälter gepumpt. Von dort gelangte die Suspension in die Meßzelle des Ultraschallspektrometers (DT1200), wo online eine Analyse des Medianwertes der Partikelgrößenverteilung und des ζ -Potentials erfolgte.

In Abb. A 6 sind der pH-Wert (oben), das ζ -Potential (Mitte) und der Medianwert der Partikelgrößenverteilung $x_{50,3}$ (unten) für vier verschiedene Experimente über der spezifischen Energie aufgetragen. Bei allen Versuchen wurde als Mahlgut das in Kap. 4.1, Tab. 4.2-4.4, beschriebene Schmelzkorund (Al_2O_3) eingesetzt. Die Mahlgutsuspension hatte beim Start aller Zerkleinerungsversuche eine Feststoffmassenkonzentration von $c_m = 0,2$. Es wurden Al_2O_3 -Mahlkörper der Sorte 1 mit einem Mahlkörperdurchmesser von 900 μm sowie Y_2O_3 -stabilisierte ZrO_2 -Mahlkörper der Sorte 1 mit einem Mahlkörperdurchmesser von 800 μm für die Zerkleinerung eingesetzt (s. Tab. 3.1).

Unabhängig von der verwendeten Mahlkörpersorte stellte sich ohne Zugabe potentialbestimmender Ionen in der Mahlgutsuspension ein pH-Wert von 9,75 ein, der mit zunehmendem spezifischen Energieeintrag auf Werte zwischen pH 10 und pH 11 anstieg. Das ζ -Potential der mit Al_2O_3 -Mahlkörpern beanspruchten Suspensionen (■) wies über den gesamten Zeitraum negative Werte auf. Bei der Zerkleinerung mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern ohne zusätzliche pH-Wert-Einstellung (□) wies das ζ -Potential zunächst niedrige positive Werte auf und fiel bis zu einem spezifischen Energieeintrag zwischen 7.000-12.000 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ auf den Isoelektrischen Punkt ab. Bei weiterer Energiezufuhr bildete sich ein negatives ζ -Potential aus, welches Werte um -20 mV erreichte. Während bei der Zerkleinerung mit Al_2O_3 -Mahlkörpern über den gesamten Zeitraum der Beanspruchung ein Zerkleinerungsfortschritt beobachtet wurde, konnte bei Experimenten mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern nach dem Erreichen des Isoelektrischen Punktes keine weitere Zunahme der Feinheit der Mahlgutsuspension mehr detektiert werden. Nach einem spezifischen Energieeintrag zwischen 50.000-60.000 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ stieg der Druck in der Mühle stark an. Der unterschiedliche Verlauf des gemessenen Medianwertes bei diesen Versuchen konnte nicht erklärt werden. So stieg bei einem Versuch der gemessene Medianwert wieder an und erreichte bei einer spezifischen

Energie von $52.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ einen Wert von 740 nm , während bei einem Wiederholungsversuch bei gleichem Energieeintrag ein Medianwert von ca. 300 nm detektiert wurde. Bei diesem Versuch wurde nach einem spezifischen Energieeintrag von $55.000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ durch Zugabe von Salpetersäure (HNO_3) der pH-Wert der Suspension auf pH 5 eingestellt (Δ). Dadurch fiel der Druck in der Mühle abrupt ab. Das ζ -Potential stieg auf hohe positive Werte zwischen $50\text{-}60 \text{ mV}$ und der Medianwert $x_{50,3}$ fiel auf Werte unter 100 nm .

