

SCIENTIFIC PAPERS
OF THE UNIVERSITY OF PARDUBICE
Series A
Faculty of Chemical Technology
4 (1998)

**DAS VERMENGEN DER ROHSTOFFE
ZUR PIGMENTENHERSTELLUNG
IN EINEM MISCHER MIT STOCHASTISCHER
BEHÄLTERBEWEGUNG**

Milan KUCHLER und Tomáš KASPAR
Lehrstuhl für anorganische Technologie, Universität Pardubice,
CZ-532 10 Pardubice

Eingegangen am 21 Mai 1998

The paper deals with effects of time and intensity of mixing in preparation of three-component pigment mixtures. The experiments were carried out in a mixer with stochastic movement of vessel and evaluated by indirect colourimetric method. Economic aspects of the process were investigated too. The results obtained enable finding the optimum combination of time and intensity of mixing for preparation of mixtures of required degree of blending. From economic point of view, the highest-intensity mixing process proved to be the best with the "dyna-Mischer" apparatus.

Es wurde der Einfluß von der Mischdauer und Mischintensität eines Mischvorgangs in einen Mischer mit stochastischer Behälterbewegung bei der Aufbereitung der dreikomponenten Systeme zur Pigmentenherstellung untersucht. Zur Mischungsgradsfeststellung wurde eine indirekte kolorimetrische Methode benutzt. Ferner wurden die wirtschaftliche Aspekte des Verfahrens erforscht.

Es wurde festgestellt, daß der Mischungsgrad in benutztem "dyna-Mischer"

nicht nur von der Mischungsdauer, sondern auch von der Mischintensität wesentlich abhängt und daß für die Vorbereitung eines Gemenges mit bestimmtem Mischungsgrad ist es möglich (in einem begrenzten Bereich) unterschiedliche Kombinationen der Mischzeit und der Mischintensität zu wählen. Von dem wirtschaftlichen Standpunkt aus ist es allerdings am günstigsten mit höchster Mischintensität zu arbeiten.

Problemstellung

Das Vermengen körniger bis pulvriger Feststoffen zur Pigmentenherstellung ist ein Bestandteil des Verfahrens. Die nächste Operation (Glühung) ist eine Feststoffreaktion, welche durch die Diffusion der Elemente gesteuert wird. Dazu benötigt man einen guten, engen und möglichst großen Oberflächenkontakt der Feststoffteilchen. Die Endqualität des Produktes, d.h. der Farbton, die Farbsättigkeit und Farbhelligkeit ist deshalb durch den erreichten Mischungsgrad, der von der Art der Komponentenmischung abhängig ist, wesentlich beeinflusst. In einigen Fällen ist die Vermengensart sowie die Art des Mischers und des Mischungsvorgangs sogar maßgebend.

Theoretische Grundlagen des Vermengens sind relativ selten zu finden. Die bisher publizierte theoretische Studien [1–5] beschäftigten sich überwiegend nur mit Zweikomponenten-Systeme, wo aber auch die Mischguteigenschaften nicht den realen Systemen entsprachen (z.B. gleiche Korngröße, Kornform, Dichte, Oberflächeneigenschaften u.a.). Für Mehrkomponenten-Systeme, wo auch noch die Mischguteigenschaften sehr weit von oben erwähnten Voraussetzungen entfernt sind, ist eine theoretische Ermittlung des Mischungsgrades fehlerhaft. Man muß immer noch die Mischeffektivität des erwählten Verfahrens experimentell feststellen. Das gilt nicht nur für jedes neue System, sondern auch für jeden neuen oder bisher nicht angewandten Vermenger.

