

Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde  
Technische Universität München

**Anreichern und Benetzen von pulverförmigen Lebensmitteln mit  
Flüssigkeiten in diskontinuierlichen Mischaggregaten**

**- Benetzungsvorgänge und verfahrenstechnische Einflussparameter -**

Stefan Palzer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. H. Weisser

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. K. Sommer

2. apl. Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. habil S. Nitz

Die Dissertation wurde am 12.09.00 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft am 19.09.00 angenommen.

Am Gelingen dieser Arbeit hatten eine Reihe von Personen, denen ich an dieser Stelle danken möchte, Anteil.

Zunächst möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Sommer für die Betreuung dieser Arbeit bedanken. Die interessanten Diskussionen mit Ihm waren mit eine große Hilfe, bei der Erstellung dieser Arbeit. Mehr noch möchte ich Ihm für die gewährten fachlichen und finanziellen Freiheiten und Handlungsspielräume danken. Dies ermöglichte es mir, eigenen Ideen nachzugehen und diese mit einem adäquaten Versuchsdesign umzusetzen.

Herrn Prof. Nitz danke ich für die Übernahme des Koreferats und seine Bereitschaft, sich in dieses, für Ihn neue Fachgebiet einzuarbeiten.

Herrn Prof. Weisser möchte ich dafür danken, dass er sich spontan bereit erklärte, als Prüfungsvorsitzender die erforderlichen Prüfungsformalitäten abzuwickeln.

Der Firma *Raps&Co.*, und hier im besonderen den Herren Dr. Höfelmann und Dr. Weinreich sowie Frau Christine Horn, möchte ich für die gewährte finanzielle und materielle Unterstützung und die unkomplizierte und angenehme Zusammenarbeit danken.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank meinen Kollegen am Institut. Vor allem an die überaus angenehme Zusammenarbeit mit meinen Kollegen Heidi Lankes und Gerhard Niederreiter werde ich mich gerne zurückerinnern.

Erwähnt sei aber auch die Werkstatt des Institutes, welche meine Ideen stets in hervorragender Weise in geeignete Versuchsapparaturen umzusetzen wusste.

Natürlich gilt mein Dank auch denjenigen, welche die Arbeit oder Teile davon Korrektur gelesen haben: Meiner Mutter Margret Palzer, meiner Schwiegermutter Waltraud Heilig, Gerhard Niederreiter und natürlich meiner lieben Frau Gabriele Palzer. Sie hat sicherlich durch ihre Rücksichtnahme, ihren Zuspruch und dadurch, dass sie mich in der Phase des „Zusammenschreibens“ weitgehend von allen anfallenden Arbeiten entlastet hat, den größten Anteil am Gelingen dieser Arbeit.

Wie schon viele Doktoranden vor mir, möchte auch Ich diese Arbeit meinen Eltern Margret und Johannes Palzer widmen. Von ihrer finanziellen und moralischen Unterstützung abgesehen, gaben sie meiner persönlichen Entwicklung entscheidende Impulse. Dafür danke ich ihnen.

„Es ist das Problem, das uns dann herausfordert zu lernen, unser Wissen zu erweitern, zu experimentieren und zu beobachten.“

(Karl Popper, 1960) [69]



Gemäß diesem Gedanken ist die vorliegende Arbeit auf der Grundlage eines in der industriellen Praxis existenten Problems entstanden. Doch wäre es ein dürftiges Resultat viereinhalbjähriger Forschung, würde sie lediglich Ansätze zur Lösung dieses speziellen Problems liefern. Es wurde vielmehr zusätzlich versucht, auf dem umfassenden Gebiet der Benetzungsphänomene, wie es Popper ausdrücken würde, näher an die Wahrheit heran zu gelangen. Dahingehend werden im Rahmen dieser Arbeit Theorien über die Benetzbarkeit von Feststoffen und Partikeln aufgestellt und den existierenden Theorien anderer Autoren gegenübergestellt. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei den neu generierten Erklärungsansätzen durchaus auch nur um Theorien handelt, welche es zu widerlegen oder zu bestätigen gilt. Dahingehend wurde versucht, diese Theorien durch entsprechend gestaltete Experimente zu überprüfen bzw. zu falsifizieren. Und genau dies ist gemäß Popper der wissenschaftliche Fortschritt: ein ständiges Generieren neuer Theorien, welche Schritt für Schritt der sogenannten Wahrheit näherkommen. Es bleibt die Hoffnung, dass die vorliegende Arbeit in diesem Sinne zu einem, wenn auch bescheidenen Teil, zum Vermehren der wissenschaftlichen Erkenntnis beiträgt und zugleich einen Anreiz zum Widerlegen der präsentierten Theorien darstellt.

# Inhaltsverzeichnis

Präambel

Symbolverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Vorwort</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Problemstellung</b> .....	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1</b>	<b>Grundlagen des Benetzens von Partikeln mit Flüssigkeiten</b> .....	<b>5</b>
2.1.1	Physikalische Größen zum Beschreiben von Benetzungsvorgängen.....	5
2.1.1.1	Grenzflächenspannung.....	5
2.1.1.2	Kontaktwinkel.....	6
2.1.1.3	Kapillardruck.....	7
2.1.1.4	Laplacedruck.....	8
2.1.2	Spreiten von Flüssigkeiten auf ebenen Oberflächen.....	8
2.1.3	Eindringen von Flüssigkeiten in einzelne Kapillaren.....	13
2.1.4	Eindringen von Flüssigkeiten in Oberflächenrauhigkeiten	19
2.1.5	Eindringen von Flüssigkeiten in poröse Systeme.....	19
<b>2.2</b>	<b>Bindungsmechanismen für Flüssigkeiten in Pulvern</b> .....	<b>26</b>
<b>2.3</b>	<b>Herstellungsprozesse</b> .....	<b>27</b>
<b>2.4</b>	<b>Einflussfaktoren auf die Qualität flüssigkeitsbeladener Pulverprodukte</b> .....	<b>29</b>
2.4.1	Fließfähigkeit von mit Flüssigkeiten versetzten Pulverprodukten.....	29
2.4.2	Agglomerationseffekte beim Anreichern von Pulvern mit Flüssigkeiten.....	33
2.4.2.1	Agglomerationsmechanismen.....	33
2.4.2.2	Haftungsvermögen feuchter Partikel.....	36
2.4.2.3	Flüssigkeitsbedarf für die Agglomeration.....	37
2.4.2.4	Modellierung der partiellen Agglomeration beim Eindüsen von Flüssigkeiten im Pflugscharmischer.....	38
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b> .....	<b>47</b>
<b>3.1</b>	<b>Verwendete Feststoffe</b> .....	<b>47</b>

3.1.1	Schüttgüter.....	47
3.1.1.1	Partikelgrößenverteilung.....	47
3.1.1.2	Elektronenmikroskopische Untersuchung der Pulver.....	50
3.1.1.3	Bestimmung von Feststoffdichte, Stampfdichte und Schüttdichte.....	51
3.1.1.4	Ermittlung der Porengrößenverteilung und der Porosität.....	52
3.1.1.5	Spezifische Oberfläche.....	53
3.1.1.6	Fließfähigkeit der Pulver.....	54
3.1.1.7	Kontaktwinkel der verwendeten Pulver mit verschiedenen Flüssigkeiten.....	55
3.1.2	Charakterisierung der verwendeten Festkörper.....	56
3.1.2.1	Herstellung und Charakterisierung der aufgerauhten Glas-träger und der PS-Kunststoffstreifen.....	56
3.1.2.2	Bestimmung der Eigenschaften der Kunststoffmembranen...	57
3.1.2.3	Charakterisierung der Glaskapillaren.....	58
<b>3.2</b>	<b>Verwendete Flüssigkeiten.....</b>	<b>59</b>
3.2.1	Dichte der verwendeten Flüssigkeiten.....	59
3.2.2	Oberflächenspannung.....	60
3.2.3	Scherviskosität.....	60
<b>3.3</b>	<b>Methoden zur Untersuchung von Benetzungsprozessen</b>	<b>61</b>
3.3.1	Kontaktwinkelmessung.....	61
3.3.1.1	Methode des liegenden Tropfens.....	61
3.3.1.2	Steighöhenmethode.....	63
3.3.2	Untersuchung des Eindringens von Tropfen in Einzelkapillaren.....	65
<b>3.4</b>	<b>Herstellung und Analyse von mit Flüssigkeiten angereicherten Pulvern.....</b>	<b>65</b>
3.4.1	Herstellungsprozess.....	65
3.4.1.1	Aufbau der Versuchsanlage.....	65
3.4.1.2	Feststoffmischer.....	66
3.4.1.3	Düsentypen.....	67
3.4.1.4	Versuchsablauf.....	69
3.4.2	Analytik der hergestellten Produkte.....	69
3.4.2.1	Partikelgrößenanalyse.....	70
3.4.2.2	Bestimmung der Fließfähigkeit über Scherversuche.....	70
3.4.2.3	Bestimmung des Flüssigkeitsgehaltes der Produkte.....	71

<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>72</b>
<b>4.1</b>	<b>Untersuchungen zur Benetzungsfähigkeit und zur Benetzungskinetik</b> .....	<b>72</b>
4.1.1	Eindringen von Flüssigkeiten in einzelne Zylinderkapillaren.....	72
4.1.2	Eindringen von Flüssigkeiten in Pulverschüttungen.....	82
4.1.3	Sättigungsgrade durchfeuchteter Pulverschüttungen.....	93
4.1.4	Spreiten von Flüssigkeitstropfen auf glatten und rauhen Feststoffoberflächen.....	95
4.1.5	Eindringen von Flüssigkeitstropfen in poröse Oberflächen.....	101
<b>4.2</b>	<b>Stoffliche Einflussgrößen auf den Prozess</b> .....	<b>107</b>
4.2.1	Fließfähigkeit und Partikelgröße verschiedener Pulver bei variierenden Flüssigkeitsgehalten.....	107
4.2.1.1	Partikelgröße von mit unterschiedlichen Mengen an Flüssigkeit angereicherten Pulvern.....	107
4.2.1.2	Fließfähigkeit von mit unterschiedlichen Mengen an Flüssigkeit angereicherten Pulvern.....	112
4.2.2	Einfluss der Flüssigkeitseigenschaften auf die Partikelgröße und die Fließfähigkeit der Produkte.....	118
<b>4.3</b>	<b>Einfluss der Anlagenparameter auf die Agglomeration der Pulverprodukte</b> .....	<b>126</b>
<b>4.4</b>	<b>Einfluss der Prozessparameter auf die Agglomeration und Fließfähigkeit der Pulverprodukte</b> .....	<b>130</b>
4.4.1	Temperaturabhängigkeit der Agglomeration und Fließfähigkeit bei Zusatz erstarrender Flüssigkeiten.....	131
4.4.2	Einfluss des Flüssigkeitsmassenstromes durch die Düse auf die Agglomeration .....	133
4.4.3	Einfluss der Mischerdrehzahl auf die Agglomeration.....	135
4.4.4	Einfluss sonstiger Prozessvariablen auf die Agglomeration.....	137
<b>5</b>	<b>Schlussfolgerungen und Perspektiven</b> .....	<b>139</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>144</b>

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Literaturverzeichnis

Anhang

## Abkürzungsverzeichnis

### lateinisches Alphabet

$A_D$	Querschnittsfläche des Sprühkegels
$A_g$	Flächenanteile des Gases an der Querschnittsfläche des Sprühkegels
$A_p$	Flächenanteile der Partikel an der Querschnittsfläche des Sprühkegels
B	Permeabilität
C	Kohäsion
$c_w$	Widerstandsbeiwert für das Umströmen der Partikel
$d_p^*$	für die Berechnung der Stokeszahl relevanter Partikeldurchmesser
$d_a$	Äquivalentdurchmesser
$d_h$	hydraulischer Durchmesser
$d_p$	Partikeldurchmesser
$d_{p1}, d_{p2}$	Durchmesser der kollidierenden Partikel
$d_t$	Durchmesser des schwebenden Tropfens
e	Faktor welcher die Elastizität der Partikel berücksichtigt
f	Flächenanteil
$F_1, F_2$	Scherkräfte
$F_a$	Ausgleichskraft
$f_c$	Druckfestigkeit eines Schüttgutes
$ff_c$	Fließfaktor
$F_k$	durch den Kapillardruck hervorgerufene Kapillarkraft
$F_v$	viskoser Reibungswiderstand beim Durchströmen einer Kapillaren
g	Gravitationskonstante
h	Steighöhe der Flüssigkeit in einer Kapillaren
$h^*$	Flüssigkeitshöhe in einer porösen Feststoffmatrix
$h_a$	Höhe von Rauigkeiten auf der Partikeloberfläche
$h_f$	Höhe der Flüssigkeitsschicht auf der Feststoffoberfläche
$h_{max}$	maximale Steighöhe der Flüssigkeit in einer Kapillare
i, j	Laufindex
$I_g$	Impuls der Gasmasse
$I_p$	Impuls der Partikel
k	Kozeny-Konstanten
K	Konstante

$k^*$	rheologische Konstante
$l$	Länge
$m$	Masse
$m_a$	Agglomeratmasse
$M_a$	gesamte, agglomerierte Masse
$m_g$	Gasmasse
$m_g^*$	Im Mischerinneren in den Sprühkegel eintretende Gasmasse
$m_l$	Flüssigkeitsmasse
$m_p$	Partikelmasse
$N$	Normalkraft
$n_p$	Partikelanzahl
$\rho_k$	Kapillardruck
$\rho_l$	Laplacedruck
$Q_3$	Summenverteilung der Partikelgröße
$R$	prozentualer Anteil der Gesamtmasse welcher agglomeriert ist bzw. Rückstand der Luftstrahlsiebung
$r_{1/n}$	Radius bei welchem die Luftgeschwindigkeit $1/n$ der maximalen Luftgeschwindigkeit beträgt
$r_a$	Radius der Agglomerate
$R_a$	mittlere Rauhtiefe
$r_D$	Durchmesser des Sprühkegels
$Re$	Reynoldszahl
$r_h$	hydraulischer Radius
$r_{Hg}$	Porenradius welcher mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt wurde
$r_k$	Kapillarradius
$r_{kr}$	Krümmungsradius der Phasengrenzfläche
$r_p$	Radius der Feststoffpartikel
$R_t$	Radius des schwebenden Tropfens
$r_t$	Radius eines auf einer Feststoffoberfläche anhaftenden sphärischen Tropfens
$r_{t1}, r_{t2}$	Hauptkrümmungsradien eines auf einer Feststoffoberfläche aufsitzenden Tropfens
$r_{tmax}$	maximaler Radius eines auf einer Feststoffoberfläche aufsitzenden Tropfens
$St_{coal}^*$	kritische Stokes-Zahl für die Koaleszenz von Agglomeraten
$St_{coal}$	Stokes-Zahl für die Koaleszenz von Agglomeraten



$S_v$	spezifisches Volumen
$t$	Zeit
$T$	zum Eindüsen benötigte Zeit
$t_0, t_1, t_2$	Zeitpunkte
$u$	Gasgeschwindigkeit
$u_{max}$	maximale Gasgeschwindigkeit (auf der Achse des Sprühkegels gegeben)
$v$	Geschwindigkeit
$V_0, V_1, V_2$	Tropfenvolumina zu verschiedenen Zeitpunkten
$V_g$	Gasvolumen
$V_p$	Partikelvolumen
$v_p$	Partikelgeschwindigkeit im Strahl
$v_r$	radiale Geschwindigkeit der Partikel beim eintritt in den Sprühkegel
$v_t$	Tropfengeschwindigkeit
$We$	Weberzahl
$x$	Feuchtegehalt bezogen auf die Trockensubstanz
$x_a$	Feuchte bezogen auf die Gesamtmasse
$x_g$	Gesamtfeuchte im Mischer
$y$	Tiefe einer Oberflächenrauigkeit
$z$	Entfernung von der Düsenmündung

### **griechisches Alphabet**

$\alpha$	Öffnungswinkel einer Oberflächenrauigkeit bzw. Neigung der rauhen Feststoffoberfläche
$\beta$	Öffnungswinkel einer Oberflächenerhebung bzw. -vertiefung
$\delta$	Gleichgewichtsfeuchte bei 100 % Luftfeuchte
$\Delta p$	Druckdifferenz
$\varepsilon$	Porosität
$\varepsilon_a$	Porosität der Agglomerate
$\varepsilon_s$	Porosität im Sprühkegel
$\varepsilon_w$	Porosität in der den Sprühkegel umgebenden Wirbelschicht
$\phi$	Trägheitsparameter
$\gamma$	Neigungswinkel der Kapillaren gegen die Vertikale
$\gamma$	Neigungswinkel einer Kapillaren gegen die Vertikale
$\eta_l$	dynamische Viskosität der Flüssigkeit

$\varphi$	Abscheidegrad
$\pi^0$	Reduktion der Grenzflächenspannung infolge der Adsorption von Flüssigkeit an der Feststoffoberfläche
$\Theta$	Kontakt- bzw. Benetzungswinkel
$\Theta_g$	Kontaktwinkel auf einer glatten, nicht porösen Feststoffoberfläche
$\Theta_{ma}$	makroskopischer Kontaktwinkel
$\Theta_{mi}$	mikroskopischer Kontaktwinkel
$\Theta_p$	Kontaktwinkel auf einer porösen Feststoffoberfläche
$\Theta_r$	Kontaktwinkel auf einer rauhen Feststoffoberfläche
$\rho_a$	Dichte der Agglomerate
$\rho_g$	Dichte des Gases
$\rho_l$	Dichte der Flüssigkeit
$\rho_s$	Dichte des Feststoffes
$\Pi_s$	Spreitungskoeffizient
$\sigma_1$	größte Verfestigungsspannung
$\sigma_{l,g}$	Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase (=Oberflächenspannung)
$\sigma_{l,s}$	Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und fester Phase
$\sigma_n$	Normalspannung
$\sigma_{s,g}$	Grenzflächenspannung zwischen fester und gasförmiger Phase
$\tau$	Schubspannung
$\nu_g$	kinematische Viskosität des Gases
$\xi$	Flüssigkeitsanteil am Gasvolumen im Sprühkegel
$\Psi_a$	Formfaktor des mittels Quecksilberporosimetrie bestimmten Porenradius
$\Psi_b$	Formfaktor des hydraulischen Porenradius

## **1 Einleitung**

### **1.1 Vorwort**

Die Nahrungs- und Genußmittelindustrie ist weltweit einer der größten Industriezweige. Multinationale Konzerne erzielen mit dem Absatz von Lebens- und Genußmitteln bis zu 80 Mrd. \$ Umsatz. Viele der produzierten Artikel sind Trockenprodukte, da diese einerseits höhere mikrobiologische und chemische Haltbarkeiten aufweisen und zum anderen im dehydrierten Zustand Transportgewicht und -volumen verringert sind. Wieder ein großer Anteil dieser Waren sind Pulver bzw. werden auf der Basis von Pulvern hergestellt. Oft werden diese Pulverprodukte mit diversen Flüssigkeiten beaufschlagt, um ihnen spezifische Eigenschaften zu verleihen. Bei den Flüssigkeiten kann es sich sowohl um Öle, aufgeschmolzene Fette als auch um wässrige Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen handeln.

Der Zusatz von Flüssigkeiten zu pulverförmigen Rohstoffen kann mehrere Gründe haben. Ölige und wässrige Gewürzextrakte, Gewürzöle oder flüssige Aromenlösungen werden den Pulvern zur Geschmacksgebung zugesetzt. Auf diese Weise werden Gewürz-, Backmischungen oder auch Tabakpulver aromatisiert. Mit Lösungen oder Emulsionen natürlicher oder künstlicher Farbstoffe werden Instantprodukte wie Trockensuppen, Soßenpulver oder Getränkpulver angefärbt, um sie für den Verbraucher optisch ansprechender zu machen. Bei der Herstellung von Lebensmittelzusatzstoffen ist oft lediglich eine Überführung flüssiger Wirkstoffe in eine streufähige Form beabsichtigt (Formulierung). Dazu werden die betreffenden flüssigen Komponenten auf geeignete pulverförmige Trägerstoffe aufgesprüht. Als Wirkstoffe kommen hier sowohl Nahrungsergänzungstoffe als auch sensorisch wirksame Komponenten in Betracht. So werden den Pulvern z.B. flüssige, fettlösliche Vitamine oder auch essentielle Fettsäuren zugesetzt, um den Nährwert der Produkte zu steigern. Ein weiteres Anwendungsgebiet für das Bedüsen von Pulvern mit Flüssigkeiten stellt das Verkapseln (Coating) von hygroskopischen oder leicht oxidierbaren Pulverkomponenten dar. Sollen Pulverpartikel verkapselt werden, so kann dies durch Zusatz verschiedener Flüssigkeiten erfolgen. Werden trocknende Flüssigkeiten zugesetzt, so folgt zusätzlich noch ein nachgeschalteter Trocknungsschritt. Es soll so um einzelne Pulverpartikel eine äußere Hüllschicht, die als Barriere für die Diffusion von Gasen, flüchtigen Substanzen oder Wasserdampf fungiert, aufgebaut werden. In der aromenverarbeitenden Industrie können so Aromastoffe vor Oxidation und Abbau geschützt und Verluste an leichtflüchtigen Komponenten vermieden werden. In einigen Fällen wird auf diese Weise auch eine verzögerte Freisetzung (controlled release) der Wirkstoffe erzielt. Bei pulverförmigen Lebensmittelinhaltsstoffen kann ein derartiges verzögertes Freisetzungsverhalten durchaus erwünscht sein, um die Wirkung der Inhaltsstoffe mit möglichst gleichbleibender Intensität über die Zeitspanne zwischen Produktion und Konsum des entsprechenden Produktes zu gewährleisten. Aber auch die Fließfähigkeit von Produkten kann so unter Umständen erheblich verbessert werden, sofern diese Hüllschicht die Ausbildung von Feststoffbrücken zwischen einzelnen Partikeln durch

Feuchtigkeitsaufnahme, Anlösen und anschließendes Trocknen oder durch Anfrieren stört. Damit wird ein Kompaktieren oder Zusammenfrieren der Einzelpartikel verhindert.

Wie gezeigt, werden bei einer Vielzahl von Prozessen und Produkten flüssige Substanzen auf pulverförmige Trägerstoffe aufgebracht, um entweder die Eigenschaften der Pulver zu verändern, oder aber die Flüssigkeiten in eine streufähige und damit leicht zu dosierende Form zu überführen. Das Anreichern von Pulvern mit Flüssigkeiten erfolgt oft in diskontinuierlichen Systemen. Dies hat zwei Gründe. Zum einen kann durch eine diskontinuierliche Verfahrensweise der angestrebte Flüssigkeitsgehalt der Pulver genauer eingestellt werden. Zum anderen werden oft bedingt durch die große Vielfalt der Produkte und die begrenzten Haltbarkeiten geringe Chargengrößen produziert. Daher empfiehlt sich hier die Anwendung diskontinuierlicher Verfahren.