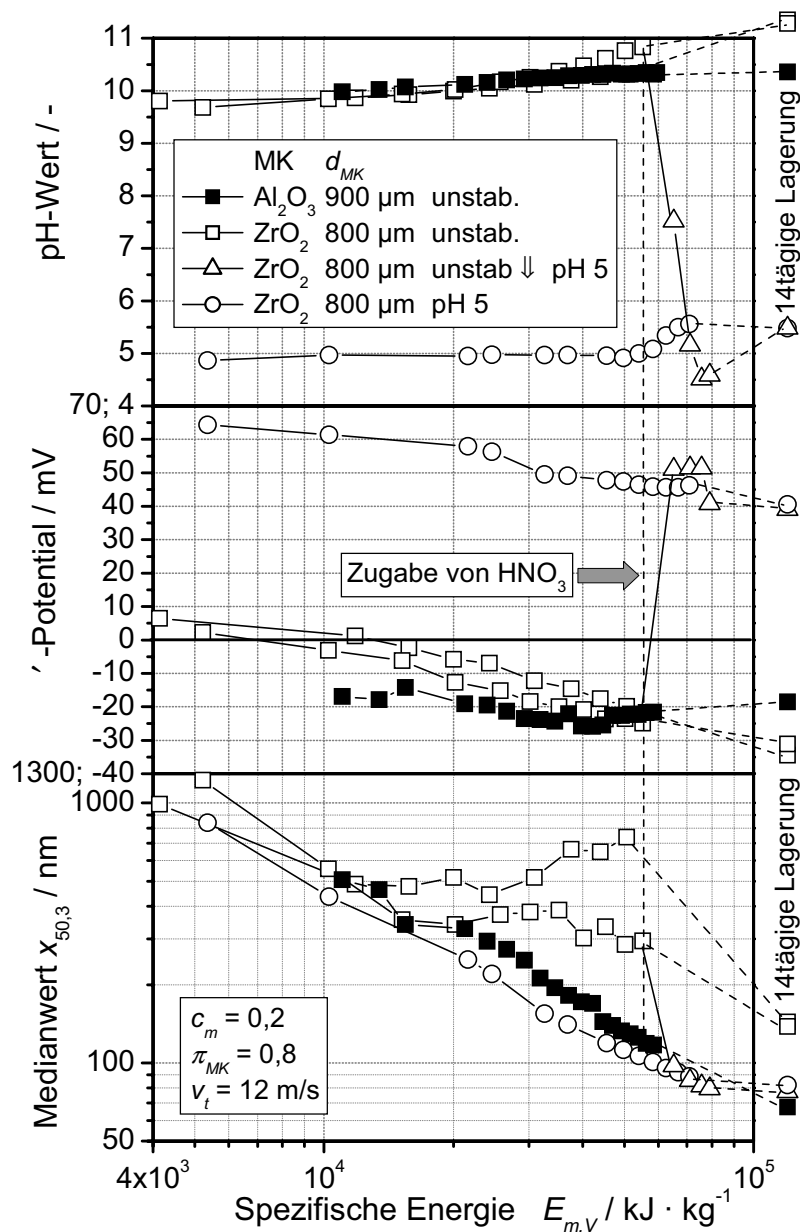


Abb. A 6: Entwicklung des pH-Wertes, des ζ -Potentials und des Medianwertes der Partikelgrößenverteilung $x_{50,3}$ während der Zerkleinerung mit unterschiedlichen Mahlkörpern und während der anschließenden Lagerung

Bei einem weiteren Zerkleinerungsversuch mit Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern wurde die Mahlgutsuspension über die gesamte Zerkleinerungszeit durch Zugabe von HNO_3 auf einen pH-Wert von 5 eingestellt (O). Bei diesem Experiment wurden

über die gesamte Zerkleinerungszeit hohe positive ζ -Potentiale gemessen. Mit zunehmendem Energieeintrag wurde ein kontinuierlicher Zerkleinerungsfortschritt erzielt, wobei wie schon bei den in Kap. 6.3.1 beschriebenen Versuchen bei identischen spezifischen Energieeinträgen gleiche Zerkleinerungsergebnisse erreicht wurden wie bei Experimenten mit Stabilisierung am Versuchsende.