In letzter Zeit wird immer häufiger ein neuer Vermengertyp, der sog. stochastischer Mischer, benutzt. Dieser Mischer stellt eine Variante des Fallmischers dar, wo in einer drehenden Mischtrommel das Gemenge aufgehoben und fallen gelassen wird. Das charakteristische Wahrzeichen dieser Mischerbauart ist, daß die Drehzahl sowie der Drehsinn der Trommel um zwei senkrecht zueinander stehenden Achsen nicht konstant, sondern stochastisch verändert wird. Beide Achsen werden unabhängig voneinander angetrieben und bewegen dreidimensional einen Mischbehälter beliebiger Form. Dadurch entsteht eine unregelmäßige stochastische Mischbewegung, welche die Entmischung, die besonders beim Vermengen von Mehrkomponentensysteme mit verschiedenen Komponenteneigenschaften auftreten kann, minimiert.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es daher, zur einer Grundinformation über die Anwendungsmöglichkeiten des stochastischen Mischer zur

Aufbereitung der mehrkomponenten-Gemische, besonders über die Verhältnisse, in welchen der Mischungsgrad, die Mischzeit, Mischintensität und der Energieaufwand stehen, zu gelangen.

Experimentelles

Die Mischversuche wurden mit einem "dyna 10-Mischer" der Firma "dynatherm, Werner Heimbeck GmbH" durchgeführt. Das Prinzip des Mixers beruht auf der dreidimensionalen Bewegung, welche durch die kardanische Aufhängung des Mischbehälters erzeugt wird und sich aus zwei senkrecht überlagernde Rotationsbewegungen ergibt. Durch eine im Maschinengehäuse integrierte Computersteuerung ist es möglich für jeden Mischprozess (für jede Achse unabhängig) den maximalen Nominalwert der Drehzahl zu einstellen und die Mischdauer zu wählen. Das Mischgefäß dreht sich mit ein Computer-programms stochastisch variiertes Achsendrehzahl gesteuert (im Bereich von Null bis zu den eingestellten Nominalwert); dabei wird auch die Drehrichtung stochastisch gewechselt.

Die erwähnte Drehanordnung erschwert wesentlich die Definition der Mischintensität; deshalb wurde als Mischintensität " A_i " [$U \text{ min}^{-1}$] die Summe der beiden nominalen maximal-Achsendrehzahlen gewählt. Das Achsendrehzahl-verhältnis wurde in den Rahmen unserer Versuche, wo die niedrigere maximal-Achsendrehzahl nicht kleiner als 10 gehalten wurde, als statistisch unbedeutend ausgewertet.

Es wurden zwei verschiedene Gemenge als Mischgut erprobt; das Dreikomponentengemisch ($\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$) und ein Vierkomponentengemisch ($\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MnO}$). Diese beide Gemenge, wo die Komponenten in einem entsprechenden Molverhältnis vorhanden sind, bilden nach der Glühung ein farbiges anorganisches Pigment. Die Farbeigenschaften der hergestellten Pigmente hängen sehr deutlich vom Mischungsgrad der Gemenge ab und könnten also als Maßstab der Mischungseffektivität benutzt werden.

Die Mischversuche wurden in einem zylindrischen Glasbehälter mit dem Höhe/Breite Verhältnis 1,7, dem Gesamtvolumen $366,7 \text{ cm}^3$ und mit dem Füllungsgrad 0,5 durchgeführt. Die Proben wurden nach bestimmten Zeitabschnitten immer von der gleichen Stelle und in der gleichen Menge, kleiner als 0,5% Vol., aus dem Behälter entnommen. Da bei der Probenentnahme ein relativ großer Fehler zu erwarten ist [1], wurden die Experimente serienweise realisiert, so daß die Endresultate ein Durchschnitt von sechs immer bei gleichen Bedingungen durchgeführten Experimenten darstellen.

Zur Mischungsgradsfeststellung wurde eine indirekte Methode benutzt; die entnommene Probe wurde geglüht, das gebildete Pigment in eine Glasur verarbeitet und nach der zweiten Glühung, die Farbeigenschaften mittels eines trichromatischen Filter-Kolorimetr MOMCOLOR festgestellt.

Alle Arbeitsbedingungen, d.h. die Glühtemperatur, Glühdauer, die Methode

zur Glasurvorbereitung und Farbeigenschaftenermittlung wurden für jedes von zwei erwähnten Gemenge konstant gehalten, so daß die Farbeigenschaften der Probe eindeutig als der Effekt der Mischintensität und Mischdauer zu beurteilen ist.