Stets spielen Benetzungsvorgänge bei den genannten Prozessen eine große Rolle. Da bezüglich dieser Thematik noch vieles unklar und unverstanden ist, soll das Benetzen und Durchfeuchten der Pulverpartikel einen Schwerpunkt dieser Arbeit darstellen.

Der Einfluss verschiedener verfahrenstechnischer Parameter auf die Produktqualität bei derartigen Prozessen ist erst von einigen wenigen Autoren diskutiert worden. Es können jedoch durchaus auch Untersuchungsergebnisse aus anderen verfahrenstechnischen Gebieten wie z.B. der Agglomeration oder der Filtration auf die zu betrachtenden Verfahren übertragen werden.

## 1.2 Problemstellung

Das Anreichern von Pulvern mit Flüssigkeiten erfolgt je nach Chargengröße entweder in diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Produktionsanlagen. Meist wird die Flüssigkeit in die bewegte Pulverschüttung eingedüst. In einigen Fällen erfolgt auch eine Zugabe als Kontinuum, und eine Verteilung wird in einem sich anschließenden Mischprozess bewirkt. Für die Qualität des Endproduktes sind die ablaufenden Benetzungsvorgänge von größter Wichtigkeit. Steht das Anreichern und nicht das Coaten der Pulverpartikeln im Vordergrund, so ist ein möglichst vollständiges Eindringen der Flüssigkeit in die vorhandenen inter- und intrapartikulären Poren der bewegten Pulverschüttung erwünscht. Daher sollen im Rahmen dieser Arbeit zunächst die grundlegenden Vorgänge, die beim Benetzen der Feststoffpartikeln mit der Flüssigkeit ablaufen, untersucht werden. Dabei sind folgende Fragestellungen zu erörtern:

- Wie kann das Eindringen einer Flüssigkeit bei Vorliegen eines Flüssigkeitskontinuums in einzelne, ideal zylindrische Kapillaren modelliert werden?
- Wann und wie schnell penetriert ein Flüssigkeitstropfen in eine ideale Zylinderkapillare?
- Wie schnell durchfeuchtet eine Flüssigkeit eine definierte Pulverschüttung?
- Wie vollständig kann dabei das poröse System bzw. die Pulverschüttung gesättigt werden?
- Welchen Einfluss besitzt die Rauigkeit bzw. die Porosität auf den Kontaktwinkel und damit verbunden auf das Benetzen einer Feststoffoberfläche durch einen Tropfen?
- Wann und wie schnell dringt ein Flüssigkeitstropfen in eine poröse, rauhe Oberfläche ein?

Die Klärung dieser grundlegenden Fragen soll Rückschlüsse auf Maßnahmen zur Realisierung höherer Produktqualitäten ermöglichen. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen das Verständnis der ablaufenden Prozesse verbessern und eine effizientere Gestaltung derselben erlauben.

Des Weiteren sollen stoffliche Einflussfaktoren auf die Qualität der Produkte diskutiert werden. In diesem Zusammenhang stellt sich z.B. die Frage, welche Eigenschaften verschiedene Pulver bei unterschiedlichen Flüssigkeitsgehalten besitzen.

Damit die angesprochenen Benetzungsvorgänge ablaufen können, muß die Flüssigkeit mit der Pulverschüttung in Kontakt gebracht werden. Dazu wird sie in den meisten Fällen vor Auftreffen auf die Partikeln in mehr oder minder große Tropfen überführt. Es kommen hierfür unterschiedliche Zerstäubungsvorrichtungen in Betracht. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die Eignung diverser Systeme für diesen Anwendungsfall zu diskutieren.

Diese Zerstäubungssysteme können im Rahmen von diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Prozessen eingesetzt werden. Für viele Prozesse mit geringen Losgrößen und der damit verbundenen Produktvielfalt sind in Anbetracht der vergleichsweise niedrigen Investitionskosten diskontinuierliche Anlagen wirtschaftlicher als kontinuierliche Verfahren. Ein Vorteil der diskontinuierlichen Produktionsweise ist sicherlich die höhere Genauigkeit des endgültigen Flüssigkeitsgehaltes. Während bei kontinuierlichen Systemen die Massenströme von Pulver und Flüssigkeit genauestens einzustellen und konstant zu halten sind (Problematik des Dosierens), müssen bei diskontinuierlicher Produktionsweise lediglich die entsprechenden Massen eingewogen und gemischt werden. Aus diesen genannten Gründen kommen in der industriellen Praxis in erster Linie diskontinuierliche Verfahren zur Anwendung. Dementsprechend beschränkt sich diese Arbeit auf die Untersuchung der Herstellung von angereicherten Pulvern in diskontinuierlich arbeitenden Systemen. Ziel ist es, dabei ein möglichst homogenes, fließfähiges Produkt mit einer engen, definierten Partikelgrößenverteilung zu erzeugen. Dies soll zudem in einer möglichst kurzen Prozesszeit und unter Vermeidung von Belagbildungen in den Produktionsaggregaten erfolgen. Probleme bereiten Agglomerationsprozesse und der Aufbau von Belägen an den Behälterwänden sowie an den vorhandenen Mischwerkzeugen. Die Agglomeration tritt hier jedoch selten infolge einer Übersättigung der gesamten Schüttung auf. Vielmehr werden einzelne Bereiche der Pulverschüttungen übersättigt oder die mit einzelnen Partikeln in Kontakt kommende Flüssigkeit vermag nicht in das poröse Partikelinnere einzudringen. Agglomerationsprozesse verringern in der Regel die Homogenität des Endproduktes und das um so mehr, je stärker der Flüssigkeitsgehalt der Agglomerate vom Flüssigkeitsgehalt der Gesamtschüttung abweicht. Zusätzlich verbreitert diese Form der ungleichmäßigen Agglomeration die Partikelgrößenverteilung des Endproduktes. Der resultierende Grobkornanteil ist zumeist unerwünscht. Daher sind derartige Agglomerationseffekte soweit wie möglich zu vermeiden, bzw. die Differenz zwischen dem Flüssigkeitsgehalt der Schüttung und demjenigen der Agglomerate zu reduzieren. Aber nicht nur die Agglomeration der Schüttung vermag die Qualität des Endproduktes nachteilig zu beeinflussen. Auch die Fließfähigkeit kann als Qualitätsparameter angesehen werden. Durch schlechte Fließfähigkeiten ergibt sich eine verringerte Effizienz der Abfüllprozesse und u.U. eine geringere Verbraucherakzeptanz.

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit ist somit das Identifizieren von prozesseitigen Einflussfaktoren auf die Agglomeration und die Fließfähigkeit. Es wird dabei zwischen stofflichen, anlagentechnischen und prozesseitigen Einflussgrößen unterschieden. Soweit möglich werden die Einflussfaktoren auf die zugrundeliegenden Benetzungsvorgänge zurückgeführt.

Durch eine gezielte Variation einzelner Einflussgrößen soll es möglich sein, qualitativ hochwertige, fließfähige Pulverprodukte weitgehend agglomeratfrei und effizient zu produzieren.

## **2 Theoretische Grundlagen**

### **2.1 Grundlagen des Benetzens von Partikeln mit Flüssigkeiten**

Für sämtliche der genannten Prozesse ist das Benetzen von Feststoffpartikeln mit Flüssigkeiten ein zentraler Vorgang. Beim Benetzen muß zwischen dem Eindringen der Flüssigkeit in die Kapillaren und dem Spreiten, d.h. dem Verteilen der Flüssigkeit auf ebenen, rauhen und z.T. porösen Partikeloberflächen unterschieden werden. In der Regel geht dem kapillaren Eindringen der Flüssigkeit ins Partikelinnere die Verteilung der Flüssigkeitsmenge über einen bestimmten Bereich der porösen Partikeloberfläche voraus. Daher ist für das Eindringen von Tropfen in poröse Feststoffmatrices die Form des auf der Feststoffoberfläche liegenden Tropfens von großer Bedeutung. Wie bereits erwähnt, soll im folgenden in erster Linie auf das Anreichern von Pulvern mit Flüssigkeiten und weniger auf das Verkapseln derselben mit flüssigen Substanzen eingegangen werden. Dementsprechend steht das Eindringen von verschiedenen Flüssigkeiten in kapillare Strukturen im Vordergrund. Die Flüssigkeit kann bei den zu behandelnden Pulversystemen sowohl in die intra- als auch in die interpartikulären Kapillaren eindringen. Es muß dabei untersucht werden, ob und wie schnell diese Flüssigkeiten in einzelne Kapillaren oder poröse Kapillarsysteme eindringen können und wie vollständig die endgültige Sättigung dieser Porensysteme ausfällt.

#### **2.1.1 Physikalische Größen zum Beschreiben von Benetzungsvorgängen**

##### **2.1.1.1 Grenzflächenspannung**

Verantwortlich für die Existenz der zu untersuchenden Benetzungsvorgänge sind die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der einzelnen Phasen eines Systemes. Die Moleküle von flüssigen oder gasförmigen Phasen sind beweglich und zwischen ihnen treten mehr oder minder starke intermolekulare Anziehungskräfte auf. Bei Molekülen, die sich im Flüssigkeitskontinuum befinden, heben sich diese intermolekularen Anziehungskräfte gegenseitig auf, so dass sich keine resultierende Kraft ergibt. Anders ist dies bei Molekülen an der Phasengrenzfläche. Die Moleküle der benachbarten Phase ziehen die Moleküle der betrachteten Phase schwächer an als dies die eigenen Moleküle tun. Dadurch ergibt sich eine resultierende Kraft, die auf diese grenzflächennahen Moleküle wirkt und die ins Innere des Flüssigkeitskontinuums gerichtet ist [21]. Diese Kraft bewirkt eine Tendenz zur Oberflächenminimierung der Flüssigkeitskontinua. Gleichzeitig ist es dadurch nötig, für eine beabsichtigte Oberflächenvergrößerung Arbeit aufzuwenden. Wird die für die Bildung einer neuen Oberfläche nötige Arbeit auf den Anteil an neu gebildeter Fläche bezogen, so resultiert daraus die sogenannte Grenzflächenspannung  $\sigma$  der beiden betreffenden Phasen [93]. Handelt es sich bei den beiden Phasen um eine flüssige Phase und Luft (oder um den Dampf der Flüssigkeit), so wird diese Grenzflächenspannung als Oberflächenspannung bezeichnet. Die Grenzflächenspannung ist gemäß der Eötvös-Regel temperaturabhängig. Je höher der Energiegehalt der Einzel-

moleküle ist, desto leichter lösen sie sich aus einem Verbund gleichartiger Moleküle heraus. Die Eötvös-Regel unterstellt eine lineare Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der absoluten Temperatur. Mit steigender Temperatur nimmt die Oberflächenspannung ab, um schließlich beim Übergang in den gasförmigen Zustand bei der kritischen Temperatur gegen Null zu konvergieren [21].

### 2.1.1.2 Kontaktwinkel

Treten drei unterschiedliche Phasen in Kontakt, so wirken am Ort der Dreiphasengrenzlinie auch drei verschiedene Grenzflächenspannungen. Bei den betrachteten Systemen, welche aus einer festen, einer flüssigen und einer gasförmigen Phase (i.d.R. Luft oder Dampf) bestehen, handelt es sich im einzelnen um folgende Grenzflächenspannungen: Die Grenzflächenspannung zwischen der flüssigen und der festen Phase  $\sigma_{l,s}$ , die Grenzflächenspannung zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase  $\sigma_{l,g}$  und die Grenzflächenspannung zwischen dem Feststoff und der gasförmigen Phase  $\sigma_{s,g}$ . Diese drei Grenzflächenspannungen, deren Betrag ausschließlich von der chemischen Zusammensetzung der Phasen und dem Druck sowie der Temperatur abhängt, stehen gemäß der Young'schen Gleichung [21] im Gleichgewicht zueinander:

$$\sigma_{s,g} = \sigma_{l,s} + \cos \Theta \cdot \sigma_{l,g} \quad (1)$$

$\Theta$  ist der Winkel, welcher sich zwischen der Phasengrenzfläche flüssig/gasförmig und der Phasengrenzfläche flüssig/fest in unmittelbarer Nähe zur Dreiphasengrenzlinie einstellt. Dieser Winkel wird als Benetzungs-, Rand- oder auch Kontaktwinkel bezeichnet. Anhand des Kontaktwinkels kann eine Aussage über die Benetzungsfähigkeit des Feststoffes im gegebenen Stoffsystem getroffen werden. Je geringer der Kontaktwinkel ist, desto besser kann der Feststoff benetzt werden bzw. desto vollständiger ist die Bedeckung der Feststoffoberfläche mit Flüssigkeit. In Abhängigkeit von dem sich einstellenden Kontaktwinkel wird zwischen nicht benetzenden ( $\Theta \approx 90^\circ$ ), teilweise benetzenden ( $0^\circ < \Theta < 90^\circ$ ) und vollständig benetzenden ( $\Theta \approx 0^\circ$ ) Systemen unterschieden.

Voraussetzung für die Gültigkeit der Young'schen Gleichung ist das Vorliegen einer nicht deformierbaren und nicht löslichen Feststoffoberfläche. Young unterstellt dabei eine scharfe Trennung der drei Phasen. Bis heute ist noch nicht ganz geklärt, ob auch auf molekularer Ebene eine derartige exakte Kontaktlinie zwischen den drei Phasen existiert. Marmur [56] diskutiert zudem eine mögliche Beeinflussung der Grenzflächenspannungen zweier Phasen durch die dritte Phase im Bereich der Dreiphasengrenzlinie. Damit würden die in der Young'schen Gleichung verwendeten Grenzflächenspannungen, von den Grenzflächenspannungen die in einiger Entfernung von der Phasengrenzlinie vorliegen, abweichen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass im Gleichgewicht Flüssigkeitsdampf an der Grenzfläche zwischen Feststoff und Gasphase adsorbiert wird [56, 6]. Dies würde zur folgenden Modifikation der Young'schen Gleichung führen:



$$\sigma_{s,g} = \sigma_{l,s} + \cos \Theta \cdot \sigma_{l,g} + \pi^0 \quad (2)$$

Mit  $\pi^0$  ist hier die Reduktion der Grenzflächenspannung zwischen fester und gasförmiger Phase infolge der Adsorption von Flüssigkeitsdämpfen an der Feststoffoberfläche bezeichnet. Die sich ausbildenden dünnen Flüssigkeitsfilme vermögen in einigen Fällen sogar das theoretisch mögliche vollständige Benetzen fester Oberflächen zu verhindern [2, 35].

Befindet sich die Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig im Gleichgewicht, so handelt es sich um den sogenannten statischen Kontaktwinkel. Benetzungswinkel dynamischer Prozesse werden dementsprechend als dynamische Kontaktwinkel bezeichnet.

Zu differenzieren ist ferner zwischen dem beschriebenen mikroskopischen, ausschließlich material-, druck- und temperaturabhängigen Kontaktwinkel der Young'schen Gleichung und einem makroskopischen, zusätzlich von der Geometrie der Feststoffoberfläche abhängigen Kontaktwinkel [51]. Dieser zu beobachtende Kontaktwinkel ergibt sich als derjenige Winkel, welcher zwischen der makroskopisch sichtbaren Feststoffoberfläche und der Tangente an die Phasengrenzfläche flüssig/gasförmig gemessen wird. Bei lokaler, mikroskopischer Neigung der Festkörperoberfläche liefert die Messung des makroskopischen Benetzungswinkels vom mikroskopischen Kontaktwinkel abweichende Ergebnisse.

### 2.1.1.3 Kapillardruck

Tritt eine Flüssigkeit mit einer Kapillare in Kontakt, so stellt sich an der Innenwand der Kapillare der Benetzungswinkel ein. Dieser bewirkt eine Krümmung der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas. Der Krümmungsradius  $r_{kr}$  der Grenzfläche flüssig/gasförmig berechnet sich in Abhängigkeit vom Radius der Kapillaren  $r_k$  und dem Benetzungswinkel gemäß Gleichung 3:

$$r_{kr} = \frac{r_k}{\cos \Theta} \quad (3)$$

Gleichzeitig gibt der Benetzungswinkel auch die Wirkungsrichtung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit wieder. Bei ausschließlicher Betrachtung der vertikalen Komponente und Multiplikation mit der Phasengrenzlinie ergibt sich daraus eine Kraft in vertikaler Richtung, welche auf die Querschnittsfläche der Kapillare bezogen einem Druck, dem sogenannten Kapillardruck  $p_k$ , entspricht [86].

$$p_k = \frac{2 \cdot \sigma_{l,g} \cdot \cos \Theta}{r_k} \quad (4)$$

Dieser bewirkt ein Eindringen der Flüssigkeit in die Kapillare, sofern der Benetzungswinkel kleiner als  $90^\circ$  ist und damit ein positiver Kapillardruck vorliegt (kapillares Benetzen). Ist der Kontaktwinkel jedoch größer als  $90^\circ$ , so resultiert ein negativer Kapillardruck und die Flüssigkeit vermag bei einem Flüssigkeitskontinuum nicht in die Kapillare einzudringen (kapillare Depression). Dies gilt, wie im Folgenden gezeigt wird, nur z.T. für Flüssigkeitstropfen. Die maximale Steighöhe  $h_{max}$  der Flüssigkeit

kann durch Gleichsetzen des Kapillardruckes mit dem hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule wie folgt berechnet werden:

$$h_{\max} = \frac{2 \cdot \sigma_{l,g} \cdot \cos \Theta}{r_k \cdot g \cdot \rho_l} \quad (5)$$

#### 2.1.1.4 Laplacedruck

Liegt ein frei schwebender oder nur an einer Stelle am Feststoff anhaftender Tropfen einer Flüssigkeit vor, so besitzt dieser Tropfen, bedingt durch die Wirkung der Oberflächenspannung einen bestimmten Innendruck  $p_l$  [21].

$$p_l = \frac{2 \cdot \sigma_{l,g}}{r_t} \quad (6)$$

Dieser Druck wird Laplacedruck und die Gleichung 6 Gauß-Laplace-Beziehung genannt. Der Druck, welcher in einem, auf einer Feststoffoberfläche aufsitzenden Tropfen herrscht, kann unter Verwendung des Krümmungsradius des liegenden Tropfens berechnet werden. Bei zusätzlicher Deformation des Tropfens durch die Schwerkraft muß die Berechnung mit den beiden existierenden Hauptkrümmungsradien des liegenden Tropfens mit der modifizierten Form der Gauß-Laplace-Gleichung durchgeführt werden [21].

$$p_l = \sigma_{l,g} \cdot \left( \frac{1}{r_{t1}} + \frac{1}{r_{t2}} \right) \quad (7)$$

#### 2.1.2 Spreiten der Flüssigkeiten auf ebenen Oberflächen

Das Spreiten der Flüssigkeit auf der Feststoffoberfläche ist ein wichtiger Vorgang beim Verteilen der auf die Feststoffoberfläche der Partikeln aufgetragenen Flüssigkeitsmenge. Die endgültige Tropfenkontur und damit die von einem einzelnen Tropfen bedeckte Feststoffoberfläche hängt dabei sowohl vom mikroskopischen Benetzungswinkel, als auch von der Oberflächenrauigkeit und der Oberflächenporosität des Feststoffes ab. Ferner kann ein sogenannter Spreitungsdruck  $\Pi_s$ , der z.T. auch als Spreitungskoeffizient  $S$  bezeichnet wird, definiert werden [22]:

$$\Pi_s = \sigma_{s,g} - \sigma_{s,l} - \sigma_{l,g} \quad (8)$$

Je größer  $\Pi_s$  ist, desto besser spreitet die Flüssigkeit auf der Feststoffoberfläche. Wird  $S$  positiv, so benetzt die Flüssigkeit den Feststoff vollständig ( $\Theta = 0$ ). Es stellt sich die Frage, welche Dicke der sich ausbildende Film bei vollständigem Benetzen besitzt. Es ist denkbar, dass sich bei genügend großer Feststoffoberfläche ein molekularer Film ausbildet. Alternativ könnte sich aber auch ein dickerer, sogenannter kolloidaler Film bilden. Wie Marmur [56] zeigt, können derartige kolloidale Filme im Gleichgewicht theoretisch existieren.