Nach der Abtrennung der Mahlkörper und kurzer Lagerung der Suspensionen, welche ohne Stabilisierung (\square) zerkleinert wurden, zeigten diese einen pastösen, nahezu stichfesten Charakter. Nach etwa 14tägiger Lagerung änderte sich das rheologische Verhalten der Suspensionen zu niedrigviskosen Flüssigkeiten. Eine erneute Analyse der Suspensionen ergab einen starken Anstieg des pH-Wertes auf Werte >11 sowie eine Änderung des ζ -Potentials von -20 mV auf ca. -35 mV (siehe Punkte am rechten Rand der in Abb. A 6 dargestellten Diagramme). Eine erneute Analyse der Partikelgrößenverteilung ergab bei beiden Suspensionen einen Medianwert $x_{50,3}$ von etwa 145 nm. Zusätzliche Analysen nach einigen Wochen zeigten keine weiteren Veränderungen der beschriebenen Eigenschaften.

Eine erneute Analyse der mit Al_2O_3 -Mahlkörpern zerkleinerten Produktsuspensionen ergab nur geringfügige Veränderungen des pH-Wertes und des ζ -Potentials. Jedoch wurde auch hier eine Abnahme des Medianwertes $x_{50,3}$ auf etwa 70 nm festgestellt.

Mahlgutsuspensionen, bei denen während der Beanspruchung durch Zugabe von HNO_3 der pH-Wert auf pH 5 eingestellt wurde, unterlagen unabhängig vom Zeitpunkt der Stabilisierung dagegen nur geringfügigen Änderungen des pH-Wertes, des ζ -Potentials sowie des Medianwertes. Diese Suspensionen weisen ein thixotropes rheologisches Verhalten auf, das sich auch nach längerer Lagerung nicht ändert.

Bei späteren Untersuchungen wurden die Mahlgutsuspensionen nach einer bestimmten Zerkleinerungszeit ohne vorherige Probenpräparation mit dem Ultraschallspektrometer (DT 1200) analysiert (s. Kap. 3, Abb. 3.3). Dabei wurde jeder einzelne spezifische Energieeintrag mit einem eigenständigen Zerkleinerungsversuch angefahren. Die dabei entstandenen Mahlgutsuspensionen wurden gelagert und nach verschiedenen Zeiten erneut analysiert. Abb. A 7 zeigt die Veränderungen der Leitfähigkeit (oben), des ζ -Potentials (Mitte) sowie des Medianwertes (unten) nach 7tägiger und nach 40tägiger Lagerung. Um Veränderungen vor allem der Medianwerte besser erkennen zu können, sind in der Abbildung die Ergebnisse für eine Versuchsreihe ohne Stabilisierung mit 800 μm großen Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Mahlkörpern sowie für eine Versuchsreihe mit pH-Wert-Einstellung unter Verwendung von Mahlkörpern der gleichen Sorte mit einem Durchmesser von 350 μm dargestellt.

Mahlgutsuspensionen, bei denen während der Beanspruchung durch Zugabe von HNO_3 der pH-Wert auf pH 5 eingestellt wurde, unterlagen auch hier unabhängig vom

spezifischen Energieeintrag und der Lagerzeit nur geringfügigen Änderungen der Leitfähigkeit, des ζ -Potentials sowie des Medianwertes. Bei Mahlgutsuspensionen, die ohne Zusatz potentialbestimmender Ionen hergestellt wurden, traten dagegen Änderungen der elektrochemischen Eigenschaften sowie des Agglomerationszustandes auf, die jedoch nach 7tägiger Lagerung abgeschlossen waren.

