

Schriftenreihe

Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik

# Entwicklung einer Prozesskette zum flüssig-flüssig Phasentransfer nanoskaliger Partikeln

Philipp Grimm



**UNIVERSITÄT PADERBORN**  
*Die Universität der Informationsgesellschaft*

Band  
6

# Entwicklung einer Prozesskette zum flüssig-flüssig Phasentransfer nanoskaliger Partikeln

Zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

an der Fakultät für Maschinenbau  
der Universität Paderborn

genehmigte  
DISSERTATION

von  
M.Sc. Philipp Grimm  
aus Erwitte

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



Schriftenreihe Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik

Band 6

**Philipp Grimm**

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

D 466 (Diss. Universität Paderborn)

Shaker Verlag  
Aachen 2018

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

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

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

Copyright Shaker Verlag 2018

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6371-4

ISSN 2198-1302

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

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

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

# Danksagung

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

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

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

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

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

*Für Justus, Anni und Lise.*

## **Zusammenfassung**

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

## **Abstract**

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

## Veröffentlichungen und Konferenz-Proceedings

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

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

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

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

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

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

**An efficient process for producing high-quality organosols.**

International Congress on Particle Technology (PARTEC), 2013.

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

**Liquid-liquid phase transfer of magnetite nanoparticles**

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

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

**Liquid-liquid phase transfer of magnetite nanoparticles**

World Congress on Chemical Engineering, 2009.

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

**Flüssig/Flüssig-Phasentransfer von Nanopartikeln,**

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

## Vorträge und Poster

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

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

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

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

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

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

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

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

Jahrestreffen des SPP 1273 Kolloidverfahrenstechnik: Karlsruhe, 2012.

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

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

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

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

**Process Development to Obtain High-Quality Organosols,**

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



# Inhaltsverzeichnis

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

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

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

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

# Formelzeichen

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

$s$	$m$	Arbeitsabstand der Linse
$S$	–	Sättigung
$S_v$	$1/m$	volumenspezifische Oberfläche
$t$	$s$	Zeit
$T$	$K$	Temperatur
$T(x)$	–	Trenngrad
$U$	$V$	elektrische Spannung
$V$	$m^3$	Volumen
$\dot{V}$	$m^3/s$	Volumenstrom
$w$	$m/s$	Geschwindigkeit
$2 \cdot w$	$m$	optische Periodendauer
$x$	$m$	Partikelgröße
$x$	$m$	durchstrahlte Länge
$z$	$m$	Abstand von der Partikeloberfläche
$z$	–	Ionenwertigkeit
$\gamma$	–	Aktivitätskoeffizient
$\epsilon_r$	–	relative Permittivität
$\epsilon$	–	Porosität
$\zeta$	–	Druckverlustbeiwert
$\eta$	$kg/(m \cdot s)$	dynamische Viskosität
$\Theta$	$^\circ$	Ein- bzw. Austrittswinkel einer elektromagnetischen Welle an einem Kristallgitter
$\Theta$	$^\circ$	Dreiphasenkontaktwinkel
$\kappa$	$1/m$	inverse Debye-Länge
$\lambda$	$m$	Wellenlänge
$\lambda$	–	Relaxationsfaktor
$\lambda$	–	Druckverlustbeiwert
$\mu$	$1/m^2$	spezifischer Widerstand
$\mu$	$cm^2/g$	massenspezifischer Schwächungskoeffizient
$\rho$	$kg/m^3$	Dichte
$\sigma$	$kg/s^2$	Grenzflächenspannung
$\chi$	–	Abscheidegrad
$\chi$	–	Suszeptibilität
$\Psi$	$V$	elektrisches Potential
$\Psi_0$	$V$	Nernst-Potential

Indizes    Bedeutung

---

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

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

Konstanten	Einheiten	Zahlenwert	Bedeutung
$c$	$m/s$	299.792.458	Lichtgeschwindigkeit
$e$	$C$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	Elementarladung
$\epsilon_0$	$(A \cdot s)/(V \cdot m)$	$8,854187817 \cdot 10^{-12}$	elektrische Feldkonstante
$g$	$m/s^2$	9,81	Erdbeschleunigung
$\hbar$	$J \cdot s$	$6,62606957 \cdot 10^{-34}$	Plancksches Wirkungsquantum
$k_B$	$J/K$	$1,3806488 \cdot 10^{-23}$	Boltzmann- Konstante
$K$	—	0,94 (gewählt)	Scherrer-Konstante
$N_A$	$1/mol$	$6,02214129 \cdot 10^{23}$	Avogadro-Konstante