Bei heterogenen Oberflächen, welche aus statistisch verteilten kleineren Bereichen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung bestehen, kann der Kontaktwinkel gemäß Cassie und Baxter [3, 15] unter Verwendung der Kontaktwinkel der reinen

Komponenten bestimmt werden. Für die Berechnung des Kontaktwinkels auf heterogenen festen Phasengrenzflächen, die sich aus  $n$  verschiedenen Komponenten zusammensetzen, gilt die sogenannte Cassie-Gleichung:

$$\cos(\Theta) = \sum_{i=1}^{i=n} f_i \cdot \cos(\Theta_i) \quad (9)$$

Die einzelne Komponente  $i$  hat dabei einen Anteil von  $f_i$  an der zu benetzenden Oberfläche. Für poröse Oberflächen mit einer Porosität  $\varepsilon$  haben Cassie und Baxter [14] diese elementare Gleichung entsprechend abgewandelt:

$$\cos(\Theta_p) = (1 - \varepsilon) \cdot \cos(\Theta_g) + \varepsilon \quad (10)$$

$\Theta_g$  ist hierbei der Kontaktwinkel der Flüssigkeit auf einer glatten und nichtporösen Oberfläche des Feststoffes. Demgegenüber ist  $\Theta_p$  der Kontaktwinkel auf einer porösen Oberfläche des gleichen Materials. Die Cassie-Gleichung wurde von Crawford et al. [18] für Partikelmischungen, welche auf festen Trägern aufgeklebt wurden, bestätigt und von Drelich [23, 24] weiterentwickelt. Im Fall von heterogenen Oberflächen werden oft keine einfach konvexen, sondern mehrfach konvex/konkav gekrümmte Dreiphasengrenzlinien beobachtet. Gemäß Neumann und Good kann dieser Effekt bei stofflich homogenen Teilbereichen, welche kleiner als  $1 \mu\text{m}$  sind, nicht mehr beobachtet werden [61]. Raphael und de Gennes [71] diskutieren den Einfluss von einzelnen chemischen Verunreinigungen auf das Vorrücken einer Flüssigkeitsfront. Im einzelnen erarbeiteten sie ein Modell, welches das lokale Anhaften der Flüssigkeitsfront an der Verunreinigung und das anschließende Einschließen dieses Defektes durch die Flüssigkeit erklärt. Die Autoren sprechen in diesem Zusammenhang von einem sogenannten „Ankereffekt“ der Verunreinigung. Die endgültige Form des auf der Oberfläche aufsitzenden Flüssigkeitstropfens wird jedoch auch maßgeblich von der Oberflächenrauigkeit bestimmt. Die Rauigkeit wird in der Regel durch die mittlere Rauhtiefe  $R_a$  charakterisiert. In diesem Zusammenhang wäre zu diskutieren, ob die mittlere Rauhtiefe ausreicht, um die Rauigkeit zu beschreiben. Richtiger wäre sicherlich zusätzlich die Weite der Oberflächenvertiefungen mit in die Charakterisierung der Oberfläche einzubeziehen. Wenzel [99, 100] untersuchte schon in den 40er Jahren den Einfluß der Rauigkeit auf den Kontaktwinkel. Aus energetischen Überlegungen heraus unterstellte er folgenden Zusammenhang:

$$\cos(\Theta_r) = \frac{\text{Fläche der rauhen Oberfläche}}{\text{Fläche der glatten Oberfläche}} \cdot \cos(\Theta_g) \quad (11)$$

Dabei folgerte er, dass rauhe Oberflächen gegenüber glatten Feststoffoberflächen einen veränderten Kontaktwinkel  $\Theta_r$  aufweisen müssten, da sie einen anderen Energiegehalt pro Flächeneinheit aufweisen. Wenzel rechnet hierbei mit dem mittleren Verhältnis der Projektionsfläche zur tatsächlichen Oberfläche des aufgerauhten Feststoffes. Für mikroskopisch rauhe Oberflächen und einem Kontaktwinkel  $\Theta_g$  von über  $90^\circ$  ergibt sich damit rein rechnerisch mit zunehmender Rauigkeit eine

Zunahme des Benetzungswinkels. Umgekehrt liefert die Berechnung nach Wenzel bei Benetzungswinkeln unter  $90^\circ$  mit zunehmender Rauigkeit geringer werdende Kontaktwinkel. Grundsätzlich stimmt dieser Befund mit den Versuchsergebnissen vieler Autoren [3, 11] überein. Wenzel berechnet, wie in Gleichung 11 dargelegt, den Benetzungswinkel auf einer rauhen Oberfläche unter Verwendung eines mittleren Flächenverhältnisses und argumentiert dabei mit energetischen Überlegungen. Der Kontaktwinkel stellt sich jedoch lokal ein, weshalb die Verwendung eines globalen Flächenverhältnisses nicht angebracht ist. Dies wird sehr schnell deutlich, wenn die Verhältnisse an einem auf einer rauhen Oberfläche liegenden Tropfen näher untersucht werden. Bei einem derartigen System hätte die Rauigkeit der bereits benetzten Feststoffoberfläche einen nicht unerheblichen Einfluss auf den Kontaktwinkel und damit auf den weiteren Benetzungsvorgang. Dies erscheint jedoch wenig plausibel. Die Berechnung nach Wenzel ist offensichtlich nur für homogen angegrauhte Oberflächen mit Rauigkeiten definierter Geometrie geeignet. Busscher et al. [11] untersuchten den Einfluss der Rauigkeit auf die Benetzung polymerer Oberflächen. Bei Benetzungswinkeln von über  $86^\circ$  wird von Busscher et al. eine Zunahme des Kontaktwinkels mit zunehmender Rauigkeit festgestellt. Demgegenüber war bei Kontaktwinkeln unter  $60^\circ$  eine Abnahme des Winkels mit zunehmender Rauigkeit zu verzeichnen. Gemäß Busscher et al. war bei  $R_a$ -Werten von unter  $0,1 \mu\text{m}$  kein Einfluß der Rauigkeit auf den Kontaktwinkel mehr zu erkennen [11]. Weiterhin kann im Fall von rauhen Oberflächen oft beobachtet werden, dass der Vorrückwinkel, d.h. derjenige Benetzungswinkel, der für das Befeuchten maßgeblich ist, größer ist als der Rückzugswinkel (Entfeuchten) [39, 51, 11]. In diesem Zusammenhang spricht man auch von der Randwinkelhysterese. Horsthemke [39] überprüfte den Einfluss der Rauigkeit auf die Benetzbarkeit von metallischen Oberflächen. Grundsätzlich beobachtete er eine derartige Kontaktwinkelhysterese als auch eine Abnahme des Vorrückwinkels mit zunehmender Rauigkeit bei Kontaktwinkeln unter  $90^\circ$ . Dabei stellte er eine Differenz zwischen Vorrück- und Rückzugswinkel von bis zu  $50^\circ$  fest. Bei allen untersuchten Materialien hat Horsthemke jedoch nur eine geringe Abnahme des Vorrückwinkels bei zunehmender Rauigkeit ( $R_a$ -Wert) gefunden. Auch Pepin et al. [66] erforschten den Einfluss der Rauigkeit auf die Benetzbarkeit von mit Partikeln beschichteten festen Oberflächen. Nach wie vor ist jedoch die Ursache für die beobachtete Veränderung des Kontaktwinkels unbekannt. Um dies zu klären, muss zwischen einem mikro- und einem makroskopischen Benetzungswinkel unterschieden werden. Der mikroskopische Benetzungswinkel bleibt von makroskopischen Strukturen unbeeinflusst und ist somit unabhängig von der Geometrie der Oberfläche. Er hängt lediglich von der chemischen Zusammensetzung der Phasen (und dem Druck und der Temperatur) ab. Dies gilt nicht für den makroskopisch zu beobachtenden Winkel. Dieser wird gegen die Tangente an die makroskopische Feststoffoberfläche gemessen und ist daher abhängig von der lokalen Neigung der Feststoffoberfläche im Bereich der Dreiphasengrenzlinie. Eben diese Abhängigkeit des makroskopischen Benetzungswinkels von der Oberflächenrauigkeit gilt es zu untersuchen.

Marmur [57] erarbeitete ein Modell, welches die Existenz unterschiedlicher makroskopischer Benetzungswinkel auf rauhen Oberflächen erklärt. Damit legt er die Grundlage für eine mögliche Erklärung der Kontaktwinkelhysterese. Das thermodynamische Modell von Marmur liefert folgenden Zusammenhang zwischen makroskopischem und mikroskopischem Kontaktwinkel:

$$\begin{aligned}\Theta_{\text{ma}} &= \Theta_{\text{mi}} - \alpha(x) && \text{für } \Theta \leq 90^\circ \\ \Theta_{\text{ma}} &= \Theta_{\text{mi}} + \pi - \alpha(x) && \text{für } \Theta \geq 90^\circ\end{aligned}\quad (12)$$

$\alpha(x)$  ist hier die Neigung der rauhen Werkstoffoberfläche. Im Gegensatz zu Wenzel argumentiert Marmur mit dem lokalen Flächenverhältnis zwischen der Projektionsfläche und der tatsächlichen Oberfläche des rauhen Feststoffes. Das Modell von Marmur erlaubt im Gegensatz zum folgenden rein geometrischen, selbst erstellten Modell in Abb. 2.1 auch ein Anhaften der Dreiphasengrenzlinie an steigenden Rauheitsflanken. Dieser Ansatz kann nur bedingt zur Erklärung der Kontaktwinkelhysterese herangezogen werden. Im Fall einer rauhen Oberfläche ergeben sich lt. Marmur mehrere infolge multipler energetischer Minima stabile Kontaktwinkel für ein bestimmtes Tropfenvolumen. Für jedes Volumina existieren laut Marmur verschiedene lokal stabile Winkel, so dass beim Vorrücken der Flüssigkeitsfront verschiedene Kontaktwinkel auftreten können. Dies könnte zudem zu einer sprunghaften Änderung des Kontaktwinkels beim Spreiten eines auf die Feststoffoberfläche aufgetragenen Flüssigkeitstropfens führen. Eine derartige sprunghafte Änderung des Benetzungswinkels wurde von Marmur beobachtet [57]. Diese Beobachtung kann jedoch genauso mit dem folgenden selbst erarbeiteten Modell, welches zusätzlich noch eine plausible Erklärung für die Vergrößerung des Vorrück- und die Verringerung des Rückzugswinkels liefert, erklärt werden. Anhand dieses einfachen, zweidimensionalen geometrischen Modells soll eine mögliche Ursache für die Kontaktwinkelhysterese und die Vergrößerung des Vorrückwinkels bei Kontaktwinkeln, welche über  $90^\circ$  liegen, erläutert werden. Gleichfalls wird versucht, die festzustellende rauheitsinduzierte Verringerung des Benetzungswinkels bei Winkel, welche unter  $90^\circ$  liegen, zu erklären. Zur Begründung der Kontaktwinkeländerung auf rauhen Oberflächen kann das in Abb. 2.1 gezeigte einfache zweidimensionale Modell Anwendung finden:

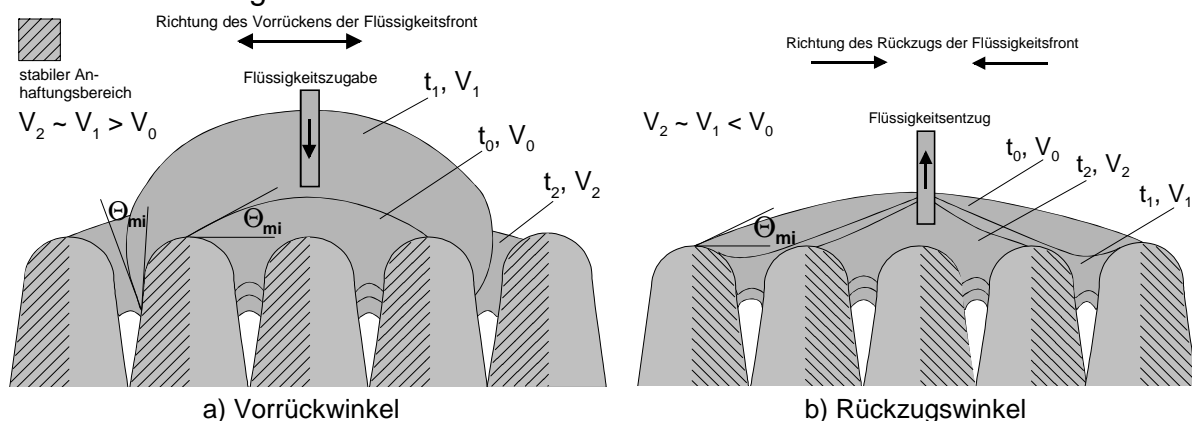


Abb. 2.1: Rauigkeitseinflüsse auf den makroskopischen Kontaktwinkel

Abb. 2.1 zeigt mehrere benachbarte Rauigkeiten, deren Spitzen im mikroskopischen Bereich stets als abgerundet anzusehen sind. Bewegt sich die Flüssigkeitsfront beim Benetzen vom Scheitelpunkt ( $t_0$ ) einer Rauigkeit an der Flanke dieser Rauigkeitserhebung abwärts (Abb. 2.1 a), so wächst dabei der makroskopische Kontaktwinkel an. Dies wird solange stattfinden, bis die immer stärker gekrümmte Flüssigkeitsfront die nächste ansteigende Rauigkeitsflanke berührt. Da das Tropfenvolumen infolge der starken Krümmung der Tropfenkontur kurz vor Berühren der naheliegenden Rauigkeitsflanke stark angewachsen ist, muß die Dreiphasengrenzlinie nach Anhaften an dieser Flanke schlagartig bis in den Scheitelpunkt der betreffenden Rauigkeit wandern. Nur so kann das gesamte Flüssigkeitsvolumen in der neu gebildeten Tropfenkontur untergebracht werden. Somit ergeben sich, bedingt durch das definierte Volumen der Flüssigkeit Stellen, an welchen ein stabiles Anhaften der Flüssigkeitsfront möglich ist und Stellen, an denen theoretisch kein stabiles Anhaften auftreten kann. Beim Vorrückwinkel bewirkt die Krümmung im Bereich dieser Stellen eine Vergrößerung des Kontaktwinkels. Dieser Effekt müsste theoretisch weniger von der Tiefe der Spalten sondern vielmehr von der Neigung der Rauigkeitsflanken abhängen. Beim Rückzugswinkel (Abb. 2.1 b) liegen die stabilen Anhaftungsbereiche jedoch genau an den komplementären Flanken wie beim Vorrückwinkel. An diesen Flanken resultiert eine Verringerung des makroskopischen Winkels. Mit diesem einfachen zweidimensionalen Modell kann die durch Rauigkeiten bewirkte Kontaktwinkelhysterese sehr gut erklärt werden. Zudem liefert dieses Modell eine plausible Erklärung für den auf rauhen Oberflächen beobachteten größeren makroskopischen Vorrückwinkel. Des weiteren kann die von Marmur [57] festgestellte sprunghafte Änderung des Winkels bei Zunahme des Flüssigkeitsvolumens unter Verwendung dieses Modells begründet werden.

In der Praxis wird jedoch häufig auch eine Verringerung des Vorrückwinkels bei Winkeln unter  $90^\circ$  infolge zunehmender Rauigkeit beobachtet [39]. Vermutlich liegt dies in den bei Winkeln unterhalb von  $90^\circ$  auftretenden Kapillareffekten begründet. In den meisten Fällen wird ein Tropfen der Flüssigkeit auf die Feststoffoberfläche aufgebracht und der Vorrückwinkel gemessen. Bei Kontaktwinkeln, die kleiner als  $90^\circ$  sind, wird die Flüssigkeit teilweise in vorhandenen Oberflächenvertiefungen eingesaugt [74]. Dadurch findet an der Dreiphasengrenzlinie ein Übergang vom makroskopischen Vorrückwinkel zum Rückzugswinkel statt. Der Rückzugswinkel ist jedoch geringer als der korrespondierende Vorrückwinkel. Folglich werden auf rauhen benetzenden Oberflächen geringere Kontaktwinkel gemessen.

Die Geschwindigkeit, mit der das Spreiten eines auf eine Feststoffoberfläche auftreffenden Flüssigkeitstropfens abläuft, hängt maßgeblich von der Viskosität der Flüssigkeit und der ursprünglichen kinetischen Energie des aufgetragenen Flüssigkeitsvolumens ab. Verschiedene Modelle für diesen Vorgang wurden von Fukai et al. [29, 30, 31], Pasandideh-Fard et al. [65] und Scheller & Bousfield [77] aufgestellt. Pasandideh-Fard et al. [65] zeigten zudem, dass oberflächenaktive Stoffe den maximalen Durchmesser des liegenden Tropfens vergrößern können. Die meisten dieser Modelle versagen für geringe Tropfengeschwindigkeiten (Weberzahl  $We$  und

Reynoldszahl  $Re \rightarrow 0$ ). Fukai et al. [29, 30] modellierten den Prozess des Spreitens von auf ebenen, homogenen Oberflächen auftreffenden Tropfen. Sie berechneten sowohl den maximalen Durchmesser  $r_{tmax}$  des spreitenden Tropfens als auch die Zeit, welche zum Erreichen dieses Durchmessers nötig ist. Für den maximalen Durchmesser und die zum Erreichen desselben erforderliche Zeit geben Fukai et al. folgende Beziehungen an [29]:

$$0.5 \cdot \frac{We}{Re^{0.772}} \cdot \left( \frac{r_{tmax}}{R_t} \right) + 2.29 \cdot (1 - \cos(\Theta)) \cdot \left( \frac{r_{tmax}}{R_t} \right) - \left( \frac{We}{3} + 4 \right) = 0 \quad (13)$$

$$t = \frac{0.786 \cdot R_t}{v_t \cdot \left( Re^{-0.347} \cdot We^{-0.306} \cdot (1 - \cos(\Theta))^{0.357} \right)}$$

Mit  $We$  wird hier die Weberzahl und mit  $v_t$  die Geschwindigkeit des Tropfens vor dem Auftreffen bezeichnet. Die berechneten Werte stimmen nach Fukai et al [29] zufriedenstellend mit einer Vielzahl experimentell gewonnener Daten überein.

### 2.1.3 Eindringen von Flüssigkeiten in einzelne Kapillaren

Sowohl eine Pulverschüttung als auch poröse Einzelpartikel sind in der Regel von einem Netzwerk von verschiedenartig geformten Kapillaren durchsetzt. Dieses Netzwerk kann zunächst vereinfachend als Ansammlung einzelner zylinderförmiger Kapillaren angesehen werden. In diese Kapillaren dringt die Flüssigkeit ein. Daher soll zunächst das Aufsteigen der Flüssigkeit in idealen zylinderförmigen Kapillaren untersucht werden.

Das Bilanzieren der Kräfte um die Flüssigkeitssäule in der Kapillare beim stationären Eindringen der Flüssigkeit liefert folgendes Kräftegleichgewicht [72]:

$$m \cdot \frac{d^2l}{dt^2} = F_k - F_v \quad (14)$$

Die Kraft  $F_k$  entspricht hierbei der Kraft, die sich aus dem Kapillardruck ergibt und die den Vorgang des kapillaren Benetzens vorantreibt. Die Kraft  $F_v$  ist die Widerstandskraft, welche die durch die Kapillare strömende Flüssigkeit in Form von viskosen Kräften erfährt. Diese Kräfte können unter der Annahme einer stationären, laminaren Strömung und einem bereits ausgebildeten Geschwindigkeitsprofil gemäß dem Gesetz von Hagen und Poiseuille [72] berechnet werden:

$$F_v = 8 \cdot \pi \cdot \eta_l \cdot l \cdot \frac{dl}{dt} \quad F_k = 2 \cdot \pi \cdot r_k \cdot \sigma_{l,g} \cdot \cos \Theta \quad (15)$$

Die Differenz aus beiden Kräften wirkt beschleunigend auf die Flüssigkeitssäule. Die Integration von Gleichung 14 liefert nach Rideal folgenden Ausdruck [72]:

$$l^2 = \frac{\sigma_{l,g} \cdot r_k \cdot \cos \Theta}{2 \cdot \eta_l} \cdot \left[ t + \frac{\rho_l \cdot r_k^2}{8 \cdot \eta_l} \cdot \left( e^{-\left( 8 \cdot \eta_l / \rho_l \cdot r_k^2 \right) \cdot t} - 1 \right) \right] \quad (16)$$

Bei Vernachlässigung der Beschleunigungsvorgänge und dem damit verbundenen Gleichsetzen von  $F_k$  und  $F_v$  ergibt sich die Washburngleichung [97].

$$l^2 = \frac{\sigma_{l,g} \cdot r_k \cdot \cos \Theta}{2 \cdot \eta_l} \cdot t \quad (17)$$

Im Gegensatz zu Rideal betrachtet Washburn damit den Prozess des Eindringens der Flüssigkeit in die Kapillare als stationären und nicht als instationären Vorgang. Es ist ersichtlich, dass für große Viskositäten, kleine Dichten und geringe Kapillarradien die Gleichung nach Riedal in die Washburngleichung übergeht. Für die im folgenden betrachteten Kapillaren, deren Durchmesser unter 1,5 mm liegen, kann mit der Washburngleichung (Gl. 17) gerechnet werden, da  $\eta/\rho \cdot r_k^2$  für die gegebenen Flüssigkeiten sehr klein wird. Problematisch ist bei der Anwendung der Washburngleichung, dass sie bei einer Steighöhe von 0 eine unendlich hohe Geschwindigkeit liefert.

Wie bereits erwähnt, ist bei infinitem Flüssigkeitsvolumen und einem Kontaktwinkel, welcher über  $90^\circ$  liegt, kein Eindringen der Flüssigkeit in die Kapillaren möglich (Abb. 2.2 a). Dies ist bei Vorliegen einzelner Flüssigkeitstropfen nicht zwingend der Fall. Tropfen besitzen als finite, sphärische Flüssigkeitsvolumina einen von ihrer Krümmung abhängigen Laplacedruck. Dieser wirkt zusätzlich zum vorhandenen Kapillardruck. Marmur [52, 53, 54, 55] vermutete bereits, dass möglicherweise Tropfen von nichtbenetzenden Flüssigkeiten ( $\Theta > 90^\circ$ ) in Kapillaren unter der Wirkung des Laplacedruckes eindringen können. Eine notwendige Bedingung für ein kapillares Eindringen der Flüssigkeit ist hierbei, dass die Summe aus Kapillardruck und Laplacedruck positiv ist [53, 54, 55].

$$\frac{2 \cdot \sigma_{l,g} \cdot \cos(\Theta)}{r_k} + \frac{2 \cdot \sigma_{l,g}}{r_t} > 0 \quad (18)$$

Erst wenn dies der Fall ist, kann ein kapillares „Benetzen“ stattfinden.

Daher kann vermutet werden, dass ein sogenanntes kritisches Verhältnis zwischen dem Radius der Kapillare und dem Tropfenradius, bei welchem die nichtbenetzende Flüssigkeit gerade noch in die Kapillare eindringt, existiert. Dieses Verhältnis müsste ausschließlich vom Kontaktwinkel, den die Flüssigkeit mit der Kapillarwand bildet, abhängen. Eine Umformung von Ungleichung 18 liefert folgenden Zusammenhang:

$$\frac{r_k}{r_t} > -\cos(\Theta) \quad (19)$$

Abb. 2.2 Bild b zeigt einen Tropfen, bei welchem das Verhältnis zwischen Kapillar- und Tropfenradius groß genug für ein kapillares Eindringen ist, während in Bild c dieses Verhältnis für ein Eindringen der Flüssigkeit nicht ausreichend ist.



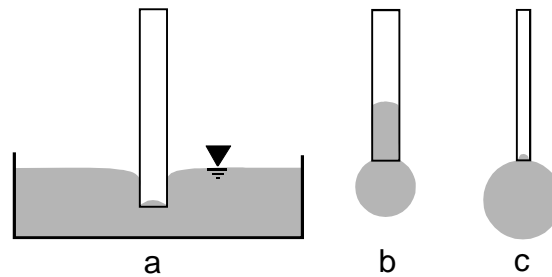


Abb.2.2: Eindringen von nicht benetzenden Flüssigkeiten in Einzelkapillaren

Unter Berücksichtigung der Schwerkraft kann für eine Kapillare, an deren Ende ein sphärischer Tropfen einer Flüssigkeit anhaftet, in Anlehnung an die Washburn-Gleichung, folgender Zusammenhang aufgestellt werden [53, 54, 55]:

$$\frac{dh}{dt} \cdot \frac{8 \cdot \eta_l \cdot h}{r_k^2} = \frac{2 \cdot \sigma_{l,g} \cdot \cos(\Theta)}{r_k} + \frac{2 \cdot \sigma_{l,g}}{r_t} - g \cdot h \cdot (\rho_l - \rho_g) \cdot \sin(\gamma) \quad (20)$$

Die Kapillare ist dabei um den Winkel  $\gamma$  gegen die Vertikale geneigt. Der linke Teil der Gleichung entspricht dem Druckverlust durch viskose Reibung gemäß dem Hagen-Poiseuillschen Gesetz. Dieser Druckverlust steht während des als stationär angesehenen Eindringvorganges mit der Summe aus Kapillardruck, Laplacedruck und hydrostatischem Druck im Gleichgewicht. Dabei ist zu beachten, dass im Verlauf des Benetzungsvorganges das Volumen des Tropfens abnimmt und der Krümmungsradius zunächst geringer wird. Gegen Ende des Vorganges nimmt der Krümmungsradius wieder zu. Für die Berechnung wird vereinfachend vorausgesetzt, dass der anhaftende Tropfen seine Kugelform näherungsweise beibehält und damit nur ein punktuell Anhaften des Tropfens an der Kapillarspitze gegeben ist. Damit nimmt der Krümmungsradius stetig ab. Die Kontinuitätsbedingung ergibt sich somit in folgender Form:

$$\frac{4}{3} \cdot r_t^3 = \frac{4}{3} \cdot R_t^3 - r_k^2 \cdot h \quad (21)$$

Mit  $r_t$  ist der sich verändernde Radius des an der Kapillare anhaftenden Tropfens und mit  $R_t$  der Radius des ursprünglichen, schwebenden Tropfens bezeichnet. Gemäß Gleichung 22 kann die Zeit für das Eindringen eines Tropfens mit dem Radius  $R_t$  in eine Kapillare mit dem Radius  $r_k$  berechnet werden:

$$t = \int_0^h \frac{8 \cdot \eta_l \cdot l}{2 \cdot \sigma_{l,g} \cdot r_k \cdot \cos(\Theta) + \frac{2 \cdot \sigma_{l,g} \cdot r_k^2}{\sqrt[3]{R_t^3 - \frac{3}{4} \cdot r_k^2 \cdot l}} - g \cdot l \cdot (\rho_l - \rho_g) \cdot \sin(\gamma) \cdot r_k^2} dl \quad (22)$$

Die Zeit berechnet sich durch die Integration der Lauflänge  $l$  von 0 (Kapillareintritt) bis zur Steighöhe  $h$ . D.h., für jedes  $h$  wird die entsprechende Zeit durch Integration berechnet. Es ist offensichtlich, dass der Krümmungsradius des anhaftenden Tropfens sich im Verlauf des Eindringvorganges ändert. Dadurch variiert auch der Laplacedruck und somit auch die Eindringgeschwindigkeit. Die Prinzipskizzen in

Abb. 2.3 und 2.4 zeigen die Druckverläufe für mehrere Stadien des Benetzungsvorganges. Eine vereinfachende Berechnung gemäß den Gleichungen 21 und 22 führt zu einem stetig zunehmenden Laplacedruck.

