

Ultraschall-gestützte Produktion nanoskaliger Dispersionen und Emulsionen

Thomas Hielscher

Hielscher Ultrasonics GmbH, Warthestr. 21, 14513 Teltow, Germany, www.hielscher.com

Abstract

Ultraschall ist eine bekannte und geprüfte Methode für die Partikel- bzw. Tropfengrößenreduktion in Dispersionen und Emulsionen. Ultraschallprozessoren werden aufgrund ihres Potentials beim Desagglomerieren und der Reduktion von Primary-Partikeln eingesetzt, um nanoskalige Slurries, Dispersionen und Emulsionen herzustellen. Dies geschieht durch die mechanischen Effekte der Ultraschallkavitation in Flüssigkeiten. Zudem können durch die Kavitationsenergie des Ultraschalls chemische Reaktionen beeinflusst werden. Dies ist als Sonochemie bekannt. Das beständige Wachstum des Marktes für Nanomaterialien lässt gleichzeitig die Nachfrage nach Ultraschallprozessoren für die industrielle Produktion steigen. In diesem Stadium ist die Energieeffizienz der Ultraschallsysteme wichtig. Da die benötigte Energie pro Gewicht beziehungsweise Volumen des zu behandelnden Materials direkt mit der Größe des Ultraschallequipments korreliert, ist die Optimierung der Prozesseffizienz essentiell wichtig, um Investitions- und Betriebskosten zu reduzieren. Zudem wird es dadurch möglich, die im Labor- und Technikumsmaßstab optimierten Konfigurationen linear auf Produktionsebene hochzuskalieren. Ein Scale-up hinsichtlich des Energieeintrages allein reicht hierfür nicht aus.

1. Einführung

Ultraschall ist eine äußerst effiziente Prozessmethode zur Herstellung, Bearbeitung und Verarbeitung von Nanomaterialien. Die Erzeugung von Ultraschallkavitation in Flüssigkeiten führt zu einer schnellen und kompletten Entgasung des flüssigen Mediums, initiiert zahlreiche chemische Reaktionen durch das Generieren freier chemischer Ionen (Radikale), beschleunigt chemische Reaktionen durch ein vereinfachtes und verbessertes Durchmischen der Reaktanten, verbessert Polymerisations- und Depolymerisations-Reaktionen durch temporäres Dispergieren der Aggregate oder durch dauerhaftes Aufbrechen von chemischen Bindungen in Polymerketten, erhöht die Emulgierate und steigert die Diffusionsrate, produziert hochkonzentrierte Emulsionen oder einheitliche Dispersionen mikro- oder nanoskaliger Materialien, unterstützt die Extraktion von Substanzen, zum Beispiel Enzyme aus Tier-, Pflanzen-, Hefe- oder Bakterienzellen, entfernt Viren von infiziertem Gewebe und erodiert beziehungsweise bricht Partikel, einschließlich Mikroorganismen. Ultraschall kann sowohl im Labor als auch im Technikum getestet werden, bevor die Ergebnisse linear auf ein kommerzielles Produktionslevel hochskaliert werden.