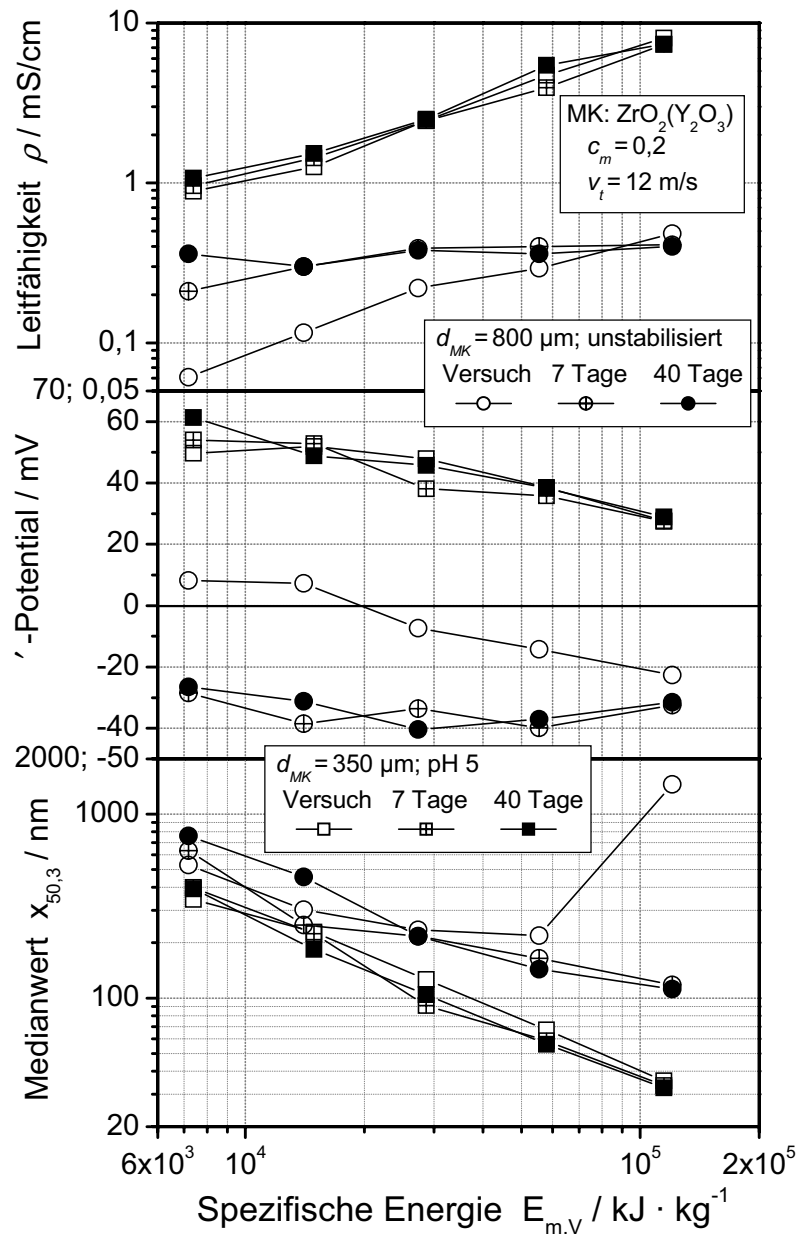


Abb. A 7: Veränderungen der Leitfähigkeit, des ζ -Potentials sowie des Medianwertes nach 7tägiger und nach 40tägiger Lagerung in Abhängigkeit vom spezifischen Energieeintrag während der Zerkleinerung

A5 Konzentrationsmaße und Umrechnungen

Für die Angabe der Definitionsgleichungen der in dieser Arbeit verwendeten Konzentrationsmaße werden folgende Indizes verwendet:

S ... Solid
 F ... Fluid
 Susp ... Suspension

Die Feststoffmassenkonzentration c_m ist definiert als die Masse des Feststoffs m_S bezogen auf die gesamte Masse der Suspension m_{Susp} .

$$c_m = \frac{m_S}{m_S + m_F} = \frac{m_S}{m_{Susp}}$$

Die Feststoffvolumenkonzentration c_V ist definiert als das Volumen des Feststoffs V_S bezogen auf das gesamte Volumen der Suspension V_{Susp} .

$$c_V = \frac{V_S}{V_S + V_F} = \frac{V_S}{V_{Susp}}$$

Für die Dichte der Suspension ergibt sich

$$\rho_{Susp} = \rho_F c_V + \rho_S (1 - c_V)$$

Eine Umrechnung der Konzentrationsmaße ist mit den nachfolgend angegebenen Gleichungen möglich.

$$c_m = \frac{\rho_S c_V}{\rho_F c_V + \rho_S (1 - c_V)}$$

$$c_V = \frac{\rho_F c_m}{\rho_S c_m + \rho_F (1 - c_m)}$$

A6 Entwicklung des Verhältnisses von absolutem Mahlkörperverschleiß und Mahlgutmasse und Kontamination der Mahlgutsuspension