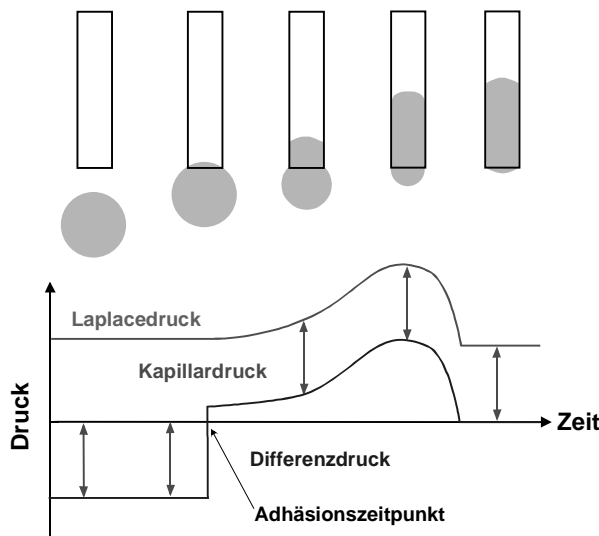


Abb. 2.3: Druckverläufe beim Eindringen einer nicht benetzenden Flüssigkeit in eine Kapillare

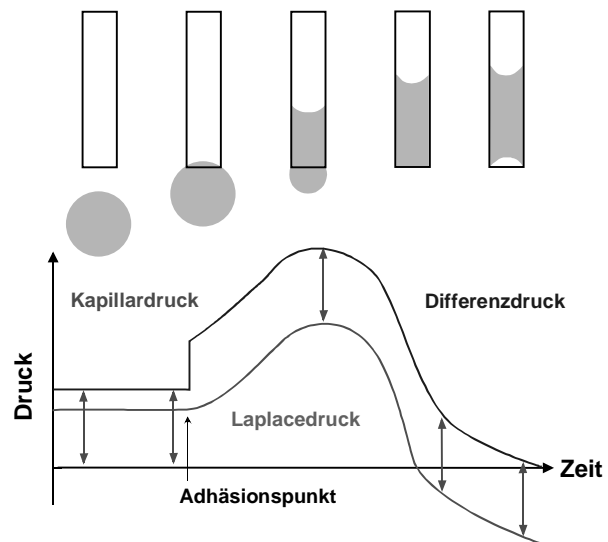


Abb. 2.4: Druckverläufe beim Eindringen einer benetzenden Flüssigkeit in eine Kapillare

Erwähnenswert ist, dass bei Kontaktwinkeln, die größer als  $90^\circ$  sind, der Tropfen nicht vollständig in das Innere der Kapillare einzudringen vermag. Es bildet sich ein konvexer Meniskus an der Stirnfläche der Kapillare (vgl. Abb. 2.3). Demgegenüber ist bei Benetzungswinkeln, die kleiner als  $90^\circ$  sind, ein vollständiges Eindringen des Tropfens unter Bildung eines konkaven Flüssigkeitsmeniskus im Inneren der Kapillare zu beobachten [53].

Sämtliche der angesprochenen Berechnungen werden mittels der Scherviskosität durchgeführt. Für genauere Modellierungen wäre es erforderlich, auch die i.d.R. nur schwer zu bestimmende Dehnviskosität mit einzubeziehen. Bei Newton'schen Fluiden ist die Scherviskosität konstant. Bei den sogenannten nicht Newton'schen Flüssigkeiten liegt eine Abhängigkeit der Scherviskosität vom anliegenden Schergerfälle (Gradient der Geschwindigkeit über den Kapillarradius) vor.

Erfolglos versuchten Gillespie und Johnson [32] das Eindringen von strukturviskosen Flüssigkeiten in Kapillaren zu berechnen. Eigene Untersuchungen zeigen, dass auch bei derartigen Flüssigkeiten durchaus mit dem Ansatz nach Washburn gearbeitet werden kann. Die Viskosität muß jedoch über eine Approximationsfunktion, die mittels Regression aus rheologischen Daten gewonnen wird und welche die Abhängigkeit der Viskosität vom Schergerfälle beinhaltet, beschrieben werden.

$$\eta_l = K \cdot \left( \frac{D}{1/s} \right)^n \cdot \text{Pas} = K \cdot \left( \frac{\frac{dh}{dt}}{\frac{r_k}{1/s}} \right)^n \cdot \text{Pas} \quad (23)$$

D entspricht dem Schergefälle während die Parameter K und n als reine, dimensionslose Anpassungswerte, die als Resultat der Regression erhalten werden, zu betrachten sind. D kann näherungsweise als über den Kapillarquerschnitt konstant angesehen werden. Genaugenommen variiert das Schergefälle bedingt durch das vorliegende paraboloides Geschwindigkeitsprofil in Abhängigkeit vom Wandabstand. Das Einsetzen in die Differentialgleichung nach Washburn liefert analog zu Gleichung 17 für eine senkrechte Kapillare folgenden Zusammenhang:

$$\frac{t}{s} = \int_0^h \frac{\frac{1}{m} \left[ \frac{\frac{\sigma_{l,g}}{mN} \cdot \cos(\Theta) \cdot \left(\frac{r_k}{m}\right)^{1+n}}{4 \cdot \frac{l}{m} \cdot K} + \frac{\frac{\sigma_{l,g}}{mN} \cdot \left(\frac{r_k}{m}\right)^{2+n}}{4 \cdot \frac{l}{m} \cdot K \cdot \frac{\sqrt[3]{R_t^3 - \frac{3}{4} \cdot r_k^3 \cdot l}}{m}} - \frac{\frac{g}{m/s^2} \cdot \frac{h}{m} \cdot \frac{\rho_l}{kg/m^3} \cdot \left(\frac{r_k}{m}\right)^{2+n}}{8 \cdot \frac{l}{m} \cdot K} \right]}{\frac{1}{m}}}{\frac{1}{m}} \frac{dl}{m} \quad (24)$$

Damit die Parameter k und n keine variierenden Dimensionen aufweisen, wird die gesamte Berechnung in Gleichung 24 dimensionslos durchgeführt. Daher werden sämtliche Größen in den Gleichungen 23 und 24 durch ihre Einheiten geteilt.

Liegt ein infinites Flüssigkeitsvolumen vor, so strebt  $R_t$  gegen  $\infty$  und der Laplace-Druck sinkt auf 0.

Im Verlauf der bisherigen Betrachtungen wurde stets von einem chemisch homogenen Material ausgegangen. Es kann jedoch auch vorkommen, dass das Innere einzelner Kapillaren über Bereiche unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung verfügt. Nach Neumann und Good [61] kann in diesem Fall die bereits erwähnte Cassie-Gleichung zur Berechnung des mikroskopischen Kontaktwinkels der Kapillare aus den Kontaktwinkeln der reinen Komponenten verwendet werden.

Beim Eindringen von Flüssigkeiten in Kapillaren können auch sterische Effekte eine Rolle spielen. So kann bei bestimmten Geometrien der Kapillaren eine Beschleunigung, Verzögerung oder aber ein vollständiges Aussetzen des kapillaren Ansteigens der Flüssigkeit auftreten. Gemäß Schubert [81] und Stieß [86] ist der Benetzungswinkel an scharfen Kanten unbestimmt. Für den Kontaktwinkel soll an solchen Stellen allenfalls ein Intervall angegeben werden können. Zu beachten ist jedoch, dass es sich bei derartigen Stellen auf molekularer oder mikroskopischer Ebene keinesfalls um scharfe Kanten, sondern um abgerundete Übergänge handelt. Es gibt demnach nicht, wie Schubert [81] und Stieß [86] vermuten, einen Punkt, an welchem der Kontaktwinkel unbestimmt ist und mehrere Werte annehmen kann. Vielmehr bleibt der mikroskopische, materialabhängige Benetzungswinkel konstant, während der makroskopische Winkel in der Nähe des Scheitelpunktes, je nach Ort des Anhaftens, variieren kann.

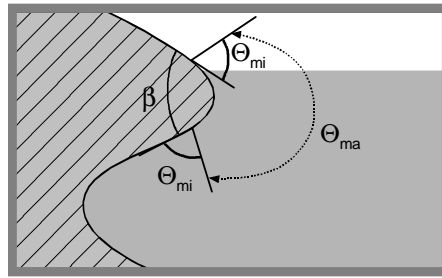


Abb. 2.5: Rauigkeiten der Kapillarwand

Für die in Abb. 2.5 gezeigte Geometrie liegt der makroskopische Benetzungswinkel (gemessen gegen die Horizontale) im Bereich der Feststoffkante im gezeigten Intervall. Ergibt sich für den makroskopischen Winkel ein Wert von 0 (horizontaler Meniskus) stoppt der Benetzungsvorgang, da dann die treibende Druckdifferenz auch Null beträgt. Dies ist der Fall, wenn gilt:  $\Theta_{mi} \geq \beta/2$ . Da in Realität jedoch derartige rotationssymmetrische Poren so gut wie nicht auftreten und in der Regel auch senkrechte, flüssigkeitstransportierende Spalten in der Kapillarwand vorliegen, kommt es meist nicht zum vollständigen Stagnieren des Aufstiegs der Flüssigkeitsfront, sondern nur zu Verzögerungen, bzw. zu einer temporären Verringerung der kapillaren Steiggeschwindigkeit. Umgekehrt kann vermutet werden, dass es auch Stellen in der Kapillarwand gibt, an denen das Fortschreiten der Flüssigkeitsfront infolge der Neigung derselben beschleunigt wird. Abb. 2.6 zeigt mögliche Geometrien der Innenwand der Kapillaren und deren Auswirkung auf die kapillare Steiggeschwindigkeit.

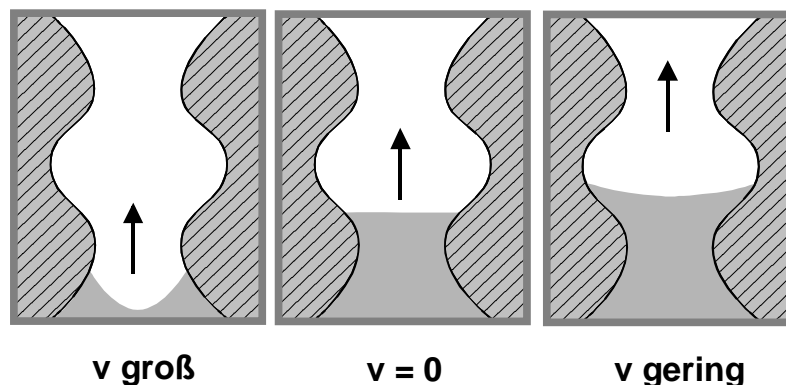


Abb. 2.6: Kapillare Steiggeschwindigkeit bei unterschiedlicher Steigung der Kapillarwand

Demzufolge müssten auch Porengeometrien möglich sein, bei welchen bedingt durch die Neigung der Porenwand im Bereich der Porenmündung, kein Eindringen der Flüssigkeit zu beobachten ist. Sollte dies der Fall sein, kann von leicht und schwer benetzenden Kapillargeometrien, bzw. einer sterischen Hemmung der kapillaren Benetzung, gesprochen werden. Die genannten Effekte müssten verstärkt dann auftreten, wenn größere Kontaktwinkel (die kleiner als  $90^\circ$  sind) vorliegen.

### 2.1.4 Eindringen von Flüssigkeiten in Oberflächenrauigkeiten

Das Fließen von Flüssigkeiten in Oberflächenvertiefungen wurde von Rye et al. [74] untersucht. Rye et al. zeigten, dass das Fließen der Flüssigkeit in v-förmigen Oberflächenrauigkeiten mittels der Washburngleichung in Verbindung mit dem statischen Vorrückwinkel beschrieben werden kann. Sie untersuchten dabei verschiedene Öffnungswinkel der Oberflächenvertiefungen  $\beta$  von 30, 60 und 90°. Rye et al. setzten einen Flüssigkeitstropfen auf die Rauigkeiten auf und beobachteten das Vorschreiten der Flüssigkeitsfront in den drei verschiedenen Vertiefungen.

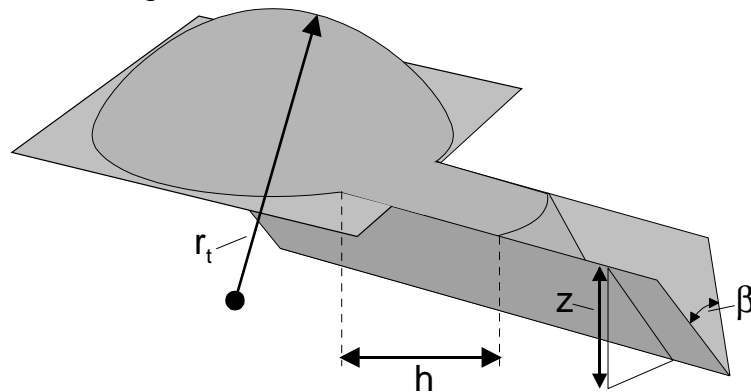


Abb. 2.7: Kapillareffekte auf rauhen Oberflächen

Nach Rye et al. kann nur dann ein Fließen in v-förmigen Vertiefungen stattfinden, wenn gilt:

$$\beta - \Theta_{mi} > 0 \quad (25)$$

Im Bereich der Grenze zwischen benetzter und unbenetzter Kapillarlänge nimmt die Höhe des Flüssigkeitsspiegels linear mit zunehmender Benetzungslänge ab. Rye et al. fanden für die Kinetik der Benetzung folgenden Zusammenhang:

$$h^2 = \frac{1}{2\pi \cdot \sin(\beta)} \cdot \left( \cos(\Theta_{mi}) - \frac{(\beta - \Theta_{mi}) \cdot \cos(\beta)}{\sin(\beta - \Theta_{mi})} \right) \cdot \frac{\sigma_{l,g} \cdot y}{\eta_l} \cdot t \quad (26)$$

$y$  ist hier die senkrechte Höhe der Vertiefung und  $\beta$  der Öffnungswinkel derselben (vgl. Abb. 2.7). Nach Rye et al. kann alternativ zur Washburngleichung auch ein entsprechendes Modell von Romero und Yost [74] zum Beschreiben des Einströmens von Flüssigkeiten in die Oberflächenvertiefungen Anwendung finden.

### 2.1.5 Eindringen von Flüssigkeiten in poröse Systeme

Bei Pulverschüttungen handelt es sich um poröse Systeme. Zu berücksichtigen sind sowohl Zwischenräume zwischen den Partikeln als auch Kapillaren und Hohlräume innerhalb einzelner Partikel. Im folgenden soll auf das Durchfeuchten von Partikelhaufwerken und das Benetzen von porösen, ebenen Feststoffoberflächen eingegangen werden. Diese Vorgänge sind zum einen meßtechnisch zugänglich und zum anderen sind Rückschlüsse auf das Durchfeuchten einzelner poröser Partikel

möglich. Grundsätzlich gelten die gleichen Zusammenhänge wie beim Aufsteigen von Flüssigkeiten in einzelnen Kapillaren, da die porösen Systeme als eine Ansammlung von Einzelkapillaren, die miteinander in Verbindung stehen, betrachtet werden können. Daher kann das Benetzen derartiger Systeme mittels der Washburngleichung (Gl. 17) beschrieben werden. Im Gegensatz zu den Einzelkapillaren, deren Porendurchmesser auf einfache Weise zu ermitteln ist, muß der für das entsprechende poröse System relevante Durchmesser durch geeignete Meßverfahren bestimmt werden kann. Das zu untersuchende poröse System besitzt eine Porengrößenverteilung und die Poren sind infolge ihrer mehrfachen Krümmungen länger als entsprechende zylinderförmige vertikale Poren. Zudem handelt es sich in den seltensten Fällen um exakt zylinderförmige Porenquerschnitte. Wie Van Brakel [8, 9] feststellt, sind eine Vielzahl möglicher zwei- und dreidimensionaler Porenmodelle denkbar. Eine Möglichkeit, die geometrisch vielgestaltigen Porensysteme zu beschreiben, bietet die Verwendung eines entsprechenden Formfaktors. Ausgehend von einer idealisierten Porengeometrie wird die Abweichung der messtechnisch bestimmten Porengeometrie von dieser idealen Porenform über einen Faktor, den sogenannten Formfaktor, beschrieben. Es wird ein mittlerer Porenradius gemessen oder aus verschiedenen Kennzahlen des Porensystems berechnet. Das Produkt aus Formfaktor und dem gemessenen, bzw. berechneten Durchmesser entspricht dem Äquivalentdurchmesser des untersuchten Porensystemes. Der Formfaktor ist dabei so zu wählen, dass der resultierende Äquivalentdurchmesser das Durchfeuchten des Porensystems möglichst gut beschreibt. Der äquivalente Porendurchmesser ist somit derjenige Durchmesser, den zylinderförmige senkrechte Kapillaren besitzen müssten, damit in ihnen die Flüssigkeit gleich schnell wie im tatsächlich vorhandenen Porensystem aufsteigt.

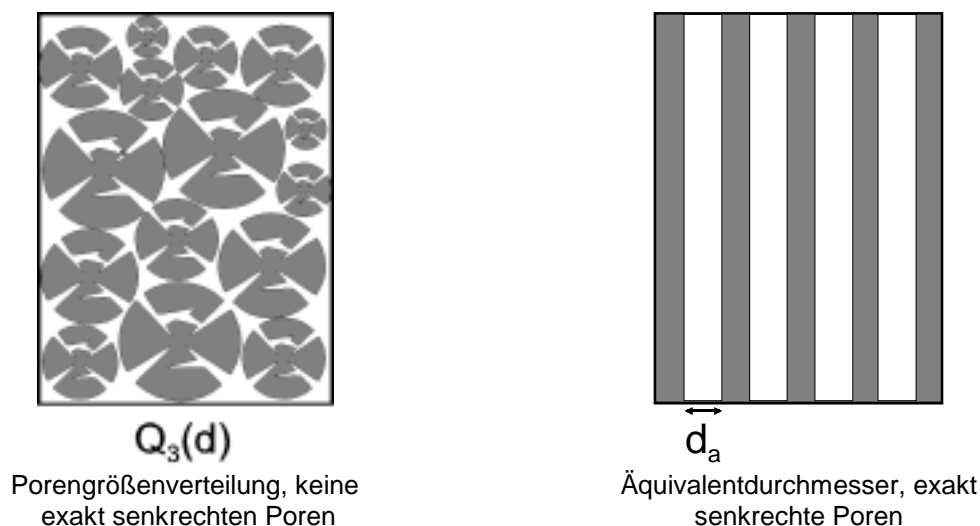


Abb. 2.8: Tatsächliche Porengrößenverteilung und Äquivalentdurchmesser der Poren einer Pulverschüttung

Eine Porengrößenverteilung des porösen Systemes kann mittels Be- oder Entfeuchtungsexperimenten, wie z.B. der Quecksilberporosimetrie, bestimmt werden.

Aus der gemessenen Verteilung (die von der tatsächlichen Verteilung zu unterscheiden ist) kann anschließend ein mittlerer Porenradius ermittelt werden. Als mittlerer Porendurchmesser kann z.B. derjenige Porendurchmesser verwendet werden, bei welchem 50 % des gesamten Porenvolumens aus Poren besteht, welche einen geringeren Durchmesser als dieser mittlere Porendurchmesser besitzen. Es handelt sich folglich um den Medianwert  $x_{50,3}$  dieser Porengrößenverteilung. Dieser gemessene Porendurchmesser kann mit einem spezifischen Formfaktor in den entsprechenden äquivalenten Porendurchmesser umgerechnet werden. Dieser Formfaktor  $\psi_a$  berücksichtigt die durch die Krümmungen und Kurven gegebene Wegstreckenverlängerung der Kapillaren sowie Abweichungen der Form der Kapillaren von der Zylindergeometrie. Damit ergibt sich bei Vernachlässigung der Schwerkraft und des Laplacedruckes folgende modifizierte Form der Washburngleichung:

$$l^2 = \frac{\sigma_{l,g} \cdot \psi_a \cdot r_{Hg} \cdot \cos \Theta}{2 \cdot \eta_l} \cdot t \quad (27)$$

$r_{Hg}$  ist in diesem Fall der mittels Quecksilberporosimetrie ermittelte volumetrisch mittlere Porenradius. Für die exakte Zeit, die zum Erreichen einer bestimmten Steighöhe nötig ist, ergibt sich damit Gl 28:

$$t = \int_0^h \frac{8 \cdot \eta_l \cdot l}{\left(2 \cdot \cos(\Theta) \cdot \sigma_{l,g}\right) \cdot r_{Hg} \cdot \psi_a - g \cdot l \cdot (\rho_l - \rho_g) \cdot r_{Hg}^2 \cdot \psi_a^2} dl \quad (28)$$

Neben der Washburngleichung können auch eine Reihe weiterer empirischer oder theoretischer Gleichungen zur Modellierung des Benetzens poröser Systeme Anwendung finden. Ausgangspunkt sind die unterschiedlichen, von diversen Autoren [13, 34, 27, 46, 19] aufgestellten Widerstandsgesetze für das Durchströmen von porösen Systemen. Durch Gleichsetzen der treibenden Druckdifferenz mit dem Kapillardruck ergeben sich ähnlich der Washburngleichung verschiedene Zusammenhänge zum Beschreiben der Benetzungskinetik poröser Systeme.