2. Ultraschallkavitation

Ultraschall mit niedriger Intensität oder mit hoher Frequenz wird hauptsächlich für Analysen, nichtdestruktive Tests und bildgebende Verfahren verwendet. Hochintensiver Ultraschall wird dagegen für Flüssigkeitsprozesse wie zum Beispiel das Mischen, Emulgieren, Dispergieren und Desagglomerieren ebenso wie für das Nass-Mahlen eingesetzt. Wird ein flüssiges Medium bei hohen Intensitäten beschallt, so werden Schallwellen in die Flüssigkeit eingetragen, die – abhängig von der Frequenz – in alternierenden Hochdruckzyklen (Kompression) und Niederdruckzyklen (Rarefaktion) resultieren. Während der Niederdruckzyklen werden durch die hochintensiven Ultraschallwellen kleine Vakuumbblasen oder Hohlräume in der Flüssigkeit erzeugt. Sobald die Vakuumbblasen ein Volumen erreichen, bei dem sie keine weitere Energie absorbieren können, platzen sie während eines Hochdruckzyklus. Dieses Phänomen wird Kavitation genannt. Kavitation, das ist „die Formation, das Wachstum und der implodierende Kollaps von Blasen in einer Flüssigkeit. Der Kavitationskollaps erzeugt lokal intensive Hitze (~5000 K/ ~4700 °C), hohe Drucke (~1000 atm/ ~1000 bar), außerordentliche Erhitzungs- und Abkühlraten (>109 K/sec) und Flüssigkeitsstrahlen (~400 km/h)“ [4]. Kavitation kann auf verschiedene Weise erzeugt werden: Zum Beispiel durch Hochdruckdüsen, Rotor-Stator-Mischer oder Ultraschallprozessoren. In allen diesen Systemen wird der Energieeintrag in Reibung, Turbulenzen, Wellen und Kavitation umgewandelt. Der Anteil des Energieeintrags, der in Kavitation umgewandelt wird, hängt von verschiedenen Faktoren ab, die den Bewegungsmechanismus der Kavitation erzeugenden Geräte bestimmen. Die Intensität der Beschleunigung ist einer der wichtigsten Faktoren, der die effiziente Umwandlung von Energie in Kavitation beeinflusst. Höhere Beschleunigung erzeugt höhere Druckunterschiede. Dies wiederum steigert die Wahrscheinlichkeit, dass Vakuumbblasen anstatt Wellen erzeugt werden, die sich im flüssigen Medium fortpflanzen. Dabei gilt: Je höher die Beschleunigung, desto höher ist der Anteil an Energie, der in Kavitation umgewandelt wird. Bei einem Ultraschallwandler wird die Beschleunigungsintensität durch die Oszillationsamplitude bestimmt. Höhere Amplituden resultieren in einer effektiveren Erzeugung von Kavitation. Zusätzlich zur Intensität sollte die Flüssigkeit so beschleunigt werden, dass nur minimale Verluste hinsichtlich Turbulenzen, Reibung und Wellenerzeugung entstehen. Aus diesem Grund ist eine unilaterale Bewegungsrichtung optimal.

3. Materialien

Nanomaterialien sind ein wesentlicher Bestandteil unterschiedlichster Produktkategorien, wie zum Beispiel von Farben, Lacken, Sonnenschutzmitteln, leitfähigen Beschichtungen und robusten Leichtgewicht-Kunststoffverbundstoffen geworden. Die Herstellung und Bearbeitung dieser Materialien ist an schnelle technologische Fortschritte geknüpft. Daher werden innovative, neue Möglichkeiten für viele industrielle Prozesse entwickelt. Nano-Feststoffe lassen sich in drei

übergeordnete Kategorien unterteilen: Metalloxide, Nanoclays und Carbon Nanotubes (CNTs; dt. Kohlenstoffröhren). Zu den Metalloxid-Nanopartikeln zählen nanoskaliges Zinkoxid, Titanoxid, Eisenoxid, Zeroxid und Zirkoniumoxid, ebenso wie Mischmetall-Verbundstoffe, beispielsweise Indium-Zinn. Im Allgemeinen werden Nanomaterialien als Stoffe definiert, die eine Größe von weniger als 100 nm aufweisen. Wird die Partikelgröße des Materials reduziert, so ändern sich seine Eigenschaften, zum Beispiel die Farbe, die Interaktion mit anderen Stoffen und die chemische Reaktivität. Die Veränderung der Materialeigenschaften wird durch die Veränderung der elektronischen Eigenschaften verursacht. Durch die Partikelgrößenreduktion wird die Partikeloberfläche vergrößert. Aufgrund dessen kann ein höherer Prozentsatz von Atomen mit anderen Substanzen reagieren, beispielsweise mit der Matrix von Harzen. Die Oberflächenaktivität ist ein Schlüsselaspekt beim Einsatz von Nanomaterialien. Agglomeration und Aggregation blockieren die Oberfläche und verhindern somit Kontakt und Reaktion mit anderen Stoffen. Nur fein dispergierte oder einzeln dispergierte Partikel erlauben es, das volle Potential eines Materials zu nutzen. Folglich reduziert eine gute Dispersion die Menge der benötigten Nanomaterialien, um die gleichen Effekte zu erzielen. Da die meisten Nanomaterialien relativ teuer sind, ist dieser Aspekt von hoher Wichtigkeit für die Kommerzialisierung von Produktformulierungen, die Nanomaterialien enthalten. Heutzutage werden die meisten Nanomaterialien im Trockenprozess hergestellt. Daraus folgt, dass sie bei der Weiterverarbeitung in flüssige Formulierungen eingemischt werden müssen. Die meisten Nanopartikel agglomerieren jedoch sobald sie nass werden. Insbesondere Carbon Nanotubes sind äußerst kohäsiv, wodurch ein Dispergieren in Flüssigkeiten, zum Beispiel Wasser, Ethanol, Öl, Polymeren oder Epoxydharzen erschwert wird. Daher ist eine effektive Methode des Desagglomerierens und Dispergierens notwendig, um die Bindungskräfte nach dem Durchfeuchten der mikro- und nanoskaligen Pulver zu brechen.