Kolorimetrische Farbeigenschaftenermittlung

Die kolorimetrisch festgestellte Daten wurden für jede Probe in einem HUNTER-Diagramm [6] dargestellt (Abb.1). Die Lage des charakteristischen Punktes wurde in einer Ebene mittels zwei Koordinaten a^* und b^* festgelegt, und nicht nur den Farbton, sondern auch die Farbsättigung darstellt. Die Lage des Punktes ist auch mittels Leitstrahlswinkels α [°] (der Farbton) und der Leitstrahlslänge p [cm] (die Farbsättigkeit) feststellen.

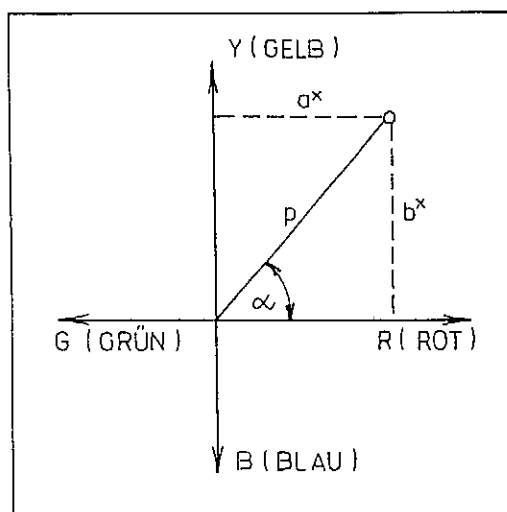


Abb. 1 HUNTER-Diagramm zur Farbeigenschaftenermittlung

Zur Charakterisierung des Mischungsgrades eines Gemenges wurde der Farbton der hergestellten Glasur benutzt, d.h. die Größe des Winkels α , den der Leitstrahl und die Diagrammachse für die rote Farbe einschließen (s. Abb.1). Die Abhängigkeit der Winkel-Werte von der Mischintensität A_i und der Mischzeit τ_m [min] wurde experimentell untersucht und analytisch verarbeitet. Gleichzeitig wurde auch die Farbintensität der Glasur in Abhängigkeit von der erwähnten Charakteristik des Mischprozesses mittels der Leitstrahlslänge ermittelt; die Ergebnisse werden in einer anderen Studie ausgewertet. Zur wirtschaftlicher Auswertung des Mischverfahrens wurde ferner der Leistungsbedarf des Mixers für alle Versuchs-

bedingungen gemessen.

Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Die Beeinflussung des Farbtones der hergestellten Pigmente durch Mischintensität und Mischdauer wurde schon auf der Basis der subjektiven Beurteilung deutlich sichtbar. Für das System $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ging die Probenfarbe von dunkel grau-grün (niedrige Mischintensität und Mischdauer) bis zu hell braun-rot (hohe Mischintensität und Mischdauer) über. Der Farbübergang steigt nicht nur mit der Mischintensität, sondern auch mit steigender Mischdauer kontinuierlich an.

Die erwähnten (und erwartete) Ergebnisse wurden mittels der objektiven Meßmethode bestätigt. Kolorimetrisch festgestellte α -Winkelwerte sind als eine Funktion von der Mischzeit (im untersuchten Bereich der Mischzeit $\tau_m = 5$ min. bis $\tau_m = 120$ min.) und der Mischintensität $A_i = 20, 40, 60, 80$ und 120 graphisch dargestellt (Abb. 2). Die gewonnenen Daten wurden mit einem Computer-programm ADSTAT verarbeitet. Die Linien im Abb. 2 zeigen eine analytische $\alpha - \tau_m$ Abhängigkeit für obererwähnte Mischintensitäten darstellen. Den Linienvorlauf ist möglich in einer allgemeinen analytischen Form, und zwar

$$\alpha = 1 + B \tau_m^C \quad ([\alpha] = ^\circ, [\tau_m] = \text{min}) \quad (1)$$

zu beschreiben, wo die Beizahl B und Exponent C für jede Mischintensität die in der Tab. I angegebene Werte zeigen.