Einer der ersten, der das Durchströmen poröser Feststoffe untersucht hat, war Darcy [19]. Darcy hat für das Durchströmen von porösen Medien folgenden Zusammenhang aufgestellt:

$$\frac{dl}{dt} = - \frac{B \cdot \Delta p}{\eta_l \cdot l} \quad (29)$$

B ist dabei die rechnerisch nicht zu ermittelnde Permeabilität des porösen Mediums und  $\Delta p$  das treibende Druckgefälle.

Gupte [18] erforschte das Durchströmen von Zufallspackungen gleicher Kugeln und bestimmte dafür eine empirische Gleichung. Ein auf den Kenngrößen spezifische Oberfläche und Porosität des porösen Materials beruhender Ansatz geht auf Carman und Kozeny [13, 46] zurück. Carman und Kozeny definieren für das poröse System einen hydraulischen Porendurchmesser:

$$d_h = \frac{4 \cdot \varepsilon}{(1 - \varepsilon) \cdot S_v} = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot d_p}{3 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (30)$$

$d_p$  entspricht dabei dem Durchmesser der Partikeln (sofern es sich um Partikelhaufwerke handelt) und mit  $S_v$  ist die spezifische Oberfläche des porösen Systemes bezeichnet. Unter Verwendung dieses Durchmessers haben Carman und Kozeny für das Durchströmen poröser Medien folgenden Zusammenhang formuliert [13, 46]:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\Delta p \cdot \varepsilon^2}{k \cdot \eta_l \cdot h \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot S_v^2} \quad (31)$$

Zu beachten ist, dass es sich in der hier gezeigten Form der Carman und Kozeny Gleichung bei der Geschwindigkeit  $dh/dt$  um die tatsächliche Geschwindigkeit in den Poren und nicht um den vielfach (auch von Carman und Kozeny) verwendeten, auf die Anströmfläche bezogenen Volumenstrom (Leerrohrgeschwindigkeit) handelt. Gleiches gilt auch für die im folgenden aufgeführte Form der Ergun-Gleichung.

Carman und Kozeny betrachten den Faktor  $k$  als eine reine Anpassungsgröße und geben für ihn einen Wertebereich von 3-7 an. Laut Stieß [86] besitzt  $k$  bei Porositäten im Bereich von 0,30 bis 0,65 einen nahezu konstanten Wert von 4 während Svarovsky [88] für niedrige Porositäten und annähernd sphärische Partikeln einen Wert von 5 angibt. Generell ist  $k$  von der Partikelgröße, Partikelform und der Porosität abhängig [46]. Der Parameter  $k$  kann als Produkt aus dem festen, aus dem Hagen-Poiseuill'schen Gesetz und der Formel für den hydraulischen Durchmesser entstammenden Faktor und einem Formfaktor  $\Psi_b$  aufgefasst werden. Einziger Unterschied zwischen dem Zusammenhang nach Washburn und der Carman und Kozeny Gleichung ist dann, dass hier anstatt mit dem Durchmesser einzelner Poren mit dem hydraulischen Durchmesser des porösen Systems gearbeitet wird.  $\Psi_b$  beschreibt dabei die Abweichung des hydraulischen Durchmessers  $d_h$  vom tatsächlich für das Durchströmen relevanten Äquivalentdurchmesser der Poren. D.h. ein Formfaktor  $\Psi_b$  von 1 impliziert, dass der hydraulische Durchmesser exakt das Verhalten der Poren des Systemes beim laminaren Durchströmen wiedergibt. Die Gleichung von Carman und Kozeny ist jedoch für Systeme mit höheren Porositäten nicht geeignet, da sich bei Porositäten von nahezu 1 unendlich hohe Geschwindigkeiten ergeben. Für Porositäten von unter 0.8 wurde der Ansatz jedoch für brauchbar befunden [88].

Wird nun für die treibende Druckdifferenz in der Gleichung von Carman und Kozeny der Kapillardruck auf der Basis des Produktes aus hydraulischem Durchmesser und Formfaktor abzüglich des hydrostatischen Druckes eingesetzt, so resultiert die folgende Gleichung 32:



$$t = \int_0^h \frac{2 \cdot (1-\varepsilon)^2 \cdot S_V^2 \cdot \eta_l \cdot l}{\left( \frac{2 \cdot \cos(\Theta) \cdot \sigma_{l,g}}{\left( \frac{2 \cdot \varepsilon}{S_V \cdot (1-\varepsilon)} \right) \cdot \Psi_b} - g \cdot l \cdot (\rho_l - \rho_g) \right) \cdot \Psi_b^2 \cdot \varepsilon^2} dl \quad (32)$$

Sicherlich kann Gleichung 32 auch unter Verwendung der Kozeny-Konstanten  $k$  formuliert werden. In diesem Fall muss für runde Partikel nach Brakel und Heertjes [9] in und in Übereinstimmung mit Svarosvsky [88] mit einem  $k$ -Wert von 5 gearbeitet werden.

Schubert [79] gibt für die Benetzung eines Haufwerkes aus monodispersen Partikeln folgenden Zusammenhang an:

$$t = \frac{15 \cdot (1-\varepsilon) \cdot \eta_l}{\varepsilon \cdot d_p \cdot \sigma_{l,g} \cdot \cos(\Theta)} \cdot h^2 \quad (33)$$

Diese Gleichung kann in ähnlicher Form aus dem Widerstandsgesetz nach Hagen und Poiseuille und unter Verwendung des hydraulischen Durchmessers (Gleichung 30) für monodisperse Partikeln aus der Gleichung von Carman und Kozeny hergeleitet werden. Für die Druckdifferenz wird der Kapillardruck auf der Basis des hydraulischen Durchmessers eingesetzt. Der hydraulische Durchmesser wird dabei unter Verwendung des Sauterdurchmessers  $d_p$  der Partikel definiert. Ferner wird der Einfluß der Gravitation vernachlässigt. Der von Schubert angegebene konstante Wert von 15 würde dann einem Formfaktor  $\Psi_b$  von 0.4 entsprechen. Für einige Stoffsysteme stellt Schubert [80] eine nur unzureichende Übereinstimmung zwischen den, unter Verwendung der Gleichungen 33 bzw. 27 berechneten Durchfeuchtungsverläufen und den Meßwerten fest. Er führte dies auf einen, sich in Abhängigkeit von der Porengeschwindigkeit ändernden Kapillardruck zurück.

Voraussetzung für die Anwendung der bisher diskutierten Modelle ist stets das Vorliegen einer laminaren Strömung durch die Poren des Systemes. Mit zunehmender Reynoldszahl muss der Term des laminaren Druckverlustes, der durch die Carman und Kozeny Gleichung wiedergegeben wird, durch einen turbulenten Druckverlust ergänzt werden. Aus diesen Überlegungen heraus hat Ergun [27] auf der Grundlage experimenteller Daten für das Durchströmen poröser Schichten folgende Gleichung entwickelt:

$$\frac{\Delta p}{l} = \frac{4.17 \cdot \eta_l \cdot (1-\varepsilon)^2 \cdot S_V^2}{\varepsilon^2} \cdot \frac{dh}{dt} + \frac{0.292 \cdot \rho_l \cdot (1-\varepsilon) \cdot S_V}{\varepsilon} \cdot \left( \frac{dh}{dt} \right)^2 \quad (34)$$

Die Proportionalitätsfaktoren 4.17 und 0.292 hängen von der Form und Größe der Poren des Haufwerkes und der Porosität der Schüttung ab. Für geringe Reynoldszahlen kann der turbulente Anteil vernachlässigt werden [88] und Gleichung 33 geht in die Carman & Kozeny Gleichung über. Auch die Ergun-Gleichung könnte zum Be-

schreiben des Durchfeuchtens von porösen Systemen Anwendung finden, indem für die treibende Druckdifferenz der Kapillardruck eingesetzt wird. Gleiches gilt für die, für das Durchströmen einer Kugelpackung empirisch ermittelte Gleichung von Gupte [34].

In den folgenden Untersuchungen sollen jedoch lediglich die Washburngleichung und der auf dem Ansatz von Carman & Kozeny beruhende Zusammenhang Berücksichtigung finden.

Marmur [55] untersuchte das Eindringen einzelner Tropfen in poröse Feststoffe. Er stellte vor Beginn des Durchfeuchtungsvorganges eine kurze Verzögerungsphase fest. Erst nach Ablauf dieser Phase beginnt der Vorgang des kapillaren Eindringens. Beim Eindringen eines Flüssigkeitstropfens in ein dünnes poröses Feststoffsystem unterstellte Marmur drei mögliche Endzustände: kein Eindringen der Flüssigkeit in die Poren, vollständiges Eindringen der Flüssigkeit in das Porensystem und basales, d.h. teilweises Eindringen der Flüssigkeit in die poröse Feststoffmatrix. Die Existenz des teilweisen Eindringens begründet Marmur damit, dass beim Durchfeuchten von dünnen porösen Systemen die Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und umgebender Luft (bzw. umgebendem Dampf der Flüssigkeit) im Verlauf des Benetzungsvorganges vergrößert wird. Dadurch soll sich die Möglichkeit eines energetischen Minimums bei einem teilweisem Eindringen des Tropfens ergeben. Dieses Energieminimum kann einen stabilen Endzustand darstellen, so dass der Prozess des Eindringens der Flüssigkeit in die Poren stoppt. Marmur spricht hier vom Zustand des basalen Eindringens. Vor allem bei dünnen porösen Systemen und großen Tropfen sowie größeren Kontaktwinkeln, kann es lt. Marmur zu einem basalen Eindringen der Tropfenflüssigkeit kommen.

Das Eindringen eines Flüssigkeitstropfens in eine poröse Feststoffmatrix kann ebenfalls mittels der Gleichung 17 beschrieben werden. Dazu muß lediglich die Oberflächenporosität des Feststoffes und der mittlere Durchmesser der Feststoffporen bekannt sein. Vorausgesetzt wird, dass sich der benetzte Durchmesser des Tropfens beim Eindringen in der Flüssigkeit nach Abschluß des Spreitens nur noch unwesentlich ändert. Der Krümmungsradius des aufliegenden Tropfens ändert sich während des Vorganges infolge einer Änderung des makroskopischen Kontaktwinkels. Für eine einfache Modellierung wird weiterhin angenommen, dass die Flüssigkeit in alle im Bereich des maximalen Durchmessers des liegenden Tropfens befindlichen Kapillaren gleich weit eindringt.

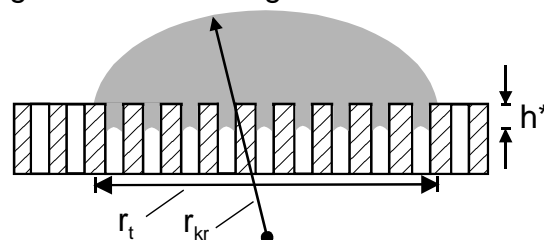


Abb. 2.9: Modell für das Eindringen eines Tropfens in eine poröse Feststoffmatrix

Soll die Zeit für das Einsaugen des Tropfens in die Oberfläche berechnet werden, so kann dies unter Vernachlässigung der Schwerkraft wie folgt geschehen:

$$t = \int_0^{h^*} \frac{8 \cdot \eta_l \cdot l}{2 \cdot \sigma_{l,g} \cdot r_k \cdot \psi_a \cdot \cos(\Theta) + \frac{2 \cdot \sigma_{l,g} \cdot r_k^2}{r_{Kr}}} dl \quad h^* = \frac{4 \cdot R_t^3}{3 \cdot r_t^2 \cdot \varepsilon} \quad (35)$$

Mit  $r_{Kr}$  ist der sich ändernde Krümmungsradius des liegenden Tropfens bezeichnet. Für große Krümmungsradien, d.h. für größere Tropfen, kann näherungsweise der Laplace-Druck vernachlässigt werden und nur der Kapillardruck berücksichtigt werden. Die maximale Durchfeuchtungshöhe  $h^*$  kann bei Kenntnis des Radius des liegenden Tropfens  $r_t$  berechnet werden. Dieser kann bei geringen Tropfengeschwindigkeiten und glatten Oberflächen aus dem Tropfenvolumen und dem Kontaktwinkel berechnet werden. Im Fall höherer Tropfengeschwindigkeiten kann der Radius des liegenden Tropfens gemäß den Literaturangaben [29, 30, 31, 65, 1, 16, 41, 77] abgeschätzt werden. Dabei stellt die vorhandene Oberflächenrauigkeit eine nicht unerhebliche Fehlerquelle dar. Für die Berechnung wird angenommen, dass der Vorgang des Spreitens wesentlich schneller als das Eindringen der Flüssigkeit in die Feststoffmatrix abläuft. Dies ist gemäß den Beobachtungen von Denesuk [20] für die meisten Systeme auch tatsächlich der Fall.

Wichtig ist, wie vollständig das Durchfeuchten der porösen Systeme ausfällt. Wenn die endgültige Sättigung bei vernachlässigbar kleinen Gravitationseffekten abgeschätzt werden kann, ist dies ein wesentlicher Schritt in Richtung der Bestimmung der Flüssigkeitskapazität von Pulversystemen. Nach Van Brakel und Heertjes [9] ergeben sich bei Kontaktwinkeln, welche oberhalb eines kritischen Wertes liegen, Sättigungsgrade von 100 %. Liegt der Benetzungswinkel jedoch unterhalb dieses kritischen Wertes, so soll eine uneinheitliche Flüssigkeitsfront beim Vorgang des Benetzens vorliegen. Es sollen sich dadurch bedingt geringere Sättigungsgrade ergeben. Die geringste Sättigung der Gesamtschüttung wird laut Van Brakel und Heertjes bei einem Benetzungswinkel von  $0^\circ$  erhalten. Ein meßbarer Sättigungsgradient im porösen System tritt gemäß Van Brakel und Heertjes erst ab einer Steighöhe von über 5 cm auf. Die Ausbildung eines derartigen Sättigungsgradienten würde demnach keine Auswirkung auf die Durchfeuchtung einzelner Partikel haben, da hier Durchfeuchtungslängen von unter 1 mm gegeben sind. Schubert [80] geht davon aus, dass dieser kritische Kontaktwinkel bei  $15-20^\circ$  liegt. Bedingt durch die uneinheitliche Flüssigkeitsfront bei niedrigen Kontaktwinkeln, welche mit einem schnellen Eindringen der Flüssigkeit in einzelne Kapillaren verbunden ist, kommt es zu Lufteinschlüssen in der Feststoffmatrix. Daraus resultieren niedrigere Sättigungswerte. Schubert macht jedoch keine Aussage darüber, ob diese geringere Sättigung auch schon für niedrigere Steighöhen gilt. Popovich et al. [68] brachten Flüssigkeitstropfen auf Pulverpresslinge aus Kohle und Kieselsäure auf und untersuchten die Sättigung in den sich ablösenden, befeuchteten Pulverflocken. Sämtliche der gemessenen Sättigungswerte lagen im Bereich von 0,4 bis 0,6. Lediglich für Butanol wurde ein Sättigungsgrad von 1 gemessen. Sie stellten zudem fest, dass bei unpolaren Flüssigkeiten die erreichbare Sättigung höher als bei polaren Medien ist.

## 2.2 Bindungsmechanismen für Flüssigkeiten in Pulvern

Für die Bindung der in die Pulverschüttung eingebrachten Flüssigkeitsmenge kommen je nach den Pulvereigenschaften und dem angewendeten Verfahren mehrere Mechanismen in Frage.

Bei den folgenden Betrachtungen wird davon ausgegangen, dass die flüssige Komponente nicht trocknet und den Feststoff nicht zu lösen vermag. Dies ist z.B. bei Ölen und Fetten der Fall.

Liegen poröse Einzelpartikel vor, so kann die Flüssigkeit, wie in Kapitel 2.1 gezeigt, unter bestimmten Voraussetzungen in das Partikelinnere eindringen (vgl. Abb. 2.10). Es findet eine Sättigung der zugänglichen intrapartikulären Poren statt. Dabei sollten, wie in Kapitel 2.1.5 dargelegt, Sättigungsgrade von nahezu 100 % erreichbar sein, sofern sämtliche Poren für die Flüssigkeit zugänglich sind [9]. Entscheidend ist in diesem Zusammenhang, ob die sich im porösen System befindende Luft vollständig entweichen kann. Bildet sich eine vollständige Flüssigkeitshülle um die Einzelpartikel aus, so kann ein weiterer Austritt der Luft nicht mehr stattfinden. Daher sollte dieser Zustand bei porösen Partikeln im Verlauf des Benetzens möglichst vermieden werden. Kann die Luft aus den Poren entweichen, so müsste beim Durchfeuchten der Partikel mit benetzenden Flüssigkeiten infolge des höheren Kapillardruckes zunächst ein Auffüllen der engeren Porenkanäle zu beobachten sein. Anschließend würde dann ein Sättigen der größeren Poren stattfinden. Bei einem derartigen Bindungsmechanismus müsste somit keine Verschlechterung der Fließfähigkeit des Pulvers und nur geringe Änderungen der Partikelgröße zu beobachten sein, sofern keine Überfeuchtung der Partikel vorliegt. Nachteilig kann sich jedoch unter Umständen bei engen Partikelporen eine schlechtere Freisetzung der Inhaltsstoffe bei einer späteren Verwendung des Produktes auswirken.

Eine weitere Form der Flüssigkeitsbindung stellt die Agglomeration, welche bei Überfeuchtung der Partikeloberfläche auftritt, dar. Bei der Agglomeration werden interpartikuläre Porensysteme, wie in Abb. 2.11 gezeigt, mit Flüssigkeit aufgefüllt. Je nach Sättigung der interpartikulären Poren wird ein pendularer, ein funikularer oder ein kapillarer Zustand der Agglomerate unterschieden.

Wird eine nicht benetzende, erstarrende oder viskose Flüssigkeit in Form von Tropfen, welche wesentlich größer als die Partikel sind, in die Schüttung eingebracht, so ist auch ein Überziehen der stabilen Tropfen mit anhaftenden Feststoffteilchen möglich (siehe Abb. 2.12).

Ein vierter Bindungsmechanismus ist die Ausbildung von Flüssigkeitsfilmen auf den Feststoffoberflächen durch Spreiten der Flüssigkeit auf der Oberfläche (vgl. Abb. 2.13). Auf diese Weise können jedoch in Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit in der Regel nur geringe Mengen an Flüssigkeit gebunden werden.

Sämtliche der aufgezählten Mechanismen können natürlich auch in Kombination auftreten, so dass in vielen Fällen die Zuordnung eines Bindungsmechanismus zu einem bestimmten Pulverprodukt schwierig ist.



Abb. 2.10: Sättigen intrapartikulärer Poren

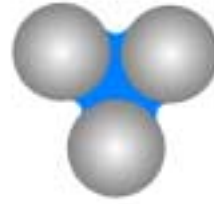


Abb. 2.11: Sättigen interpartikulärer Poren bzw. Agglomeration



Abb. 2.12: Feststoffüberzug von stabilen Tropfen



Abb. 2.13: Flüssigkeitsfilme auf Feststoffoberflächen

### 2.3 Hestellungsprozesse

Für die Produktion von flüssigkeitsbeladenen Pulverprodukten kommen ein Vielzahl von Verfahren in Betracht. Die einzelnen Verfahren setzen sich aus den in Abb. 2.14 gezeigten unit-operations zusammen.

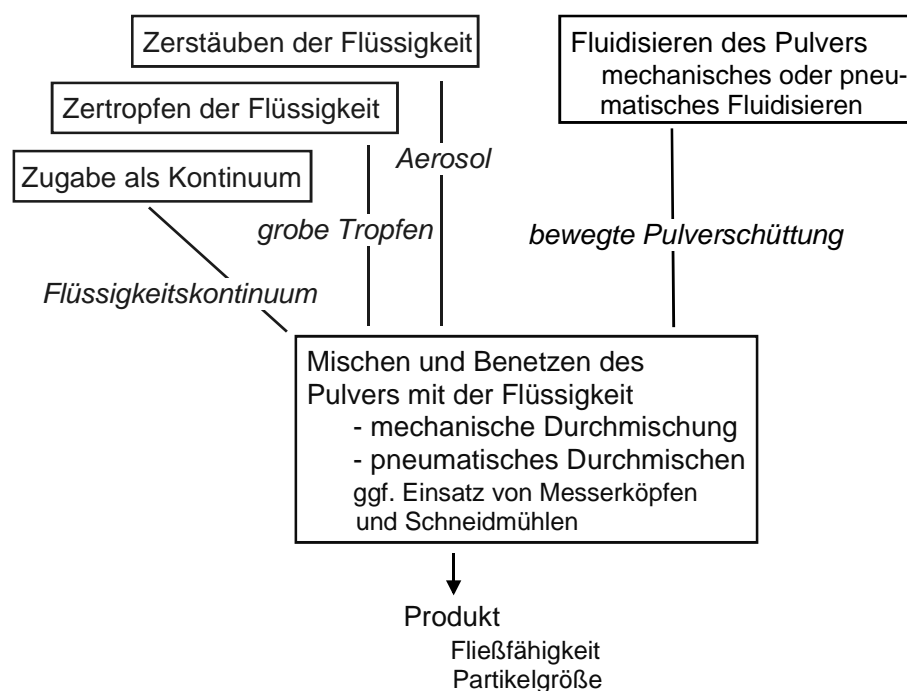


Abb. 2.14: Unit-operations beim Anreichern von Pulvern mit Flüssigkeiten

Die Flüssigkeit wird in der Regel zerstäubt und so in ein mehr oder minder feines Aerosol überführt. Alternativ kann auch ein Zertropfen der Flüssigkeit erfolgen. Beim Zertropfen werden im Vergleich zum Zerstäuben engere Tropfengrößenverteilungen und größere mittlere Tropfendurchmesser erhalten. Das Ergebnis des Zerstäubens und des Zertropfens hängt von folgenden Parametern ab: Düsenwahl, Düsengeometrie, Viskosität und Oberflächenspannung der Flüssigkeit, Menge der für die Zerstäubung verwendeten Luft, sowie Flüssigkeitsdurchsatz der Zerstäubungs-

aggregate. Für das Zerstäuben empfiehlt sich der Einsatz von Zweistoffdüsen oder die Verwendung von Hochdruckeinstoffdüsen, da diese eine geringe Tropfengröße erzeugen. Werden Sprengkloverrichtungen oder einfachere Einstoffdüsen verwendet, so liegt ein Zertropfen der Flüssigkeit vor. In vielen Fällen wird die Flüssigkeit auch als Kontinuum zugegeben. Eine Zugabe der Flüssigkeit als Kontinuum kann bei nicht agglomerierenden Pulverkomponenten durchaus zu befriedigenden Produkthomogenitäten führen, ist aber meist mit einer erheblichen Belagbildung in den Mischaggregaten verbunden [58, 59, 92]. Die Pulverkomponente kann entweder mechanisch oder pneumatisch fluidisiert werden. Einige Verfahren arbeiten auch mit einer Kombination aus mechanischer und pneumatischer Fluidisierung. Die Flüssigkeitskomponente wird dann mit dem fluidisierten Pulver in Kontakt gebracht. Dabei findet das Durchfeuchten und Benetzen der Pulverpartikel mit der Flüssigkeit statt. Gleichzeitig treten Agglomerationseffekte beim Durchmischen der benetzten Pulverpartikel auf. Für die Qualität des resultierenden Produktes ist nicht nur die Intensität der Durchmischung der Pulverkomponenten und die Tropfengrößenverteilung der Flüssigkeit, sondern auch die Größe der besprühten Oberfläche des Wirbelbetts und damit verbunden die Düsengeometrie und -position von Bedeutung.