4. Effekte

Ultraschall wird für zahlreiche physikalische, chemische und biologische Prozesse eingesetzt. Homogenisieren, Emulgieren und Dispergieren sind Beispiele für physikalische Prozesse. Die meisten Anwendungen von Hochleistungs-Ultraschall basieren auf den Kavitationseffekten. Die physikalischen Effekte der Kavitation werden bei der Top-Down-Erzeugung von Nanopartikeln genutzt. Dabei werden die Partikel durch die Kavitationskräfte in ihrer Größe reduziert. Dazu zählt auch das Aufbrechen von Agglomeraten und Aggregaten. Bei der Bottom-Up-Herstellung von Nanopartikeln und Nanokristallen (Ausfällung oder Kristallisation) werden die physikalischen Effekte in Kombination mit chemischen Effekten genutzt. Hier erfüllt Ultraschall mehrere Aufgaben bei der Initiierung der Impfkristalle, der darauffolgenden Kristallbildung und dem Kristallwachstum.

4.1. Dispergieren und Desagglomerieren

Ultraschallgestütztes Dispergieren erfolgt aufgrund von Mikroturbulenzen, die durch Druckschwankungen und Kavitation verursacht werden. Untersuchungen verschiedener Materialien, zum Beispiel wässriger Lösungen mit unterschiedlichem Feststoffgehalt an nanoskaligem Siliziumoxidpulver und sprühgetrockneten Agglomeraten, haben den deutlichen Vorteil von Ultraschall im Vergleich mit anderen Technologien, wie Rotor-Stator-Mischern (Ultra Turrax) und Kolloidmühlen, gezeigt. Besonders für Stoffe mit einer geringen Größe von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern ist Ultraschallkavitation äußerst effektiv beim Aufbrechen von Agglomeraten, Aggregaten und sogar Primaries (Primärpartikeln). Wird Ultraschall für das Mahlen von hochkonzentrierten Batches eingesetzt, so lassen die Flüssigkeitsstrahlen, die durch die Ultraschallkavitation entstehen, die Partikel mit Geschwindigkeiten von bis zu 1000 km/h miteinander kollidieren. Dadurch werden die Van der Waals-Kräfte der Agglomerate und sogar der Primaries gebrochen. Große Partikel unterliegen der Oberflächenerosion (durch den Kavitationskollaps im umgebenden Medium) oder der Partikelgrößenreduktion (aufgrund der Fission durch die interpartikuläre Kollision oder durch den Kollaps der Kavitationsblasen, die sich auf der Partikeloberfläche bilden).

4.2. Emulgieren

Implodiert eine Kavitationsblase in der Nähe der Oberflächengrenze zweier nicht-mischbarer Flüssigkeiten, kann die resultierende Schockwelle zu einem sehr effizienten Mischergebnis führen. Stabile Emulsionen, die durch Ultraschall erzeugt werden, können in der Textil-, Kosmetik-, Pharma- und Lebensmittelindustrie ebenso wie in der Petrochemie eingesetzt werden. Mittels Ultraschall generierte Emulsionen sind häufig stabiler und benötigen - falls überhaupt - weniger grenzflächenaktive Stoffe zur Stabilisierung als herkömmlich hergestellte Emulsionen. Da Ultraschall vollständig kontrollierbar und hinsichtlich der Einstellung von Amplitude, Druck und Temperatur anpassungsfähig ist, bietet sich Ultraschall als effektives Instrument an, um Emulsionen mit kleinerer Tropfengröße innerhalb einer engen Größenverteilung zu erhalten.

4.3. Sonochemie

Neuere Studien zum Effekt von Ultraschall auf Pulversuspensionen haben gezeigt, dass die Partikel in solch heftigen Kollisionen aufeinandertreffen können, dass es bei Metallen zur Fusion kommen kann. In einigen Fällen durchlaufen die kollidierenden Partikel dabei chemische Reaktionen. Daher entsteht, wenn Kupfer und Schwefel zusammen für eine Stunde beschallt werden, 65 % Cu₂S [1]. Zu den chemischen Effekten zählen die Bildung von OH⁻ und H⁺ Formen und Wasserstoffperoxid. Zu den Ultraschalleffekten, die sich auf chemische Reaktionen (Sonochemie) auswirken, gehören auch Hydrolyse-, Oxidations- und Depolymerisationsprozesse.