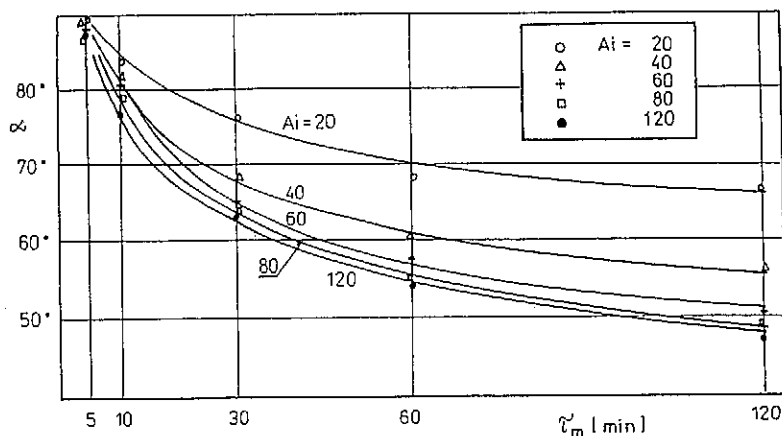


Abb. 2 Leitstrahlwinkel α in Abhängigkeit von der Mischzeit τ_m und Mischintensität A_i . System $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Tab. I Die Beizahl B - und Exponent C -Werte in der Gleichung (1) in Abhängigkeit von der Mischintensität A_i . System $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$

A_i	20	40	60	80	120
B	103,59	109,63	113,15	114,17	114,80
C	-0,0960	-0,1474	-0,1678	-0,1814	-0,1852

Der Linienvorlauf zeigt, daß im Arbeitsbereich der Mischdauer kein nennenswerter Entmischungsprozess verläuft. Ferner ist zu sehen, daß die Absolutwerte der der Beizahl B und des Exponenten C mit steigender Mischintensität steigende Tendenz haben; weil aber die Gleichung (1) nur für das untersuchte System und angewandte Bedingungen gültig ist, sie kann nicht zur einer allgemeinen Gleichung transformiert werden.

Qualitativ ähnliche Schlußfolgerungen sind auch für das Vierkomponentensystem $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$ zu beobachten (Abb. 3).

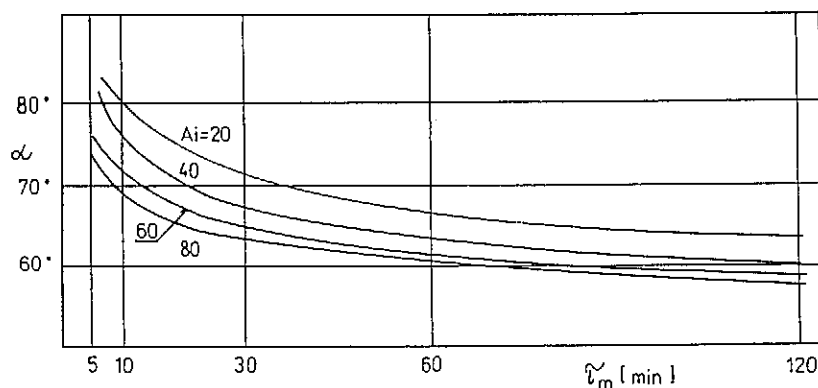


Abb. 3 Leitstrahlwinkel α in Abhängigkeit von der Mischzeit τ_m und Mischintensität A_i . System $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$

Die Versuchsergebnisse bestätigen die Voraussetzung, daß die Mischzeit zum Erreichen des verlangten Mischgrades, welcher als der Wert des α -Winkels charakterisiert wurde, mit der steigenden Mischintensität sinkt. In einem begrenzten Bereich kann man zum erfolgreichen Mischen unterschiedliche Kombinationen der Mischzeit τ_m und der Mischintensität A_i wählen. Diese Tatsache kann eine wichtige Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit des Mischprozesses mit einem stochastischen "dyna-Mischer" haben.