Es muß zwischen diskontinuierlichen und kontinuierlichen Produktionsverfahren unterschieden werden. Bei ausreichend großen Chargen bietet sich eine kontinuierliche Produktionsweise an. Zu beachten ist dabei jedoch, dass bei kontinuierlicher Produktion die Homogenität und die exakte Einhaltung bestimmter Wirkstoffgehalte schwierig ist. In vielen Industriezweigen kommen daher in erster Linie diskontinuierlich arbeitende Produktionsverfahren zur Anwendung. Eine häufig verwendete Anlagenkonfiguration ist das Einsprühen der flüssigen Komponenten in diskontinuierliche Pflugschar- oder Paddelmischer. Abb. 2.15 zeigt einen derartigen zur Produktion von Tabakpulvern eingesetzten, mit einer Zweistoffdüse ausgerüsteten Pflugscharmischer. In Abb. 2.16 ist ein mit einer Druckdüse und einem rotierenden Messerkopf ausgestatteter Pflugscharmischer zu sehen. Die Flüssigkeit wird dabei in den, in der Pulverschüttung rotierenden Messerkopf eingesprüht.



Abb. 2.15: Mit Zweistoffdüsen ausgerüsteter Pflugscharmischer (aromatisierte Tabakpulver; Fa. *Alois Pöschl Tabakfabriken / Geisenhausen*)



Abb. 2.16: Mit einer Einstoffdüse und einem Messerkopf ausgestatteter Pflugscharmischer

Derartige Sprühsysteme können in ähnlicher Form auch in Vertikalwendelmischern installiert werden. In dieser Arbeit sollen jedoch neben den grundlegenden Benetzungsvorgängen die verfahrenstechnischen Einflussparameter auf das Anreichern von Pulvern in Pflugscharmischern im Vordergrund stehen. Dies ist durchaus sinnvoll, da viele Prozesse (Trockensuppen, Gewürzmischungen, aromatisierte Tabakpulver) in derartigen Mischsystemen durchgeführt werden. Dessen ungeachtet lassen sich Erkenntnisse, welche die Benetzung der Pulverkomponenten betreffen, problemlos auch auf andere diskontinuierliche oder kontinuierliche Produktionsverfahren übertragen.

## **2.4 Einflussfaktoren auf die Qualität flüssigkeitsbeladener Pulverprodukte**

Für die Qualität von mit Flüssigkeiten angereicherten Pulvern werden die Fließ- bzw. Rieselfähigkeit, sowie die Partikelgröße der Produkte als ausschlaggebend angesehen. Bei den behandelten Batchprozessen stellt das Erreichen der gewünschten mittleren Flüssigkeitsmenge im Produkt kein Problem dar. Die Schwierigkeit besteht vielmehr darin, die zur Verfügung stehende Flüssigkeit möglichst gleichmäßig in der Pulverschüttung zu verteilen.

Die Rieselfähigkeit der benetzten Pulver ist von großer Wichtigkeit für etwaige Lager-, Dosier- und Verpackungsprozesse. Schlecht rieselfähige Pulver bereiten zum einen Probleme bei der Silolagerung, zum anderen ist ihre genaue Dosierung und damit das Abpacken schwierig. Ein weiterer Qualitätsparameter ist die Partikelgröße, welche sich, bedingt durch Agglomerationseffekte, verändern kann. Ein gewisser Grad an Agglomeration ist in einigen Fällen sogar erwünscht, jedoch soll dann eine möglichst gleichmäßige Agglomeration des Feingutes erfolgen. Eine derartige Agglomeration kann eine verbesserte Fließfähigkeit bewirken. Unerwünscht ist eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung, welche sich bei Bildung einzelner, größerer Agglomerate ergeben kann. Derartige Agglomerate entstehen zumeist infolge einer, durch die Art der Flüssigkeitszugabe, verursachten inhomogenen Verteilung der Flüssigkeit in der Schüttung [76]. Wenn die Flüssigkeit in Form dieser großen und sehr feuchten Agglomerate gebunden ist, bedeutet dies eine störende Inhomogenität des befeuchteten Pulvers. Werden als Flüssigkeit Fette oder Ölkomponenten verwendet, so ergeben sich Probleme bei der Dispergierung dieser größeren feuchten Agglomerate in wässrigen Medien. Ziel muß es sein, die Fließfähigkeit der benetzten Pulver zu maximieren und dabei gleichzeitig die angesprochenen Agglomerationseffekte zu vermeiden.

### **2.4.1 Fließfähigkeit von mit Flüssigkeiten versetzten Pulverprodukten**

Die Fließ- oder Rieselfähigkeit von Pulverprodukten kann auf vielfältige Weise gemessen werden. Eine standardisierte und anerkannte Möglichkeit stellte die Beurteilung der Fließfähigkeit mit dem von Walker [96] entwickelten Ringschergerät dar. Da dessen Funktionsweise und Aufbau in andern Arbeiten [48, 96] ausgiebig be-

geschrieben wird, soll an dieser Stelle nur das Prinzip der Messung kurz erläutert werden. Das Messgerät besteht aus einer ringförmigen Probenzelle, in welche das Pulver eingefüllt wird. Anschließend wird ein mit mehreren Mitnehmerstegen oder einer rauhen Oberfläche versehener, ebenfalls ringförmiger Deckel aufgesetzt. Dieser Deckel wird mit verschiedenen Gewichten belastet, so dass sich im Schüttgut verschiedene Normalspannungen  $\sigma_n$  ergeben (vgl. Abb. 2.17). Der Deckel wird verdreht und das für die Torsion erforderliche Drehmoment, bzw. die entsprechenden, an einem definierten Hebelarm angreifenden Kräfte  $F_1$  und  $F_2$  gemessen. Unter der Annahme, dass die Scherebene horizontal verläuft, kann aus dem Drehmoment die im Schüttgut vorhandene Schubspannung  $\tau$  berechnet werden. Dazu wird das auftretende Drehmoment ins Verhältnis zum Widerstandsmoment der Schüttung gegen Torsion gesetzt. Dieser Quotient liefert die im Schüttgut auftretende Schubspannung.

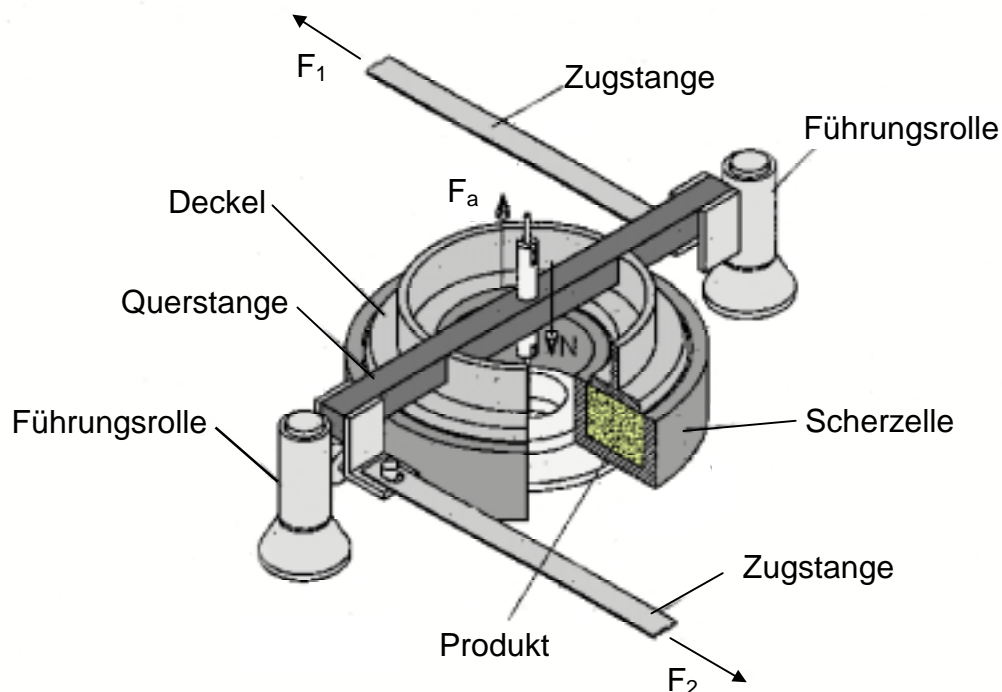


Abb. 2.17: Aufbau der Ringscherzelle

Es wird zwischen dem An- und dem Abscheren unterschieden. Das Anscheren soll eine definierte Vorbehandlung der Schüttgutprobe bewirken. Dazu wird die Probe vor jedem Scherversuch definiert belastet und der Deckel bis zum Erreichen eines stationären Zustandes (dem stationären Fließen) tordiert. Es wird dabei angenommen, dass so eine konstante, reproduzierbare Schüttgutdichte erreicht wird. Nach diesem Anscheren erfolgt die eigentliche Messung, das Abscheren. Beim Abscheren wird die Probe einer definierten, über verschiedene Versuche variierenden Normalbelastung ausgesetzt und der Deckel oder die Zelle bis zum beginnenden Fließen verdreht. Eine Auftragung der zum Auslösen des Fließens erforderlichen Schubspannungen über der anliegenden Normalspannung liefert den sogenannten Fließort (siehe Abb. 2.18).



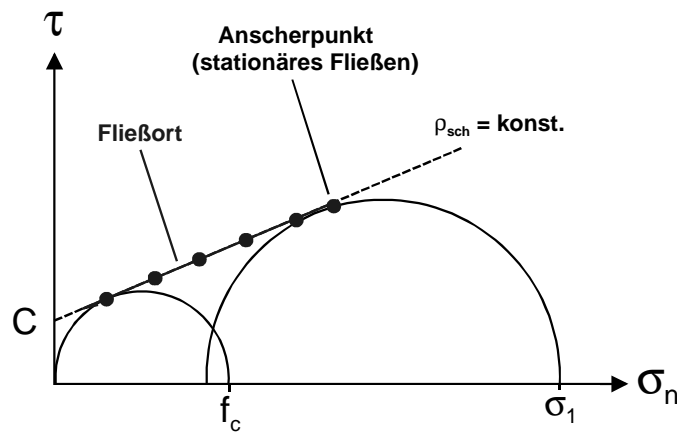


Abb. 2.18: Ergebnis einer Fließortmessung

Beim Fließort handelt es sich somit um ein Kurvenstück im  $\sigma, \tau$ -Diagramm, welches durch eine konstante Schüttgutdichte gekennzeichnet ist. Je höher die bei einer bestimmten Normalspannung gemessenen Schubspannungswerte bei gleicher Steigung der Fließorte sind, desto schlechter fließfähig ist das Pulver. Ändert sich die Steigung der Fließorte, so gibt es unter Umständen sowohl Normalspannungen, bei welchen ein Schüttgut besser, als auch Spannungen bei welchen es schlechter fließt als ein entsprechendes Vergleichsprodukt.

Es kann zudem eine Auswertung unter Zuhilfenahme der Mohr'schen Spannungskreise erfolgen. Diese liefern durch ihren Schnittpunkt mit der  $\sigma$ -Achse die Druckfestigkeit  $f_c$  (Mohr'scher Spannungskreis dessen Tangente die Schubspannungsachse bildet) und die größte Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  [84]. Das Verhältnis von  $\sigma_1$  zu  $f_c$  wird Fließfaktor  $ff_c$  genannt und dient zur Charakterisierung der Rieselfähigkeit von Schüttgütern nach Jenicke [40]. Es werden folgende Klassen unterschieden:

$ff_c < 1$	verhärtet
$1 < ff_c < 2$	sehr kohäsiv
$2 < ff_c < 4$	kohäsiv
$4 < ff_c < 10$	leicht fließend
$10 < ff_c$	frei fließend

Plinke et al. [67] stellen eine Abnahme der Fließfähigkeit mit zunehmender Feuchte und abnehmender Partikelgröße fest. Für die Untersuchung wurden Glaskugeln, Kalksteinmehl, Titandioxid und Laktose verwendet. Sie beobachten, dass eine Zunahme der Feuchte die Fließfähigkeit feiner Pulver weniger stark beeinflusst als dies bei größeren Pulverprodukten der Fall ist. Plinke et al. berichten jedoch auch von Stoffen, wie beispielsweise Laktose, deren Fließigenschaften durch eine Reduzierung des Feuchtegehaltes nicht unbedingt verbessert werden kann. Erklärt wird dies damit, dass diese Produkte in der Lage sind, bis zu einem bestimmten Feuchtegehalt die Flüssigkeit ins Innere der Partikeln zu absorbieren, so dass der Flüssigkeitsgehalt der Partikeloberfläche konstant bleibt. Sie fanden dabei folgenden Zusammenhang zwischen der Kohäsion  $C$  (Schnittpunkt der Geraden durch den Fließort mit der Schubspannungsachse) und dem Feuchtegehalt  $x$ :

$$C = K \cdot S_V^{1.2 \pm 0.52} \cdot x^{0.2 \pm 0.02} \cdot d_p^{-0.2 \pm 0.003} \quad (36)$$

K ist dabei eine vom jeweiligen Produkt abhängige Konstante und  $d_p$  der Medianwert der Partikelgrößenverteilung.

Eine weitere Möglichkeit zum Charakterisieren der Fließfähigkeit bietet der Böschungswinkel. Dabei handelt es sich um denjenigen Winkel, welcher sich beim Aufschütten eines Pulverkegels zwischen der ebenen Oberfläche und der Neigung der Kegelflanke einstellt. Dieses Kriterium wird für die Beurteilung der Rieselfähigkeit bei geringen Schubspannungen verwendet. Tenou et al. [91] finden für Zucker eine lineare Zunahme des Böschungswinkels bei zunehmender Feuchte des Produktes. Gleichzeitig räumen sie jedoch ein, dass in einigen Fällen Feuchtigkeit auch die Fließfähigkeit verbessern kann. Die Flüssigkeit dient dann als Schmiermittel zwischen den Partikeln. Tenou und Vasseur [90] stellen grundsätzlich bei verschiedenen Lebensmittelpulvern und niedrigen Normalbelastungen mit steigendem Flüssigkeitsgehalt eine Verschlechterung der Fließfähigkeit fest. Sie versetzten die Pulverproben in einem Feststoffmischer mit Wassergehalten von bis zu 15 %. Ab einem bestimmten Flüssigkeitsgehalt (10 %) beobachten sie jedoch wieder abnehmende Schubspannungen. Sie erklärten dies mit einem Schmiereffekt, welcher ein aneinander Vorbeigleiten der Einzelpartikel ermöglichen soll. Dieser Effekt soll verstärkt dann auftreten, wenn sämtliche Hohlräume zwischen den Partikeln mit Flüssigkeit gefüllt sind. Weiterhin nehmen die Kapillarkräfte zwischen den Partikeln infolge des Auffüllens der interpartikulären Hohlräume mit Flüssigkeit ab. Bei höheren Normalbelastungen ( $> 2$  kPa) sollen diese Effekte auch schon bei niedrigeren Flüssigkeitsgehalten auftreten, da hier die Flüssigkeit in die interpartikulären Hohlräume gepresst wird. Dementsprechend stellen Tenou und Vasseur bei höheren Normalspannungen auch keine signifikante Verschlechterung der Fließfähigkeit mit zunehmendem Flüssigkeitsgehalt fest. Coelho und Harnby [17] berichten, dass bei rauen Partikeloberflächen erst ab einem bestimmten kritischen Flüssigkeitsgehalt des Produktes eine merkliche Zunahme der interpartikulären Haftkräfte und damit verbunden eine Änderung der makroskopischen Eigenschaften der Pulverschüttung auftritt. Die Höhe dieser Haftkräfte hängt unter anderem von der Viskosität und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit sowie dem Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff ab. Erst ab dieser kritischen Produktfeuchte können sich stabile Flüssigkeitsbrücken, welche die Fließfähigkeit verschlechtern, ausbilden. Neben diesen Überlegungen spielt sicherlich auch das Vorhandensein intrapartikulärer Hohlräume eine Rolle. Produkte, welche eine große Partikelporosität aufweisen und bei welchen diese Hohlräume auch noch weitgehend mit Flüssigkeit gefüllt werden können, werden erst bei höheren Flüssigkeitsgehalten eine deutliche Verschlechterung ihrer Rieselfähigkeit zeigen. Im Sinne einer verbesserten Rieselfähigkeit ist es wichtig, das Eindringen der Flüssigkeit in die Partikelporen zu ermöglichen. Dies bereitet bei nicht benetzenden und hochviskosen Flüssigkeiten unter Umständen Probleme. Diese können teilweise umgangen

werden, indem die Flüssigkeit möglichst fein zerstäubt wird, da dies nicht nur eine homogenere Verteilung der Tropfen auf der Partikeloberfläche ermöglicht, sondern auch das Eindringen der Tropfen in die Feststoffmatrix erleichtert. Bei erstarrenden Flüssigkeiten ist dem System ausreichend Wärme zuzuführen, so dass die Flüssigkeitstropfen nach Auftreffen auf die Partikeln noch eine Weile flüssig bleiben. Nur so können sich die Tropfen auf der Feststoffoberfläche verteilen oder in die Partikelporen eindringen. Neben der homogenen Verteilung der Flüssigkeit in der Pulverschüttung und einer Flüssigkeitspenetration in einzelne poröse Partikel spielt möglicherweise die Anlagerung von Feingut an feuchte größere Partikeln eine Rolle. Ein erhöhter Feingutanteil kann wie Plinke [67] zeigte die Fließfähigkeit von Pulverprodukten erheblich verschlechtern. Dementsprechend kann ein Binden dieses Feinanteiles u.U. zu einer verbesserten Fließfähigkeit der Produkte führen.

#### **2.4.2 Agglomerationseffekte beim Anreichern von Pulvern mit Flüssigkeiten**

Es ist zwischen einer homogenen Agglomeration der gesamten Schüttung infolge einer Übersättigung des Schüttgutes und einer partiellen Agglomeration einer kleinen Teilmenge des Partikelkollektives zu unterscheiden. Während eine vollständige, gleichmäßige Agglomeration der Schüttung erst nach Erreichen eines bestimmten Sättigungsgrades beobachtet werden kann, kann eine partielle Agglomeration auch schon bei wesentlich geringeren Flüssigkeitsgehalten stattfinden. Eine mögliche Ursache einer derartigen teilweisen Agglomeration kann eine lokale Überfeuchtung der bewegten Pulverschüttung sein. Tritt dies auf, so agglomerieren ausschließlich die übersättigten Partikeln, während der Rest des Pulvers seine ursprüngliche Partikelgröße nur unwesentlich ändert. Das Endprodukt enthält dann zum einen sehr feuchte, große Agglomerate und zum anderen sind aber auch trockenere und feine Pulverpartikeln enthalten. Der Anteil dieser Agglomerate ist unter Umständen sehr gering, jedoch können diese Partikelaggregate z.B. in der Pharma- oder der Aromenindustrie, wo es auch auf die Mikrohomogenität ankommt, zu einer mangelnden Akzeptanz der Produkte führen. In vielen Fällen sind die enthaltenen großen feuchten Agglomerate, bedingt durch ihre schlechtere Dispergierbarkeit und das optisch weniger ansprechende Erscheinungsbild der Pulver, unerwünscht. Die betreffenden inhomogenen Produkte weisen zudem eine Fließfähigkeit, welche in der Regel schlechter als die des Rohstoffes ist, auf. Daher gilt es, derartige Agglomerationseffekte möglichst zu vermeiden. Im Folgenden werden Ursachen und Einflussfaktoren auf eine Agglomeration diskutiert.

##### **2.4.2.1 Agglomerationsmechanismen**

Zunächst ist es notwendig, mögliche Mechanismen der Agglomeration zu diskutieren. Dabei müssen zwei verschiedene Fälle unterschieden werden. Zum einen ist es möglich, dass die Flüssigkeit in Form von Tropfen, welche größer als die Pulverpartikel sind, mit der Schüttung in Kontakt gebracht wird. Andererseits können

die Tropfen bei feiner Zerstäubung durchaus auch wesentlich kleiner als die Feststoffpartikel sein. Sind die Tropfen deutlich größer als die Partikel, so findet bei Benetzungswinkeln von unter  $180^\circ$  zunächst eine Anlagerung von Partikeln um die Tropfen statt. Gemäß Waldie und Desjonqueres [94] entstehen so aus derartigen Tropfen Agglomerate, welche eine Partikelgröße im Bereich der Tropfengröße besitzen. Aus experimentellen Daten leitet Waldie [95] folgenden Zusammenhang zwischen dem Tropfen- und dem Agglomeratradius her:

$$R_t = K \cdot r_a^{0.8} \quad (37)$$

K ist hier eine experimentell zu bestimmende Konstante.

Je nach den Eigenschaften der Flüssigkeit und der Benetzbarkeit des Feststoffes durchströmt die Flüssigkeit bei Benetzungswinkeln von unter  $90^\circ$ , entsprechender Kapillargeometrie und nicht allzu hoher Viskosität, die Zwischenräume der anhaftenden Partikeln und gelangt so an die Außenseite des Agglomerates. Schaafsma et al. [75] führen diesen Flüssigkeitstransport auf die Ausbildung eines Sättigungsgradienten zwischen der Agglomeratoberfläche und dem Inneren der Agglomerate zurück. Sie unterstellen, dass dieser Gradient zu einer Kapillardruckdifferenz führt, welche für den Flüssigkeitstransport verantwortlich ist. Unter Verwendung der Gleichung von Carman und Kozeny (Gleichung 31) modellieren sie die Abhängigkeit der Agglomeratgröße von der Zeit, der Partikelgröße, der Tropfengröße und der Viskosität für die Wirbelschichtagglomeration. Schaafsma et al. stellen für die Agglomeration von Laktose eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und gemessenen Agglomeratwachstum fest. In Übereinstimmung mit Waldie [95] fanden sie für die Wirbelschichtagglomeration einen der Gleichung 37 entsprechenden Zusammenhang zwischen der Tropfen- und der Agglomeratgröße. Als Exponent der Agglomeratgröße in Gleichung 37 ermittelten sie 0.89. Im Gegensatz zu den Überlegungen von Schaafsma et al. könnte die für den Flüssigkeitstransport verantwortliche Kapillardruckdifferenz jedoch genauso gut durch eine unterschiedlich dichte Packungsstruktur innerhalb der Agglomerate entstehen. Sicherlich ist es so, dass in der äußeren Schale der Partikeln, bedingt durch ein fortwährendes Eindringen neuer Partikeln, eine dichtere Packung vorliegt als im Partikelinneren. Dadurch entstehen in den äußeren Partikelbereichen engere Kapillaren, welche einen größeren Kapillardruck besitzen und zu einer Flüssigkeitsströmung vom Agglomeratinneren in die äußeren Agglomeratschichten führen. Dort steht diese Flüssigkeit sodann für eine erneute Anlagerung weiterer Partikeln zur Verfügung. Unterstützt wird dieser Prozess von den Kollisionen weiterer Pulverpartikeln mit diesem Tropfen/Partikelagglomerat. Weitere auftreffende Partikeln drücken die bereits anhaftenden Feststoffpartikel in das feuchte Innere des Agglomerates und erleichtern so das Austreten der Flüssigkeit und verringern dabei gleichzeitig die Porenweiten in den Außenbereichen der Agglomerate. Dieser Prozess ist erst bei Erreichen einer dichten Packungsstruktur in den Agglomeraten und damit nach Ausgleich der Kapillardruckdifferenz beendet. Kristensen und Schaefer [47] berichten, dass im Gegensatz zur Wirbelschichtagglomeration bei der

Mischeragglomeration infolge der hohen Scherbeanspruchung kein signifikanter Einfluss der Tropfengröße auf die Agglomeratgröße gegeben ist. Dies mag für niedrigere Viskositäten und benetzende Flüssigkeiten durchaus gelten. Es kann jedoch bezweifelt werden, dass dies auch für schlecht benetzende und hochviskose Flüssigkeiten gilt.