5. Prozesse

Ultraschall ist eine vielfältig einsetzbare Technologie: von Reinigungsbädern bis zu Sensoren, von tauchfähigen Schallwandlern bis hin zu Verneblern, vom zahnärztlichen Werkzeug bis hin zu medizinischen Bildern. Diese Anwendungen unterscheiden sich voneinander, da sich auch die jeweiligen Parameter des Ultraschalls stark voneinander unterscheiden. Für jede spezifische Anwendung und jeden Prozess existiert eine spezifische optimale Parameterkonfiguration. Für neue Prozesse und Formulierungen muss diese Konfiguration ausfindig gemacht werden. Im Folgenden werden die für Flüssigkeitsprozesse wichtigen Parameter untersucht.

5.1 Die Parameter

Ultraschall-gestützte Flüssigkeitsprozesse werden von bestimmten Parametern bestimmt. Zu den Wichtigsten zählen Amplitude, Druck, Temperatur, Viskosität und Stoffkonzentration. Das Prozessergebnis, zum Beispiel die Partikelgröße, für eine gegebene Parameterkonfiguration ist daher eine Funktion der Energie in Korrelation zum beschallten Volumen. Die Funktion verändert sich mit der Verschiebung der individuellen Parameter. Zudem ist die aktuelle Leistung der Sonotroden-Oberfläche eines Ultraschallgerätes abhängig von den Parametern.

5.1.1 Die Oberflächenintensität

Die erzeugte Leistung pro Sonotroden-Oberfläche ist die Oberflächen-Intensität (I). Die Oberflächen-Intensität ist abhängig von Amplitude (A), Druck (P), Reaktorvolumen (VR), Temperatur (T), Viskosität (η) und weiteren Faktoren.

$$I \text{ [W/mm}^2\text{]} = (\underset{+}{A \text{ [\mu m]}}, \underset{+}{p \text{ [bar]}}, \underset{-}{VR \text{ [ml]}}, \underset{-}{T \text{ [oC]}}, \underset{+}{\eta \text{ [cP]}}, \dots) .$$

Die Auswirkungen der generierten Kavitation hängt von der Oberflächen-Intensität ab. Und somit sind auch die Prozessergebnisse von der Oberflächen-Intensität abhängig. Die Ausgangsleistung eines Ultraschallprozessors ist das Produkt der Oberflächen-Intensität (I) und der Oberfläche (S):

$$P \text{ [W]} / \text{[W/mm}^2\text{]} \cdot S \text{ [mm}^2\text{]}$$

5.1.2 Die Amplitude

Die Amplitude der Oszillation beschreibt die Bewegung der Sonotroden-Oberfläche während einer bestimmten Zeit (z.B. 1/20.000 s bei 20 kHz). Je höher die Amplitude ist, desto höher ist auch die Frequenz, bei welcher der Druck sich senkt und ansteigt. Zusätzlich steigt die Volumenverdrängung bei jeder Auslenkung, was wiederum in einem größeren Kavitationsvolumen (Größe und/oder Anzahl der Kavitationsblasen) resultiert. Wird Ultraschall zum Dispergieren eingesetzt, so

zeigen sich bei höheren Amplituden größere zerstörerische Auswirkungen an den Feststoffpartikeln. Tabelle 1 gibt generelle Werte für einige Ultraschallprozesse an.

Prozess	Amplitude
Reinigen	0,5 bis 2 Mikron
Intensives Reinigen	10 bis 20 Mikron
Dispergieren/Desagglomerieren	10 bis 30 Mikron
Emulgieren	20 bis 60 Mikron
Primary-Partikelgrößenreduktion	40 bis 120 Mikron

Tabelle 1: Allgemeine Amplituden-Empfehlungen

5.1.3 Der Druck

Bei erhöhtem Druck ist Kavitation bei Temperaturen nahe oder über dem Siedepunkt möglich. Desweiteren steigert erhöhter Druck die Intensität der Implosion, welche mit dem statischen Druck und dem Dampfdruck innerhalb der Blase korreliert [5]. Da Ultraschalleistung und Intensität sich mit Druckänderungen rasch verändern, ist eine Pumpe, die konstanten Druck erzeugt, empfehlenswert. Wird die Pumpe dazu genutzt, Flüssigkeiten in eine Durchflusszelle zu pumpen, sollte sie spezifische Flüssigkeitsströme bei entsprechenden Drucken bewältigen können. Diaphragma- oder Membranpumpen, Schlauchpumpen, Peristaltikpumpen und Kolbenpumpen erzeugen alternierende Druck-Fluktuationen. Kreiselpumpen, Zahnradpumpen, Schneckenpumpen und Exzentrerschneckenpumpen, welche die zu beschallende Flüssigkeit bei kontinuierlich stabilem Druck befördern, sind zu bevorzugen.