Wirtschaftliche Aspekte des "dyna-Mischer"-Verfahrens

Vom technologischen Standpunkt ist Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ein wichtiger Entscheidungsfaktor. Deshalb ist anzunehmen, daß der Hauptteil der Bearbeitungskosten zur Herstellung eines Feststoffgemenges mit dem notwendigen Mischungsgrad von den Verweilzeiten und der Energiekosten abhängig sind.

Bei dem Mischen des Feststoffgemenges in untersuchten stochastischen Mischer scheint der Prozess mit möglichst hoher Mischintensität günstig zu sein, weil die Versuchsergebnisse zeigen, daß es möglich ist den notwendigen Mischungsgrad in kürzeren Zeiten zu erreichen was auch der Materialfluß durch den Mischer erhöht.

Zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Prozesses ist es aber nötig vor allem auch die Energiekosten feststellen, da der Energieverbrauch bei höher Mischintensität auch wesentlich höher ist als bei niedrigeren.

Die Leistungsaufnahme N_p des stochastischen Mischer ist nicht konstant, sondern im Laufe des Mischen in der Abhängigkeit von der momentanen Drehzahl der beiden Achsen veränderlich. Deswegen wurde es nötig die Leistungsaufnahme als ein Mittelwert N_{pm} [kW] für verschiedene Mischintensitäten A_i zu definieren. Die experimentell festgestellte Mittelwerte N_{pm} im Versuchsbereich $20 \leq A_i \leq 120$ und für gleiche sonstige Bedingungen sind im Abb. 4 dargestellt.

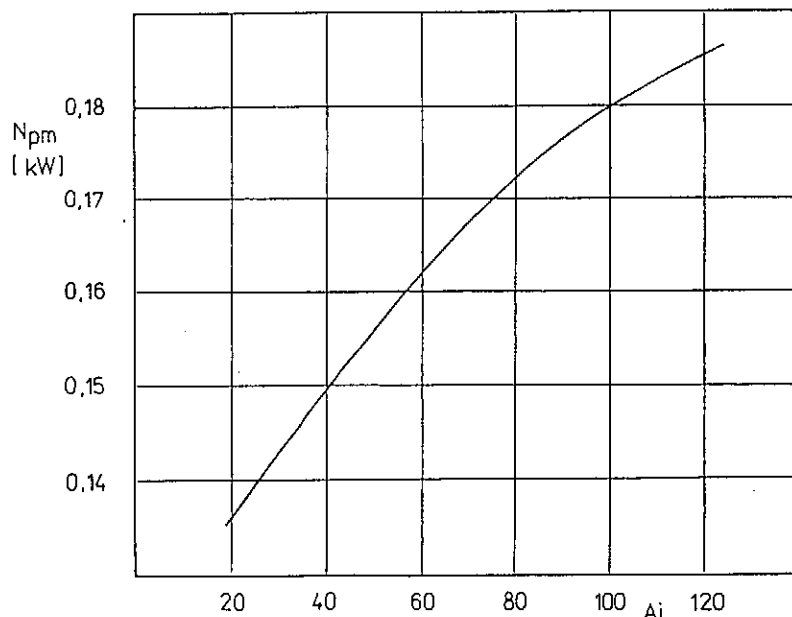


Abb. 4 Abhängigkeit der mittleren Leistungsaufnahme N_{pm} von der Mischintensität

An der Basis der Gleichung (1) wurden für das Dreikomponentensystem die Mischzeiten zum Erreichen des Mischungsgrades, der den α -Werten 55° , 60° , 65° , 70° und 75° entspricht, und für die Mischintensität $A_i = 20, 40, 60, 80$ und 120 , ermittelt. Durch Multiplikation mit der dazugehörigen Leistungsaufnahmemittelwerten wurde der gesamte Energieverbrauch N als eine Funktion der Mischintensität A_i und des Mischungsgrades errechnet. Die Ergebnisse sind graphisch im Abb. 5 abgebildet.