Bei der Zerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen entsteht Verschleiß an der Mahlraumwand, am Rührwerk, aber vor allem an den Mahlkörpern. Die dabei entstehenden Verschleißpartikeln gehen in das Mahlgut über. Da die Mahlkörper in der Regel aus einem anderen Material bestehen als das Mahlgut, wird die Mahlgutsuspension mit zunehmendem Energieeintrag kontaminiert. Diese Kontamination kann zu einer Qualitätsminderung des Produktes führen.

Abb. A 8 zeigt, daß mit zunehmendem spezifischen Energieeintrag das Verhältnis aus absolutem Mahlkörperverschleiß \dot{m}_{MK} und Mahlgutmasse m_{MG} stark ansteigt.

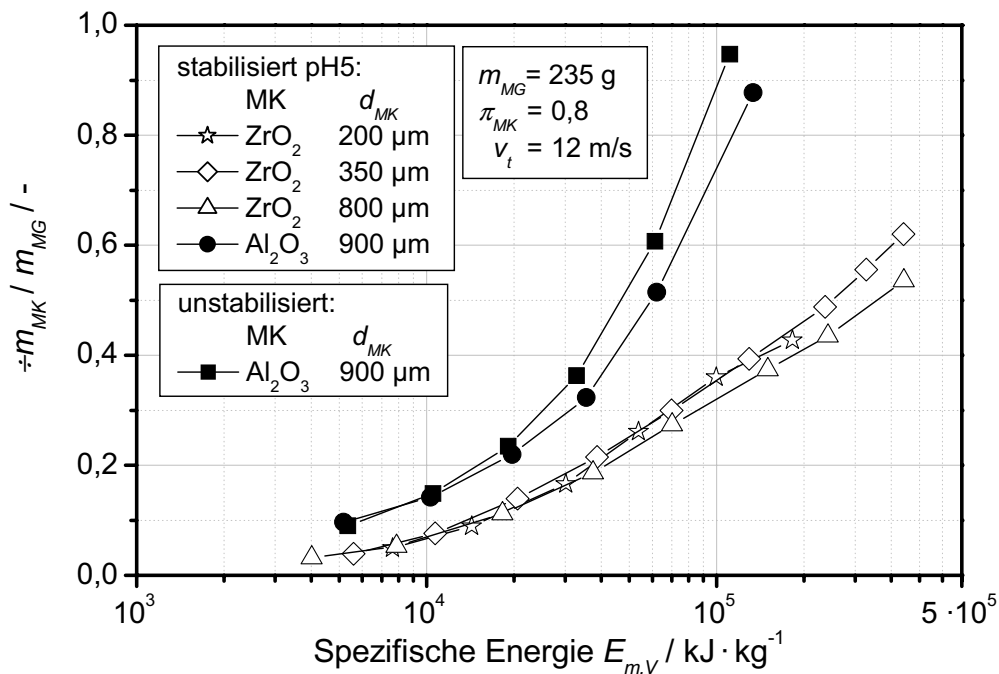


Abb. A 8: Entwicklung des Verhältnisses aus absolutem Mahlkörperverschleiß \dot{m}_{MK} und Mahlgutmasse m_{MG} in Abhängigkeit vom spezifischen Energieeintrag

ZrO_2 -Mahlkörper bestehen gegenüber dem hier zu zerkleinernden Produkt zu 100 % aus produktfremdem Material. Die verwendeten Al_2O_3 -Mahlkörper (s. Tab. 3.1, S. 38) bestehen zu 86,5 % aus Al_2O_3 und nur zu 13,5 % aus produktfremdem Material. Daher wird bei der Verwendung von Al_2O_3 -Mahlkörpern die Mahlgutsuspension bei gleichem spezifischen Energieeintrag erheblich weniger mit Fremdmaterial m_{Fremd} kontaminiert als bei der Zerkleinerung mit ZrO_2 -Mahlkörpern (s. Abb. A 9).