5.1.4 Leistung und Intensität vs. Energie

Oberflächen-Intensität und Gesamtleistung beschreiben nur die Prozessintensität. Auch das Volumen der beschallten Flüssigkeit und Beschallungsdauer bei einer gewissen Intensität müssen berücksichtigt werden, um einen Ultraschallprozess zu beschreiben und ihn somit skalierbar und reproduzierbar zu machen. Bei einer gegebenen Parameterkonfiguration ist das Prozessergebnis, beispielsweise die Partikelgröße oder die chemische Umwandlung, abhängig von der eingebrachten Energie pro Volumen (E/V).

$$\text{Result} = f(E/V)$$

Dabei ist die Energie (E) das Produkt der Ausgangsleistung (P) und der Beschallungsdauer (t).

$$E \text{ [Ws]} = P \text{ [W]} \cdot t \text{ [s]}$$

Änderungen der Parameterkonfiguration resultieren in einer veränderten Ergebnisfunktion. Dies wiederum verändert die Energiemenge (E), die bei einem gegebenen Probenwert (V) benötigt wird, um einen bestimmten Ergebniswert zu erzielen. Aus diesem Grund ist es nicht ausreichend, eine bestimmte Ultraschalleistung einzusetzen, um ein gewünschtes Ergebnis zu erreichen. Es ist ein anspruchsvolleres Vorgehen erforderlich, um die benötigte Leistung und die Parameterkonfiguration, bei welcher die Energie in das Prozessmaterial eingetragen werden soll, zu identifizieren.

6. Dreistufiges Konzept

Indem die Prozessentwicklung auf drei Ebenen abläuft, werden die Kosten und das Risiko der Entwicklung deutlich reduziert. Die Prozessentwicklung setzt sich aus drei Stufen zusammen: Machbarkeitsstudie, Optimierung und Scale-Up. Weil das Probenvolumen gering ist, kann der Entwicklungsprozess beschleunigt werden, da die reproduzierbaren und skalierbaren Ergebnisse auf dem Verhältnis von Energie/Volumen basieren.

6.1 Machbarkeitsstudie

Der Fokus der Machbarkeitsstudie liegt darin, das Potential für eine spezielle Produktformulierung oder einen speziellen Prozess herauszufinden. Wenn nicht schon Datenmaterial von ähnlichen Formulierungen oder Prozessen vorhanden ist, zählt hierzu das systematische Testen verschiedener Parameterkonfigurationen. Beginnt man die Versuche mit einer beliebigen Parameterkonfiguration, ist die Wahrscheinlichkeit, dass es sich dabei um die optimale Konfiguration handelt, ziemlich gering. Auch die Energie pro Volumen, die notwendig ist, um bei dieser beliebigen oder bei der optimalen Konfiguration das angestrebte Ergebnis zu erzielen, muss erst herausgefunden werden. Basierend auf der Voraussetzung, dass das Prozessergebnis für eine gegebene Parameterkonfiguration die Funktion der Energie pro beschalltem Volumen ist, so ergibt sich daraus, dass – falls irgendein Ergebnis erreicht werden konnte – es durch höheren Energieeintrag verbessert wird. Aus diesem Grund sollten die ersten Tests bei sehr hohem Energieeintrag pro Volumen bei hoher Intensität durchgeführt werden. In diesem Stadium sind kleine Probenvolumina empfehlenswert, da die Beschallungsdauer bei gegebener Größe der Ultraschalleinheit verkürzt wird. Kleinere Volumina reduzieren auch den Verbrauch des Probenmaterials. Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn es sich um wertvolle Materialien handelt. Am wichtigsten ist die gleichmäßige Verteilung der Ultraschallenergie in der Probe. Da die Ultraschall-Intensität mit der Entfernung von der emittierenden Oberfläche abnimmt, ist eine kurze Entfernung von der Sonotroden-Stirnfläche zu bevorzugen. Wird ein kleines Flüssigkeitsvolumen beschallt, ist es einfach, die Entfernung von der Sonotrode möglichst gering zu halten. Die Tabelle 2 zeigt typische Energie/Volumen-Level für Ultraschallprozesse, die optimiert werden. Wenn während der ersten

Ultraschalltests noch nicht die optimale Konfiguration gefunden wurde, so lassen die typischen Werte, die während 10 – 50 weiterer Versuche erzielt wurden, erkennen, ob sich irgendwelche Effekte beim beschallten Material zeigen.