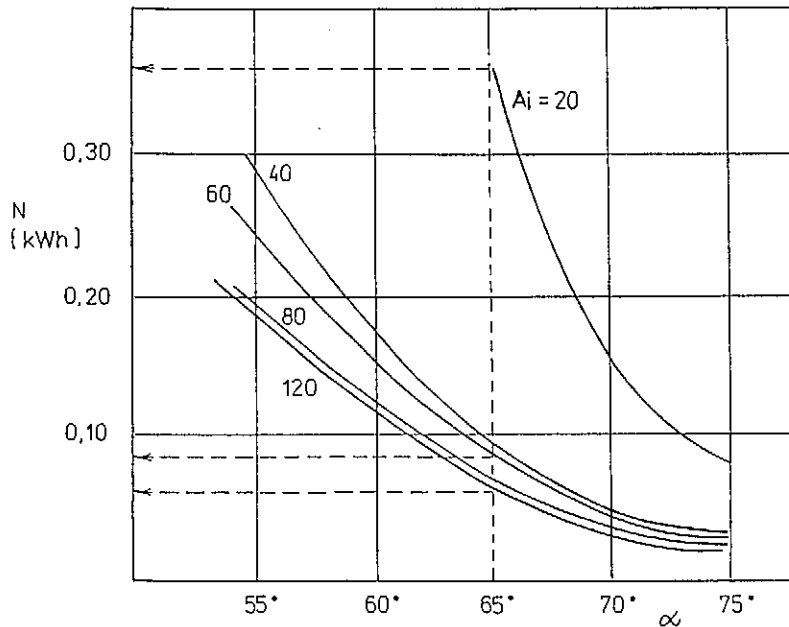


Abb. 5 Energieverbrauch N in der Abhängigkeit von Leitstrahlswinkel α und Mischintensität A_i

Die Ergebnisse deuten daran, daß die untersuchte Dreikomponentenmischung unter den erwähnten Versuchsbedingungen in dem "dyna 10-Mischer" vom wirtschaftlichen Standpunkt aus am günstigsten bei der höchsten Mischintensität verläuft. Es ist zu sehen, daß z.B. zum Erreichen des Mischungsgrades, der dem α -Wert 65° entspricht, für die Mischintensität $A_i = 120$ der Energieverbrauch $0,026$ kWh (100%) gleich ist. Der gesamte Energieverbrauch steigt mit sinkender Mischintensität, so daß für $A_i = 60$ schon $0,08$ kWh (307%) und für $A_i = 20$ sogar $0,344$ kWh (1320%) erreicht wird. Der Mischprozess mit der höheren Mischintensität A_i ermöglicht ferner eine bessere Nutzung des Mixers.

Die erwähnte Schlußfolgerungen könnten auch für die mehrkomponente Feststoff-Gemengemische im industriellen Maßstab nutzbar sein. Jedenfalls wäre

es nötig weitere Versuche auf einem größeren Gerät durchzuführen und dabei bei der Übertragung von Ergebnissen aus Modellversuchen (wie auch bei den anderen Fallmischerntypen) die modifizierte Froude-Zahl $Fr_{Mm} = lAi^2g^{-1}$ konstant zu halten.

Anerkennung

Dankend erwähnt sei die materielle Unterstützung durch die Spende des "dyna 10-Mischers", mit welcher die Firma "dynatherm W.Heimbeck GmbH." zur unserer Pigmentforschung bedeutend beigetragen hat.

Literatur

1. Stange K.: Ing. Arch. **20**, 398 (1952).
2. Stange K.: Chem.-Ing.-Tech. **26**, 150 (1954).
3. Stange K.: Chem.-Ing.-Tech. **35**, 580 (1963).
4. Weydanz W.: Chem.-Ing.-Tech. **32**, 343 (1960).
5. Štěrbáček Z., Tausk P.: *Mixing in the Chemical Industry*, Pergamon Press, Oxford-London 1965
6. Judd D.B.: *Color in Business, Science and Industry*, 2nd edition., J.Wiley & Sons, New York 1969
7. Kaspar T.: *Das Vermengen der Rohstoffe zur Pigmentenherstellung in einem Mischer mit stochastischer Behälterbewegung*, Diplomarbeit, Universität Pardubice 1996.
8. Weinekötter R., Reh L.: Chem.-Ing.-Tech. **67**, 1507 (1995).