Aus Sicht der Produktqualität kann es daher günstiger sein für die Zerkleinerung Al_2O_3 -Mahlkörper einzusetzen, obwohl diese einem etwa 10 mal höheren Verschleiß unterliegen als ZrO_2 -Mahlkörper.

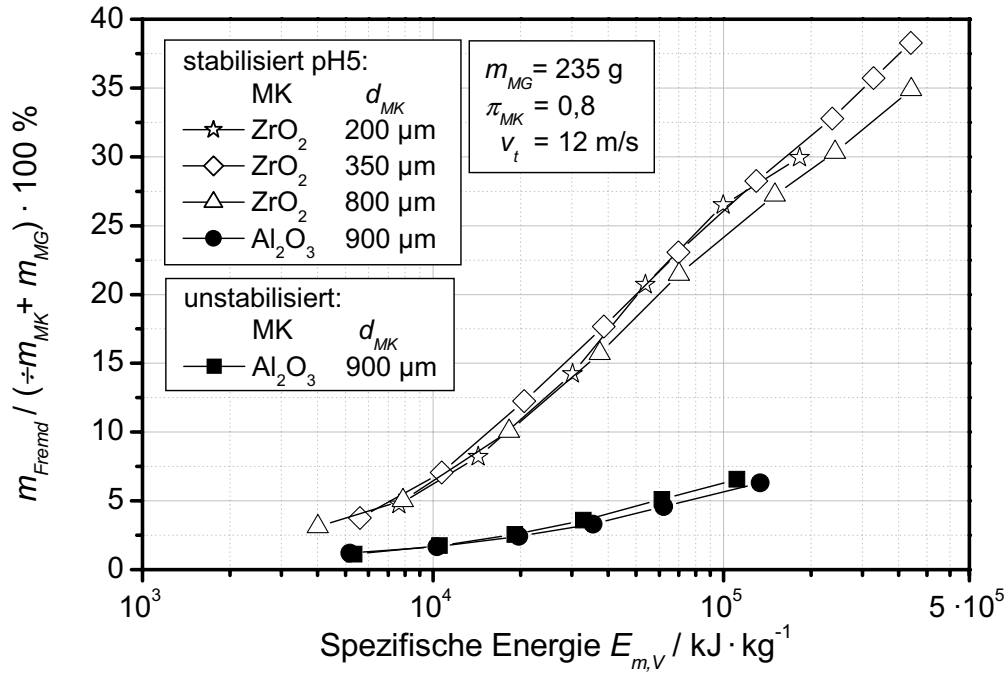


Abb. A 9: Kontamination der Mahlgutsuspension in Abhängigkeit von der spezifischen Energie

Lebenslauf

Name: Stefan Mende
Geburtsdatum: 2. Februar 1969
Geburtsort: Magdeburg
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

09/75 – 08/85 Polytechnische Oberschule „Diesterweg“, Magdeburg

09/85 – 02/88 Berufsausbildung zum Elektronikfacharbeiter im Schwermaschinenbau Kombinat „Ernst Thälmann“ (SKET), Magdeburg

02/88 – 11/89 Wartungstechniker im SKET, Magdeburg

12/89 – 12/90 Kaufmännischer und technischer Angestellter bei BEMI Computer GmbH, Braunschweig

01/91 – 05/91 Kaufmännischer und technischer Angestellter bei HMW Hardware & Software GmbH, Halle/Saale

06/91 – 09/91 Kaufmännischer Angestellter bei Götze + Reichstein GmbH, Halle/Saale

10/91 – 08/94 Schule des Zweiten Bildungsweges, Abendgymnasium/Kolleg, Halle/Saale, Abitur

09/94 – 08/96 Studium der Verfahrenstechnik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Außenstelle Merseburg, Vordiplom

09/96 – 10/99 Studium der Verfahrenstechnik mit der Vertiefung Partikeltechnologie an der TU Bergakademie Freiberg, Diplomprüfung am 20.10.1999

11/99 – 06/04 Promotion während der Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Braunschweig