Prozess	Energie/Volumen	Probenvolumen	Leistung	Zeit
Simple	< 100Ws/ml	10ml	50W	<20s
Medium	100Ws/ml bis 500Ws/ml	10ml	50W	20 bis 100s
Hard	> 500Ws/ml	10ml	50W	>100s

Tabelle 2: Typische Beschallungswerte

Sobald Energie in Flüssigkeiten eingetragen wird, erhitzt sich das flüssige Medium. Um einen hohen Energieeintrag pro Volumen zu ermöglichen, ist eine Kühlung erforderlich. Bild 1 zeigt den einfachen Aufbau zur Durchführung von Machbarkeitsstudien. Ein Kaltwasserbad (oder anderes Kühlmittel) wird genutzt, um die erzeugte Wärme aus dem kleinen Probenröhrchen (grün) abzuleiten.



Bild 1: Aufbau mit einem 100W Ultraschallgerät für Machbarkeitstests

Durch die Aufzeichnung und Speicherung des effektiven Energieeintrags (mittels PC-Interface oder Powermeter), der Beschallungszeit, der tatsächlichen Amplitude und der Temperatur in Kombination mit den Ergebnissen jeden Versuches können Schlussfolgerungen hinsichtlich der benötigten Energie pro Volumen gezogen werden. Wenn durch die Änderungen eine optimale Konfiguration gefunden wurde, kann diese Konfigurationsleistung während der Optimierung verifiziert werden und anschließend auf ein kommerzielles Level hochskaliert werden. Während der Machbarkeitsstudie sollten auch die Grenzwerte des Ultraschalleinsatzes, beispielsweise Temperatur, Amplitude oder Energie/Volumen, für die spezifischen Formulierungen erforscht werden. Da Ultraschall unter Umständen auch negative Auswirkungen auf Chemikalien oder Partikel haben könnte, müssen die kritischen Bereiche für jeden Parameter untersucht werden, um die folgende Optimierung auf den Parameterbereich zu beschränken, bei welchem negative Effekte nicht auftreten. Für Machbarkeitsstudien empfehlen sich Labor- oder Benchtop-Einheiten, da dadurch die Kosten für Equipment und Proben in solchen Versuchen niedrig gehalten werden. Normalerweise erfüllen Ultraschallgeräte mit 100 bis 1000 Watt die Anforderungen für Machbarkeitsstudien äußerst zufriedenstellend.

6.2 Optimierung

Die während der Machbarkeitsstudien erzielten Ergebnisse können unter Umständen ein hohes Energie/Volumen-Niveau zeigen, das sich bei einem Scale-up nicht als kosteneffektiv erweisen würde. Da diese Versuche nur die generellen Auswirkungen des Ultraschalls widerspiegeln, ist eine Optimierung notwendig, um die Kosteneffizienz von Ultraschall für den jeweiligen Prozess zu ermitteln. Um den energie- und kosteneffizientesten Weg für eine Ultraschallanwendung zu bestimmen und um Ultraschallenergie so einzusetzen, dass die während der Machbarkeitsstudien beobachteten positiven Effekte erreicht werden, ist ein systematisches Vorgehen bei der Optimierung unerlässlich. Während dieser Schritte wird die Korrelation zwischen den relevanten Parametern – insbesondere Amplitude, Druck und Flüssigkeitsformulierung – untersucht. Ziel ist es, die optimale Parameterkonfiguration zu finden, bei welcher mit einem Minimum an Energieeintrag die erwünschten Effekte erreicht werden. Dies ist die effizienteste Konfiguration. Da dieser Energie/Volumen-Wert die Basis für das Scale-up auf kommerzieller Ebene bildet, werden anhand der genauen Optimierungsergebnisse Informationen gewonnen, welche die Effizienz sichern und bei der Einsparung von Betriebs- und Wartungskosten helfen. Auf dieser Stufe sind systematische Batch-Proben hilfreich, um die wichtigsten Parameter für den spezifischen Prozess zu ermitteln. Batch-Versuche dienen häufig auch als Indikator für die Korrelation zwischen spezifischen Parametern und dem Prozessergebnis. Bild 2 zeigt die Ergebnisse eines Versuches mit jeweils zwei unterschiedlichen Werten der Intensität und Massekonzentration. Die Ergebnisse bilden ab, dass eine höhere Aerosol-Konzentration die Prozesseffizienz verbessert.