Zusätzlich zur Agglomeratvergrößerung durch Anlagerung von Partikeln an diese sehr feuchten Agglomerate kann auch eine Koaleszenz von Agglomeraten stattfinden (Abb. 2.19). Eine Koaleszenz dieser Agglomerate wird durch den hohen Flüssigkeitsgehalt und die damit verbundene erhöhte Plastizität der Agglomerate begünstigt. Es kann vermutet werden, dass sich infolge der beschriebenen Prozesse sehr feuchte und je nach Tropfengröße auch relativ große Agglomerate bilden. Wie erwähnt sind derartige Agglomerate meist unerwünscht.

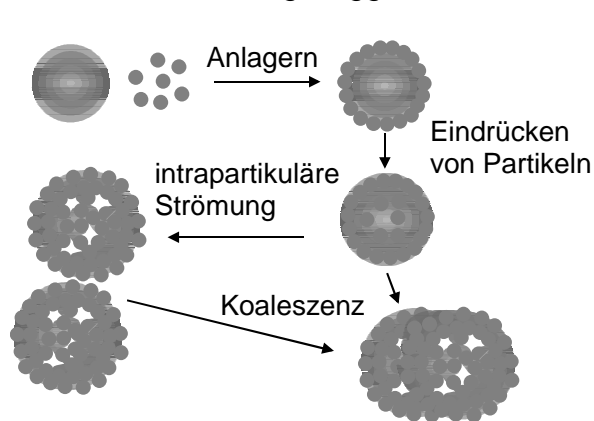


Abb. 2.19: Agglomerationsmechanismus bei  $R_t > r_p$

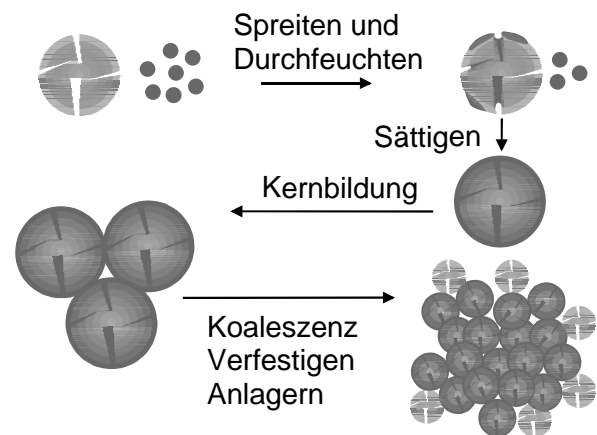


Abb. 2.20: Agglomerationsmechanismus bei  $R_t < r_p$

Sind die Flüssigkeitstropfen kleiner als die Partikeln, kann ein Anlagern der Partikeln an die Tropfen nicht stattfinden. Die Tropfen treffen auf die Partikeln auf und werden ggf. in das Innere von intrapartikulären Kapillaren eingesaugt. Wie in Kapitel 2.1 gezeigt, spielt für diesen Vorgang neben den Benetzungseigenschaften der Flüssigkeit auch die Größe des Tropfens sowie der Durchmesser der Kapillaren eine Rolle. Je kleiner die Tropfen sind und je größer der Durchmesser der Kapillaren ist, desto schneller wird die Flüssigkeit in die Poren eingesaugt. Auch bei nicht benetzenden Flüssigkeiten kann bei Erzeugen von kleinen Tropfen eine Durchfeuchtung der Partikel erreicht werden. Gleichzeitig spreiten Tropfen auf nicht porösen Oberflächenbereichen. Je besser dabei die Benetzungseigenschaften sind, desto vollständiger ist die Oberflächenbedeckung der Partikel und desto dünner ist die sich ausbildende Flüssigkeitsschicht. Sobald das Innere der Partikeln mit Flüssigkeit gesättigt ist, bildet sich eine stärkere Flüssigkeitshülle um die Partikeln aus. Es liegen größere Mengen an freier Flüssigkeit auf der Feststoffoberfläche vor. Dadurch kann es zum Aneinanderhaften einzelner feuchter Partikeln kommen. Die Partikeln werden dabei durch die Kapillarkräfte und viskosen Kräfte zusammengehalten. Bei dieser Phase spricht man auch von der sogenannten Kernbildung. Anschließend

findet parallel mit einer Konsolidierung dieser Kerne eine Koaleszenz derselben, sowie eine Anlagerung von Feingut statt.

Bei nur zum Teil gesättigten Pulverpartikeln können bereits ausgebildete Flüssigkeitsbrücken möglicherweise ohne Einwirkung einer mechanischen Belastung wieder zerstört werden. Besitzen die Partikel Poren, deren Durchmesser sehr gering ist, so wird die Flüssigkeit der Flüssigkeitsbrücke vermutlich infolge des Kapillardruckgefälles allmählich in das Partikelinnere gesaugt (vgl. Abb. 2.21). Dies geschieht so lange, wie der Abstand zwischen den Partikeln größer als der Durchmesser der intrapartikulären Poren ist. Weisen die Partikel zudem Oberflächenrauigkeiten auf, so kann es zum fast vollständigen Einsaugen der Flüssigkeit ins Partikelinnere kommen. Eine Kernbildung würde ohne Sättigung der Einzelpartikel ausbleiben.

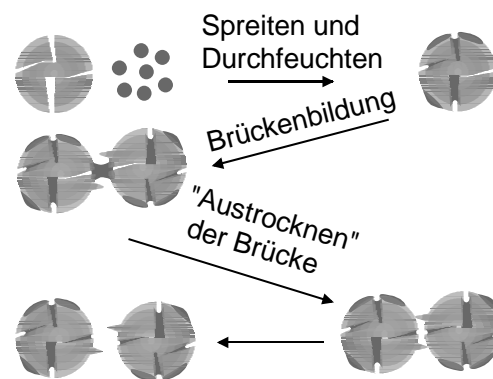


Abb. 2.21: Austrocknen von Flüssigkeitsbrücken bei porösen Einzelpartikeln

#### 2.4.2.2 Haftungsvermögen feuchter Partikeln

Für das Haften von Partikeln infolge von Flüssigkeitsbrücken ist die Existenz von freier Oberflächenfeuchte eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung. Damit zwei Partikel durch Ausbilden einer Flüssigkeitsbrücke aneinander haften können, müssen eine Reihe weiterer Bedingungen erfüllt sein. Rumpf [73] führt das Haften von feuchten Partikeln in erster Linie auf die zwischen den Partikeln wirkende Kapillarkraft zurück. Ennis et al. [26] erarbeiteten ein Modell zum Beschreiben des Haftverhaltens agglomerierender Partikel. Dieses Konzept wurde von Tardos et al. weiterentwickelt und erstmals auch experimentell angewendet [89]. Im Rahmen dieser Arbeiten wird die durch den Kapillardruck bedingte Haftkraft gegenüber den viskosen Kräften vernachlässigt. Dieses Konzept basiert auf der Überlegung, dass bei der Kollision die kinetische Energie eines auftreffenden Partikels in Form von Wärme vollständig dissipiert werden muß, damit ein Haften stattfinden kann. In diesem Sinne definieren sie für die Koaleszenz zweier Partikel die sogenannte dimensionslose Stokeszahl  $St_{\text{coal}}$  als das Verhältnis aus der ursprünglichen kinetischen Energie des auftreffenden Partikels zu der in der Flüssigkeitsbrücke dissipierten Energie.

$$St_{\text{coal}} = \frac{2 \cdot m_p \cdot (v)^2}{2 \cdot F_v \cdot h_f} = \frac{8 \cdot \rho_p \cdot v \cdot d_p^*}{9 \cdot \eta_l} \quad (38)$$

Mit  $v$  ist hier die Relativgeschwindigkeit der aufeinander auftreffenden Partikel bezeichnet, während  $h_f$  der Dicke der Flüssigkeitsschicht auf der Partikeloberfläche entspricht. Bei nicht gleich großen Partikeln ist der Partikeldurchmesser  $d_p^*$ , wie folgt, zu berechnen:

$$\frac{2}{d_p^*} = \frac{1}{d_{p1}} + \frac{1}{d_{p2}} \quad (39)$$

Gleichzeitig wird eine sogenannte kritische Stokes-Zahl  $St_{\text{coal}}^*$  definiert [26].

$$St_{\text{coal}}^* = \left(1 + \frac{1}{e}\right) \cdot \ln\left(\frac{h_f}{h_a}\right) \quad (40)$$

Der Faktor  $e$  berücksichtigt die Elastizität der Partikeln. Bei einem Wert von  $e = 1$  besitzen die Partikeln keine elastischen Eigenschaften, während bei  $e = 0$  vollkommene Elastizität gegeben ist. Die Variable  $h_a$  entspricht der Höhe der Rauigkeiten auf der Feststoffoberfläche. Nach Tardos et al. und Ennis et al. findet ein Haften der Partikeln statt, sofern die Stokes-Zahl den Wert der kritischen Stokeszahl unterschreitet. Damit sind eine Reihe weiterer Einflussfaktoren auf die Agglomeration gegeben. Mit zunehmender Viskosität, abnehmender Agglomerat- bzw. Partikelgröße, verringerter Partikeldichte und reduzierter Partikelgeschwindigkeit verbessert sich die Haftung der Partikel aneinander. Damit erhöht sich auch der Durchmesser der erhaltenen Agglomerate. Einen weiteren Einfluss besitzt die Dicke der Flüssigkeitsschicht. Je dicker diese Schicht und je niedriger die Oberflächenrauigkeit der Partikeln ist, desto höher liegt der sich einstellende Agglomeratdurchmesser. Für den Zerfall gebildeter Agglomerate haben Tardos et al. [26] eine analoge Stokes-Zahl  $St_{\text{def}}$  definiert und zur Beschreibung des Agglomeratzerfalls in einem Couette-spalt verwendet.

#### 2.4.2.3 Flüssigkeitsbedarf für die Agglomeration

Eine verstärkte Agglomeration der gesamten Schüttung kann, wie bereits erwähnt, nur unter der Voraussetzung, dass die Pulverschüttung ausreichend Flüssigkeit enthält, beobachtet werden. Bei diesem kritischen Flüssigkeitsgehalt kommt es zu einem starken Anwachsen der Agglomeratgröße. Hoornaert et al. [38] führen dies auf eine beginnende Koaleszenz gebildeter und konsolidierter Agglomerationskerne zurück. Ab diesem Zeitpunkt ist somit die Kapazität der Pulver erschöpft. Der maximale Flüssigkeitsgehalt ist erreicht. Kristensen [47] zeigte, dass bei verschiedenen Mischaggregaten bei gleichen Sättigungsgraden der Agglomerate ein verstärktes Agglomeratwachstum einsetzt. Gemäß Kristensen ist dieser Sättigungsgrad jedoch stark von den Eigenschaften des jeweiligen Pulvers abhängig. Schäfer et al. [76] berichten, dass bei der Mischeragglomeration für das Produkt Laktose ein linearer Zusammenhang zwischen der Sättigung des Pulvers und der mittleren Agglomeratgröße existiert. Knight [45] und auch Tardos [26] wiederum stellten fest, dass die Agglomeration in einem relativ engen Flüssigkeitsintervall beginnt. Capes [12] gibt

für die Berechnung des theoretisch für die Agglomeration erforderlichen Flüssigkeitsgehaltes  $x$  (bezogen auf die Trockenmasse) folgende Gleichung an:

$$x = \frac{1}{1 + \frac{1 - \varepsilon_a}{\varepsilon_a} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_l}} \quad (41)$$

$\varepsilon_a$  ist dabei die im Vorfeld nur schwer abzuschätzende Porosität der gebildeten Agglomerate. Leuenberger et al. [50] schlagen folgende Beziehung für die Berechnung der erforderlichen Flüssigkeitsmenge  $x$  vor:

$$x = \frac{0.21 \cdot \varepsilon \cdot \rho_l}{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_s} + \delta \quad (42)$$

$\delta$  ist hier die Gleichgewichtsfeuchte des Produktes bei 100 % Luftfeuchtigkeit. Die Porosität wird auf der Grundlage der Stampfdichte geschätzt. Gleichung 42 liefert laut Leuenberger et al. für die Mischeragglomeration von Laktose und Stärke einen guten Schätzwert für den Flüssigkeitsbedarf der Agglomeration.

#### 2.4.2.4 Modellierung der partiellen Agglomeration beim Eindüsen von Flüssigkeiten im Pflugscharmischer

Wie Watano et al. [98] für die Wirbelschichtagglomeration zeigten, bewirkt eine verbesserte Verteilung der Flüssigkeit in der Pulverschüttung eine engere Partikelgrößenverteilung. Als für die Flüssigkeitsverteilung ausschlaggebende Größe wird die auf die gesamte Partikelmasse bezogene besprühte Oberfläche der Schüttung genannt. Weiterhin spielt gemäß Watano [98] die Fluidisierungsgeschwindigkeit der Partikeln eine große Rolle für die Breite der resultierenden Partikelgrößenverteilung. Im Sinne einer engen Partikelgrößenverteilung und zur Vermeidung einzelner größerer Agglomerate ist es wichtig, die Flüssigkeit möglichst gleichmäßig auf die Gesamtheit der Partikeln aufzuteilen. Nur so kann die Flüssigkeitskapazität des Pulvers vollkommen ausgeschöpft und eine unerwünschte Agglomeration vermieden werden.

In Anlehnung an die Arbeit von Becher [4] wurde ein Modell erarbeitet, welches eine Abschätzung der Agglomeration infolge einer partiellen Übersättigung der Pulverschüttung ermöglichen soll. Modelliert werden dabei die Effekte im Pflugscharmischer bei Flüssigkeitszusatz über eine Zweistoffdüse.

Eine grundlegende Idee dieser Modellierung ist, dass beim Flüssigkeitszusatz mittels Düsen einige Pulverpartikel im Düsenstrahl überfeuchtet werden und daher agglomerieren. Partikeln, welche in die unmittelbare Nähe des Düsenaustritts gelangen, werden unter Umständen von mehreren Einzeltropfen getroffen und infolgedessen übersättigt. Dieser Vorgang wird für das System Pflugscharmischer/Zweistoffdüse (vgl. Abb. 2.15) modelliert, da diese Anordnung eine in der Praxis häufig verwendete Anlagenkonfiguration darstellt. Ziel dieser Modellierung ist es, die für eine uner-



wünschte Agglomeration relevanten Anlagen- und Prozessparameter zu identifizieren.

Für die Modellierung wird vorausgesetzt, dass die Düse zentrisch in die obere Hälfte der Mischertrommel eingebaut ist. Ferner wird die im Düsenstrahl auftretende Reibung der Luftmoleküle untereinander vernachlässigt. Die Berücksichtigung des Abbremsens eines Luftstrahles durch die Reibung der Gasmoleküle untereinander ist wie Schlichting [78] gezeigt, hat zwar grundsätzlich möglich. Im Rahmen des hier vorgestellten Modells wird jedoch lediglich die Reibung zwischen den Partikeln und dem umströmenden Gas berücksichtigt. Dies sollte für die angestrebte Identifizierung von möglichen Einflussfaktoren auf die Agglomeration ausreichend sein. Eine weitere Annahme, die der Modellierung zu Grunde liegt, ist, dass Partikeln, welche eine bestimmte Schüttgutfeuchte überschreiten, vollständig agglomerieren. Dies scheint in Anbetracht der Beobachtungen von Tardos [26] und Hoornaert et al. [38], die ab einem bestimmten Feuchtegehalt eine sprunghafte Agglomeration des Pulvers beobachten, durchaus sinnvoll.

Zunächst wird die Tropfenfracht des Luftstromes der Zweistoffdüse vernachlässigt und lediglich die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und der Luft modelliert. Dabei ist es wichtig, die Grenze des Düsenstrahles zu definieren. Generell liegt eine radiale Verteilung der axialen Geschwindigkeit im Düsenstrahl vor. Dementsprechend muss eine axiale Geschwindigkeit festgelegt werden, welche die Grenze des Strahles darstellt bzw. welche die Mantelfläche des Sprühkegels charakterisiert. Schlichting [78] nimmt eine Ähnlichkeit der radialen Verteilung der Axialgeschwindigkeit  $u$  an. Dazu bezieht er die Geschwindigkeit  $u$  auf die maximale Geschwindigkeit auf der Strahlachse  $u_{\max}$ . Der Radius  $r$  wird mit einem Bezugsradius  $r_{1/n}$  normiert. Bei  $r_{1/n}$  hat die normierte Geschwindigkeit  $(u/u_{\max})$  in allen Abständen vom Strahlaustritt denselben Wert. Sie beträgt  $1/n$  der maximalen Geschwindigkeit  $u_{\max}$ . Dadurch ergibt sich für jeden Abstand  $z$  vom Austrittsquerschnitt des Freistrahles die gleiche Verteilung der normierten Geschwindigkeit als Funktion des normierten Radius. Der Strahlradius, d.h., der Radius der Mantelfläche des Sprühkegels, wird mit  $r_D$  bezeichnet. Schlichting definierte, dass bei  $r_D$  die radiale Gasgeschwindigkeit Null wird. Es wird davon ausgegangen, dass die Partikeln, bedingt durch die Arbeit der Mischwerkzeuge, horizontal mit einer Geschwindigkeit, welche in etwa der Geschwindigkeit der Mischwerkzeuge entspricht, in den Düsenstrahl eintreten. Sie besitzen also vor Eintritt in den Düsenstrahl lediglich eine radiale Geschwindigkeitskomponente. Im Düsenstrahl werden die Partikel vom Luftstrom erfasst und axial beschleunigt. Infolge der auftretenden Geschwindigkeitsdifferenz zwischen dem Luftstrom, welcher die Flüssigkeitstropfen bei der Zerstäubung befördert, und den Feststoffpartikeln kommt es trägheitsbedingt zur Abscheidung von Tropfen auf der Partikeloberfläche.

Nach Lösen der Navier-Stokes-Gleichungen erhält Schlichting [78] für die axiale Fluidgeschwindigkeit beim Strahlradius  $r_D$  (radiale Geschwindigkeit = 0):

$$u(r_D) = \frac{1}{4} \cdot u_{\max} \quad (43)$$

Folglich weist das Gas, das am Rand des Sprühkegels (bei  $r_D$ ) in den Sprühkegel axial eintritt, eine Geschwindigkeit von  $0,25 u_{\max}$  auf.

Zur Berechnung der Partikel- und Gasbewegung im Düsenstrahl werden differentielle Massenbilanzen für die Partikel und das Gas aufgestellt. Es wird dabei um das  $i$ -te kegelstumpfförmige Element des Sprühkegels bilanziert. Es ist zu beachten, dass die Querschnittsfläche  $A_D$  des Strahles zum Teil von den Partikeln ( $A_p$ ) und zum anderen Teil vom Gas ( $A_g$ ) eingenommen wird. Damit ergeben sich mit der Porosität  $\varepsilon_s$  im Kegelelement für die Flächenanteile folgende Beziehungen:

$$A_{Di} = \pi \cdot r_{Di}^2 \quad (44)$$

$$A_{gi} = \varepsilon_{si} \cdot \pi \cdot r_{Di}^2 \quad (45)$$

$$A_{pi} = (1 - \varepsilon_{si}) \cdot \pi \cdot r_{Di}^2 \quad (46)$$

Die Porosität  $\varepsilon_s$  im Strahlelement entspricht dem Gasanteil im Strahl.

$$\varepsilon_s = \frac{V_g}{(V_g + V_p)} \quad (47)$$

Die Abbildungen 2.22 und 2.23 erläutern das verwendete Modellsystem. Abb. 2.22 zeigt einen Querschnitt durch den Pflugscharmischer, in welchen die Flüssigkeit zentrisch über eine Zweistoffdüse eingesprüht wird. In Abb. 2.23 ist schematisch der sich ausbildende Sprühkegel, um welche die verschiedene Massen- und Impulsströme bilanziert werden, dargestellt. Die Bilanzierung erfolgt dabei jeweils um das  $i$ -te, sich im Abstand  $z$  von der Düsenöffnung befindende, kegelstumpfförmige Element des Sprühkegels.

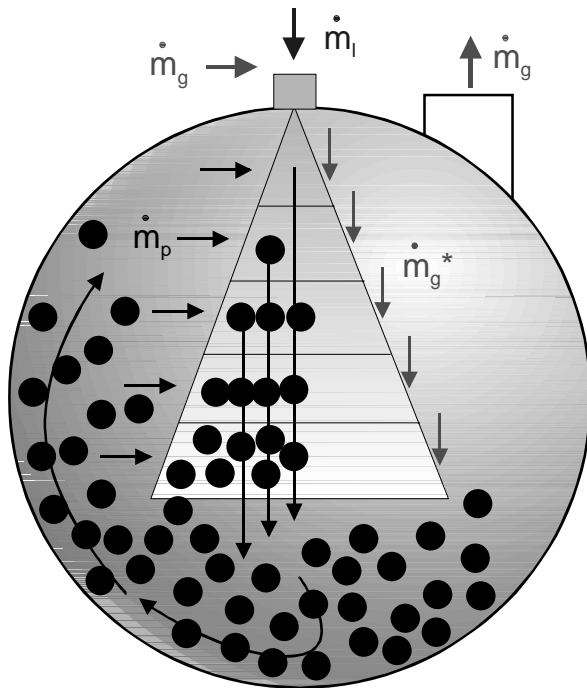


Abb. 2.22: Modell des Mischer/Düsen systems

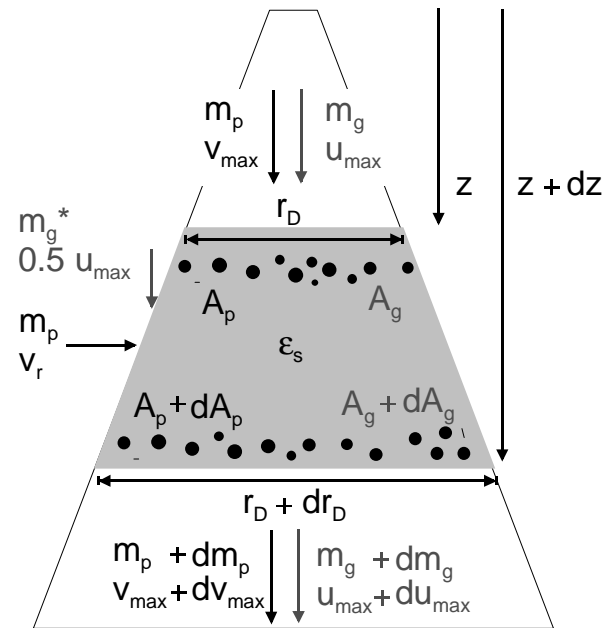


Abb. 2.23: Einflussgrößen für die Modellierung; Sprühkegelelement i

Im Folgenden sind die verschiedenen Bilanzen, welche für die Modellierung aufgestellt wurden, aufgeführt.