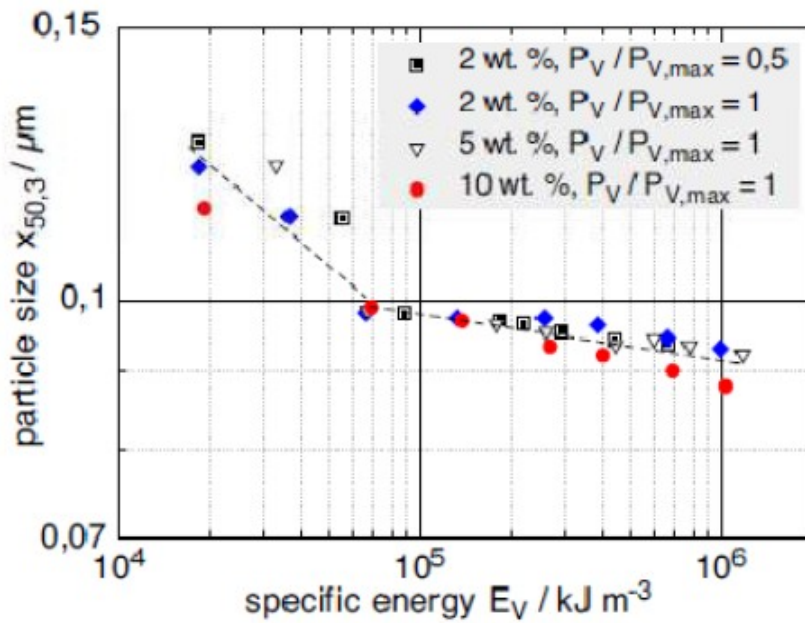


Bild 2: Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Dispersion (UIP1000) [3]

Bei Batch-Versuchen, wie in Bild 1 gezeigt, ist der Druck auf Umgebungsdruck beschränkt. Aus diesem Grund werden Durchflusszellen benötigt, um die Korrelation zwischen Druck und Prozesseffizienz zu ermitteln.

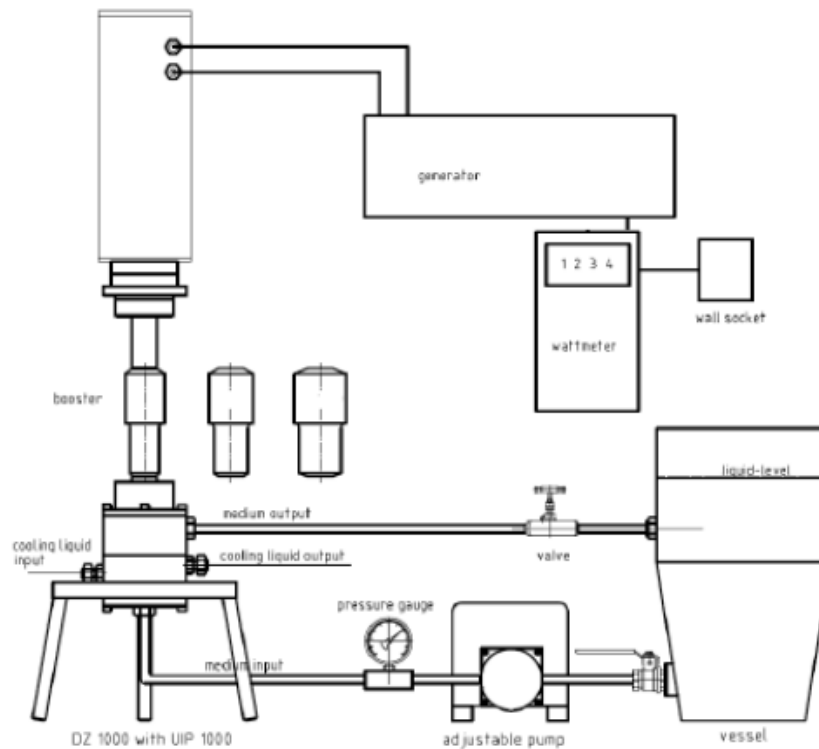


Bild 3: Ablaufschema für ein Optimierungs-Setup

Für die Optimierung auf dieser Stufe sind Ultraschalleinheiten mit 500 Watt bis 2000 Watt sehr geeignet. Insbesondere, wenn es verfügbare Informationen über die Beschallung ähnlichen Materials gibt, sollte das Ultraschallsystem in der Lage sein, eine große Bandbreite aller Parameter abzudecken. Für Nanomaterialien sollten Amplituden zwischen 10 und 100 Mikron getestet werden. Für die meisten Anwendungen sind Drucke wie der Umgebungsdruck oder 2 bis 3 bar über Umgebungsdruck ausreichend. Bei sehr festen Materialien können sich bei höheren Drucken mit bis zu 50 bar bessere Ergebnisse erzielen lassen. Auch hier werden der tatsächliche Leistungseintrag, die Beschallungszeit ebenso wie Amplitude, Druck und Temperatur zusammen mit den Ergebnissen jeden Versuches aufgezeichnet und gespeichert. Schlussendlich wird die Versuchseinstellung, die bei niedrigstem Energieeintrag pro Volumen zufriedenstellende Ergebnisse hervorgebracht hat, für das Scale-up ausgewählt. Es ist empfehlenswert, diesen speziellen Versuch und seine Ergebnisse mit einem zweiten Durchlauf bei derselben Konfiguration zu validieren.

6.3 Scale-Up

Ultraschall ist reproduzierbar. Wird Ultraschall auf eine identische Flüssigkeitsformulierung bei einer identischen Prozessparameterkonfiguration angewendet, so ist dieselbe Energie pro Volumen erforderlich, um identische Ergebnisse zu erzielen – unabhängig von der Skalierung des Prozesses. Dadurch ist ein lineares Hochskalieren der optimierten Parameterkonfigurationen auf kommerzielle Produktionsebene problemlos möglich.



Bild 4: Ultraschallsysteme mit 1000 Watt (links) und 16.000 Watt (rechts) für das industrielle Beschallen im Durchflussmodus

Anhand der optimalen Parameterkonfiguration, die während der Optimierungsphase gefunden wurde, und des erforderlichen Energieeintrags pro Volumen kann die benötigte Leistungskapazität für ein Scale-up kalkuliert werden. Die Parameterkonfiguration des finalen Ultraschallsystems ist identisch mit der optimalen Konfiguration. Kommerzielle Ultraschallsysteme sind mit bis zu 16.000 Watt pro individuellem Gerät erhältlich. Solche Systeme können den Amplituden- und Druckanforderungen weitgehend angepasst werden, um die optimale Effizienz umzusetzen. Bild 4 zeigt eine komplette 16.000 Watt Ultraschallanlage mit Generator, Schallwandler, Sonotrode und Durchflusszelle. Für größere industrielle Setups können solche Einheiten auch parallel oder als Serien installiert werden. Solche Cluster sind in ihrer Gesamtleistung fast unbegrenzt. Da die Anpassungen solcher Ultraschalleinheiten sich meist auf Booster, Sonotroden und Durchflusszellen beschränken, ist es normalerweise möglich, die Einheiten - falls nötig - an neue Parameterkonfigurationen anzupassen. Dies kann notwendig werden, wenn sich die Produktrezeptur oder die angestrebten Prozessergebnisse verändern.

7. Zusammenfassung

Durch eine systematische Durchführung der Entwicklungsphase des Ultraschallprozesses können die Kosten und Risiken der Entwicklung und Kommerzialisierung gesenkt werden. Da Machbarkeitstests und Optimierung in kleinem Labor- oder Benchtop-Maßstab durchgeführt werden können und somit nur Ultraschallequipment in kleinem oder mittelgroßem Maßstab benötigt wird, sind Zeitaufwand und Kosten für die systematische Identifikation der optimalen Parameterkonfiguration im Vergleich zu den Einsparungen, die mit einem Scale-up auf Produktionsebene erreicht werden, gering. Dieses systematische Vorgehen ist desweiteren hilfreich, um wichtige Parameter hinter den Prozessergebnissen zu finden. Dies wiederum kann genutzt werden, um bessere Ergebnisse und eine höhere Reproduzierbarkeit zu erreichen.

8. Literatur

- [1] Goh, N.K., Teah, A., Chia, L.S.: Investigations of the effect of ultrasound on some metal and nonmetal systems, in: *Ultrason. Sonochem.*, 1, 41 (1994).
- [2] Kuldiloke, J.: Effect of Ultrasound, Temperature and Pressure Treatments on Enzyme Activity and Quality Indicators of Fruit and Vegetable Juices; Ph.D. Thesis at Technische Universität Berlin (2002).
- [3] Pohl, M., Schubert, H.: Dispersion and deagglomeration of nanoparticles in aqueous solutions, in: *Partec* 2004.
- [4] K.S. Suslick in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; 4th Ed. J. Wiley & Sons: New York, (1998), Vol. 26, 517-541.
- [5] Vercet, A., Lopez, P., and Burgos, J.: Inactivation of heat-resistant pectinmethylesterase from orange by manothermosonication, in: *J. Agric. Food. Chem.*, 47, 432 (1999).