#### • Massenbilanz des Gases

Wird die Geschwindigkeit des Gases über die Querschnittsfläche des Elementes gemittelt, so ist lt. Becher [4] die mittlere Gasgeschwindigkeit halb so groß wie die maximale Gasgeschwindigkeit im Zentrum des Strahles. Zur Berechnung des eintretenden Gases wird das Kegelelement gedanklich in zwei Hälften zerlegt. In die rechte Hälfte strömt nur Gas ein, in die linke Gas, sowie Partikeln, da der Kegel bedingt durch die Feststoffbewegung im Mischer nur von einer Seite mit Partikeln beaufschlagt wird. In den Sprühkegel strömt Gas axial mit einer Geschwindigkeit von  $0,25 \cdot u_{max}$  axial ein. Es wird angenommen, dass außerhalb des Sprühkegels die Porosität einen konstanten Wert von  $\epsilon_w$  besitzt. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich folgende Gasmassenbilanz für das betrachtete i-te Kegelelement:

$$d(u_i \cdot A_{gi}) = 0.5 \cdot (du_{maxi} \cdot A_{g_i} + u_{maxi} \cdot dA_g) = 0.25 \cdot u_{maxi} \cdot (dA_{p_i} + dA_g) \cdot (0.5 + 0.5 \cdot \epsilon_w) \quad (48)$$

- **Massenbilanz der Partikel**

Die Partikeln werden durch die Arbeit der Mischwerkzeuge radial mit der Geschwindigkeit  $v_r$  in den Strahl befördert. Dabei können die Partikeln infolge der gerichteten Bewegung des Schüttgutes nur eine Hälfte der Mantelfläche des Sprühkegels, bzw. dessen Projektionsfläche als Eintrittsfläche nutzen. Die Geschwindigkeit  $v_r$  der Partikeln wird näherungsweise gleich der Umfangsgeschwindigkeit der Mischwerkzeuge gesetzt und über die Höhe des Strahles als konstant angenommen. Wie auch die Gasgeschwindigkeit wird in Übereinstimmung mit Becher [4] die axiale Partikelgeschwindigkeit  $v$  im Strahl über den Querschnitt des Kegelelementes gemittelt. Die mittlere Partikelgeschwindigkeit in einer bestimmten Ebene des Sprühkegels ist halb so groß wie die maximale Geschwindigkeit, welche auf der Strahlachse vorliegt.

Es ergibt sich damit folgende Partikelmassenbilanz:

$$d \cdot (v_i \cdot A_{pi}) = 0.5 \cdot (dA_{pi} \cdot v_{maxi} + A_{pi} \cdot dv_{maxi}) = 2 \cdot r_{Di} \cdot dz \cdot v_r \cdot (1 - \varepsilon_w) \quad (49)$$

- **Impulsbilanz in vertikaler Richtung**

Für den betrachteten Prozess ist in erster Linie die Impulsbilanz in vertikaler Richtung, also die Bilanz in Richtung der Strahlachse relevant. Da die in den Strahl eintretenden Partikeln gemäß der Modellierung keinen Impuls in vertikaler Richtung besitzen und die umgebende Luft sich definitionsgemäß in Ruhe befindet ist die Änderung des Impulses in vertikaler Richtung 0:

$$d(I_p + I_g) = 0 \quad (50)$$

Für die Impulsstromänderung ergibt sich damit:

$$dI = d(v^2 \cdot A \cdot \rho) = \rho \cdot (dA \cdot v^2 + 2 \cdot A \cdot v \cdot dv) = 0 \quad (51)$$

Daraus ergibt sich folgende Gesamtimpulsbilanz:

$$0 = \rho_g \cdot (2 \cdot u_{maxi} \cdot du_{maxi} \cdot A_{gi} + u_{maxi}^2 \cdot dA_{gi}) + \rho_p \cdot (2 \cdot v_{maxi} \cdot dv_{maxi} \cdot A_{pi} + v_{maxi}^2 \cdot dA_{pi}) \quad (52)$$

- **Berücksichtigung der Reibung zwischen dem Gas und den Partikeln**

Weiterhin ist für die Modellierung die Reibung zwischen den Partikeln und dem sie umströmenden Gas zu berücksichtigen. Es wird angenommen, dass es sich um eine stationäre Bewegung der Partikel handelt. Dabei ergibt sich unter Vernachlässigung der Reibung zwischen den einzelnen Luftmolekülen folgender Zusammenhang [4]:

$$du_{\max i} = \left[ -\frac{3}{4 \cdot d_p} \cdot cw_i \cdot \left( \frac{A_{pi}}{A_{gi}} \right) \cdot \frac{(u_{\max i} - v_{\max i})^2}{u_{\max i}} \right] \cdot dz \quad (53)$$

Der Widerstandsbeiwert  $cw_i$  bei einer turbulenten Umströmung der Partikel ergibt sich gemäß Gleichung 54 wie folgt:

$$cw_i = \frac{24}{Re_i} + \frac{6}{\sqrt{Re_i}} + 0.28 \quad (54)$$

Die Reynoldszahl berechnet sich dabei gemäß Gleichung 55.

$$Re_i = \frac{0.5 \cdot d_p \cdot (u_{\max i} - v_{\max i})}{v_g} \quad (55)$$

Die kinematische Viskosität der Luft  $v_g$  beträgt  $0,000015 \text{ m}^2/\text{s}$ . Die Reynoldszahlen für den untersuchten Vorgang liegen im turbulenten Bereich zwischen  $10^3$  und  $10^4$ . Aus diesem Grund wird der  $cw$ -Wert als näherungsweise konstant und gleich 0,5 gesetzt.

Das System der Gleichungen 48, 49, 52 und 53 wird nach den folgenden vier Unbekannten aufgelöst:

max. Partikelgeschwindigkeit	$dv_{\max i}$
max. Gasgeschwindigkeit	$du_{\max i}$
Fläche der Partikeln im Düsenstrahl	$dA_{pi}$
Fläche des Gases im Düsenstrahl	$dA_{gi}$

Unter Verwendung der erhaltenen umfangreichen Gleichungen wird eine numerische Iteration für alle sich über die Höhe des Düsenstrahles ändernden Größen durchgeführt. Dazu wird ein Laufindex  $i$  gewählt, welcher das jeweilige Element des Sprühkegels kennzeichnet. Insgesamt wird der Kegel in  $n$  Teilelemente zerlegt.

Die Höhe dieser Elemente wird mit  $dz$  vorgegeben. Für kleinere  $dz$  ergibt sich für die gleiche Sprühkegelhöhe ein annähernd gleiches Ergebnis. Mit abnehmender Höhe der Elemente wird die Genauigkeit der Berechnung größer.

Es werden folgende Größen als Resultat der numerischen Iteration erhalten:  $r_D(z)$ ,  $u_{\max}(z)$ ,  $v_{\max}(z)$ ,  $\varepsilon_s(z)$ ,  $A_p(z)$  und  $A_g(z)$ .

Der Partikelmassenstrom durch das entsprechende Element des Düsenstrahles berechnet sich gemäß den Gleichungen 56 und 57.

$$m_{pi} = \sum_0^i dm_{pi} \quad (56)$$

$$dm_{pi} = 2 \cdot r_{Di} \cdot dz \cdot \rho_p \cdot v_r \cdot (1 - \varepsilon_w) \quad (57)$$

Der Gasmassenstrom kann, wie folgt, berechnet werden:

$$m_{gi} = A_{gi} \cdot \rho_g \cdot u_{maxi} \cdot 0.5 \quad (58)$$

Unter Kenntnis der genannten Funktionen kann die Flüssigkeitsabscheidung auf den Partikeln für die einzelnen Strahlelemente berechnet werden.

Der Flüssigkeitsmassenstrom im Düsenstrahl kann gemäß Gleichung 59 definiert werden:

$$m_{l(i+1)} = m_{li} + dm_{li} \quad (59)$$

Die differentielle Abnahme der freien Flüssigkeit im Düsenstrahl  $dm_i$  infolge der Abscheidung von Tropfen auf Partikeln kann über die Gleichungen 61 - 64 abgeschätzt werden.

Die zur Verfügung stehende Abscheidefläche eines Partikels ist abhängig von der Partikelgröße  $d_p$  sowie der Tropfengröße  $d_t$ .

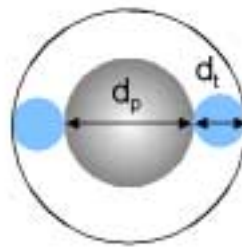


Abb. 2.24: Abscheidefläche eines Partikels

Die auf einem Partikel abgeschiedene Flüssigkeitsmasse  $m_{l,ab}$  kann damit wie folgt berechnet werden [4]:

$$m_{l,ab} = -\phi \cdot \rho_l \cdot (u_{maxi} - v_{maxi}) \cdot \frac{\pi}{4} \cdot (d_p + 2 \cdot d_t)^2 \quad (60)$$

Der Abscheidegrad  $\phi$  ist nach Schuch [82] eine Funktion des Trägheitsparameters  $\phi$ .

$$\phi = \frac{\rho_p \cdot (u_{max} - v_{max}) \cdot d_p^2}{18 \cdot \eta_g \cdot d_t} \quad (61)$$

Mit  $\eta_g = 18 \cdot 10^{-6}$  Pa·s kann der Trägheitsparameter  $\phi$  abgeschätzt werden. Es ergeben sich Werte im Bereich von  $10^{-8}$ . Nach Schuch [82] resultiert damit in etwa ein Abscheidegrad  $\phi$  von eins.

Die insgesamt in einem Element des Sprühkegels abgeschiedene Flüssigkeitsmenge berechnet sich zudem in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsanteil und der Partikelanzahl im betreffenden Element des Sprühkegels.

Der Flüssigkeitsanteil am Gasvolumen eines Elementes kann folgendermaßen ermittelt werden:

$$\xi_i = \frac{V_l}{V_g} = \frac{m_{li} \cdot \rho_g}{m_{g_i} \cdot \rho_l} \quad (62)$$

Die Partikelanzahl im nahezu zylindrischen Volumenelement beträgt  $n_p$ .

$$n_p = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon_{si}) \cdot r_{Di}^2 \cdot \pi \cdot dz}{d_p^3 \cdot \pi} \quad (63)$$

Unter der Annahme, dass der Abscheidegrad nahezu 1 beträgt und  $d_i \ll d_p$  ergibt sich die differentielle Abnahme  $dm_{li}$  der Flüssigkeit im Düsenstrahl wie folgt:

$$dm_{li} = -\rho_l \cdot \xi_i \cdot (u_{maxi} - v_{maxi}) \cdot (1 - \varepsilon_{si}) \cdot \left( \frac{3 \cdot \pi \cdot r_{Di}^2}{4 \cdot d_p} \right) \cdot dz \quad (64)$$

Da die Partikelfeuchte nicht nur eine Funktion des Ortes im Sprühkegel ist, sondern auch von der Sprühzeit abhängt, wird ein zweiter Laufindex  $j$  für die Zeit eingeführt.

$T$  ist die insgesamt zum Eindüsen der Flüssigkeit benötigte Zeit:

$$T = \frac{m_l}{\dot{m}_{l,0}} \quad (65)$$

Für die Modellierung wird von einer intensiven Durchmischung des Pulvers ausgegangen, so dass jeder Partikel irgendwann einmal in die Sprühzone gelangt.

Die Gesamtfuchte im Mischer (bezogen auf die Trockenmasse) beträgt in Abhängigkeit von der Zeit folglich:

$$x_{g_j} = t_j \cdot \frac{\dot{m}_{l,0}}{m_s} \quad (66)$$

Für den auf die Trockensubstanz bezogenen Feuchtegehalt der Partikel im Düsenstrahl ergibt sich in Abhängigkeit von der Zeit und dem Ort folgender Zusammenhang:

$$x_{j,i} = x_{g_{j,i}} + \sum_i^b \frac{|dm_{li}|}{m_{pi}} \quad (67)$$

Dabei wird mit dem  $i$ -ten Element beginnend bis zum  $b$ -ten, d.h., dem untersten Element des Sprühkegels aufsummiert. Bezogen auf die Gesamtmasse resultiert die Feuchte  $x_{j,i}$ .

$$x_{a_{j,i}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{x_{j,i}}} \quad (68)$$

Es wird davon ausgegangen, dass die Pulver erst bei Erreichen der Grenzfeuchte  $f$  verstärkt zu agglomerieren beginnen. Unterhalb dieser experimentell zu bestimmenden Grenzfeuchte soll keine Agglomeration stattfinden. Die maximale Flüssigkeitskapazität  $f$  ist dabei in erster Linie von den Pulvereigenschaften abhängig.  $p_{j,i}$  stellt die Agglomerationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Zeit und dem Ort im Sprühkegel dar. Wenn die Feuchte der Partikel in einem Strahlelement den kritischen Wert  $f$  überschreitet, so wird angenommen, dass diese Partikel zu 100 % agglomerieren ( $p_{j,i} = 1$ ). Dies entspricht zwar nicht exakt der Realität, stellt jedoch in Anbetracht der Ergebnisse von Tardos [26] und Hoornaert et al. [38] eine gute Näherung dar.

Die insgesamt agglomerierte Masse  $M_a$  ergibt sich durch Aufsummieren aller überfeuchteten Teilmassen. Es wird dabei die Annahme gemacht, dass agglomerierte Partikeln, deren Feuchte oberhalb der Grenzfeuchte  $f$  liegt, nicht noch einmal agglomerieren können.

$$M_a = \sum_i^b \sum_j^T p_{j,i} \cdot dm_p \cdot (1 + x_{j,i}) \quad (69)$$

Der Agglomeratanteil  $R$  der Mischung bezogen auf die Gesamtmasse beträgt damit:

$$R = \frac{M_a}{m_s + m_{l,0}} \quad (70)$$

Mit diesem Modell ist es möglich sein, die Einflussfaktoren auf die Agglomeration im Pflugscharmischer beim Eindüsen von Flüssigkeiten zu identifizieren. Gleichzeitig wurde die Intensität ihrer Einflussnahme auf den Anteil an agglomerierter Substanz abgeschätzt werden.



### 3 Material und Methoden

Für die Untersuchungen kamen z.T. hochreine Modellflüssigkeiten und künstliche Porensysteme zur Anwendung, zum Teil wurden aber auch praxisnahe Stoffe wie Speiseöl, Stärke und Kochsalz eingesetzt. Als Flüssigkeiten wurden Benzylalkohol, Toluol, Hexan, Glycerin, Wasser, Speiseöl und geschmolzenes Rinderfett verwendet. Diese Flüssigkeiten decken einen weiten Viskositäts- und Oberflächenspannungsbereich ab. Als zu benetzende Feststoffsysteme dienten Glaskapillaren, poröse Kunststoffmembranen definierter Porenweite, aufgerauhte Glas- und Kunststoffoberflächen, Schüttungen aus Glaskugeln sowie Kieselsäure-, Stärke-, Gewürz- und Kochsalzpulver.

#### 3.1 Verwendete Feststoffe

##### 3.1.1 Schüttgüter

Die folgende Übersicht beinhaltet eine Auflistung der verwendeten Schüttgüter und deren Bezugsquellen.

Tab. 3.1: Pulverprodukte

Bezeichnung	Handelsname	Bezugsquelle
Glaskugeln	Glasperlen	<i>Fa. Auer / Mannheim</i>
Glassplitter	Glasmehl	<i>Fa. Auer / Mannheim</i>
Kochsalz	Kochsalz D	<i>Fa. Akzo Nobel / Stade</i>
Kieselsäure hydrophobierte Kieselr.	Sipernat 22 Sipernat D 17	<i>Fa. Degussa / Frankfurt</i>
Kartoffelstärke	Aeromyl 33	<i>Fa. Südstärke / Schrobenhausen</i>
Gewürzpulver	Pfeffer weiß/gemahlen	<i>Fa. Raps / Kulmbach</i>

Diese Pulver wurden hinsichtlich ihrer verfahrenstechnischen Eigenschaften wie Partikelgröße, Porosität, spezifische Oberfläche, Porenradien, Benetzbarkeit und Dichte charakterisiert.

##### 3.1.1.1 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung wurde mittels Laserbeugung ermittelt. Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde das System *Helos* in Verbindung mit der Dispergiereinheit *Rhodos* der Firma *Sympatec / Clausthal-Zellerfeld* eingesetzt. Bei der Dispergiereinheit *Rhodos* werden die zu vermessenden Pulverpartikel durch eine Vibrationsrinne und durch anschließende Scherbeanspruchung in der Strömung einer Luftdüse vereinzelt und im Luftstrom durch einen Laserstrahl hindurch befördert. Gemessen wird die Beugung dieses Laserstrahles. Daraus lässt sich die jeweilige Partikelgröße berechnen. Es resultiert eine Summen- oder Dichteverteilung in Abhängigkeit vom Äquivalentdurchmesser beugungsgleicher Kugeln. Die

folgenden Abbildungen 3.1 bis 3.3 zeigen die Summenverteilungen der Partikelgröße der verwendeten Pulver.

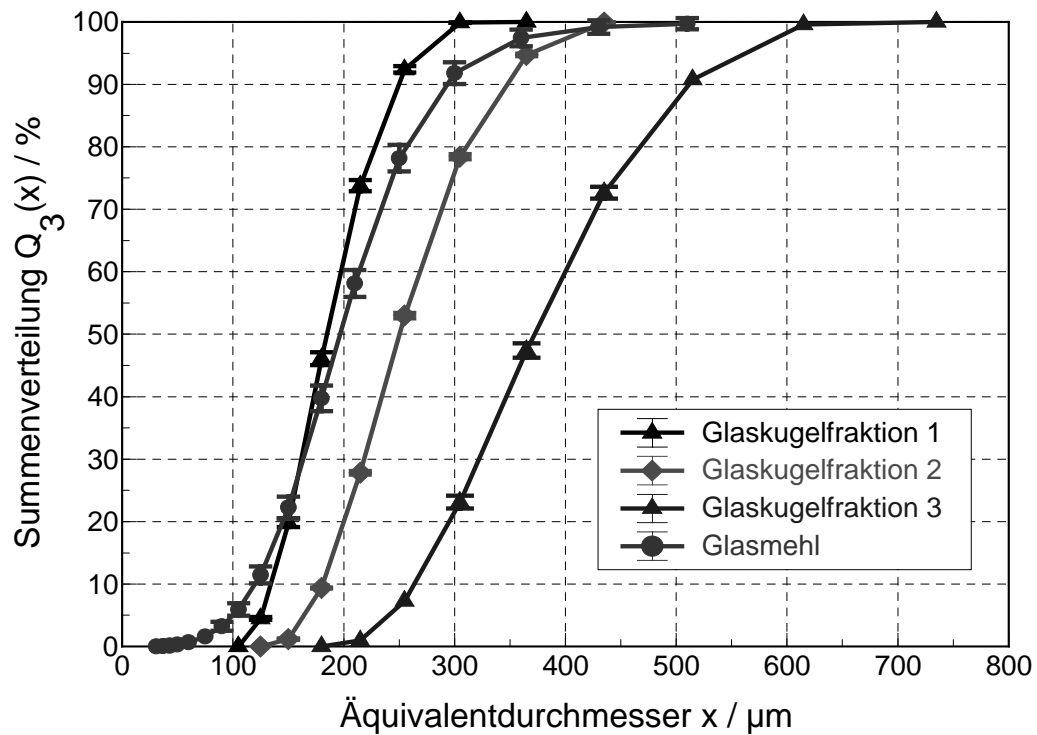


Abb. 3.1: Partikelgrößenverteilungen der Glaspulver

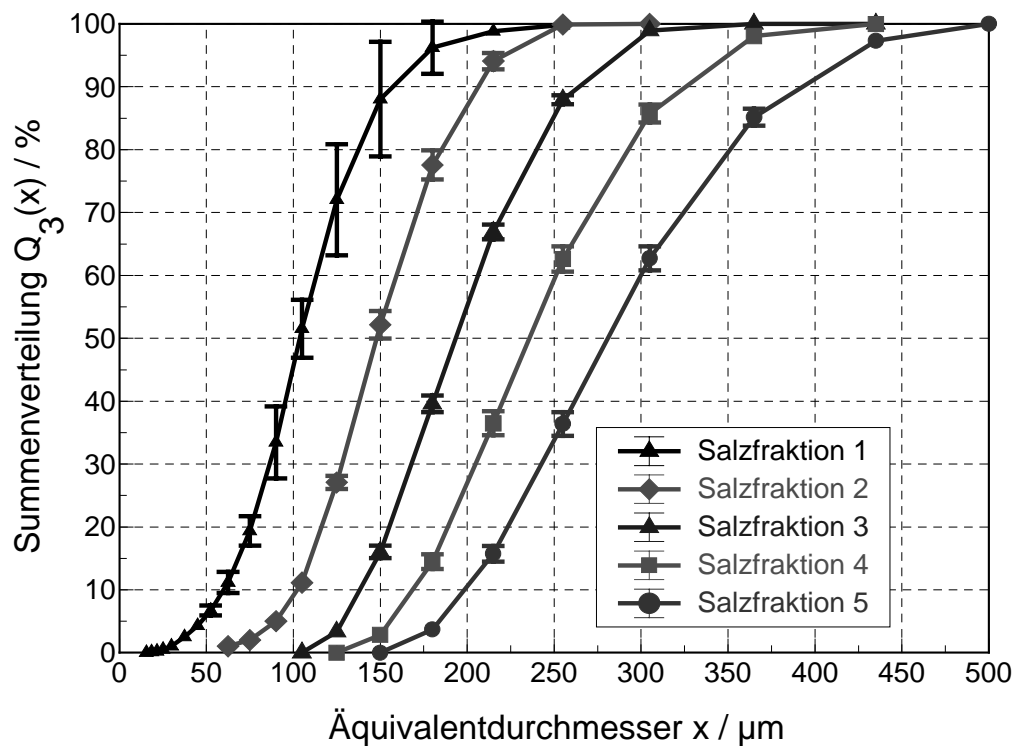


Abb. 3.2: Partikelgrößenverteilungen der Kochsalzfraktionen

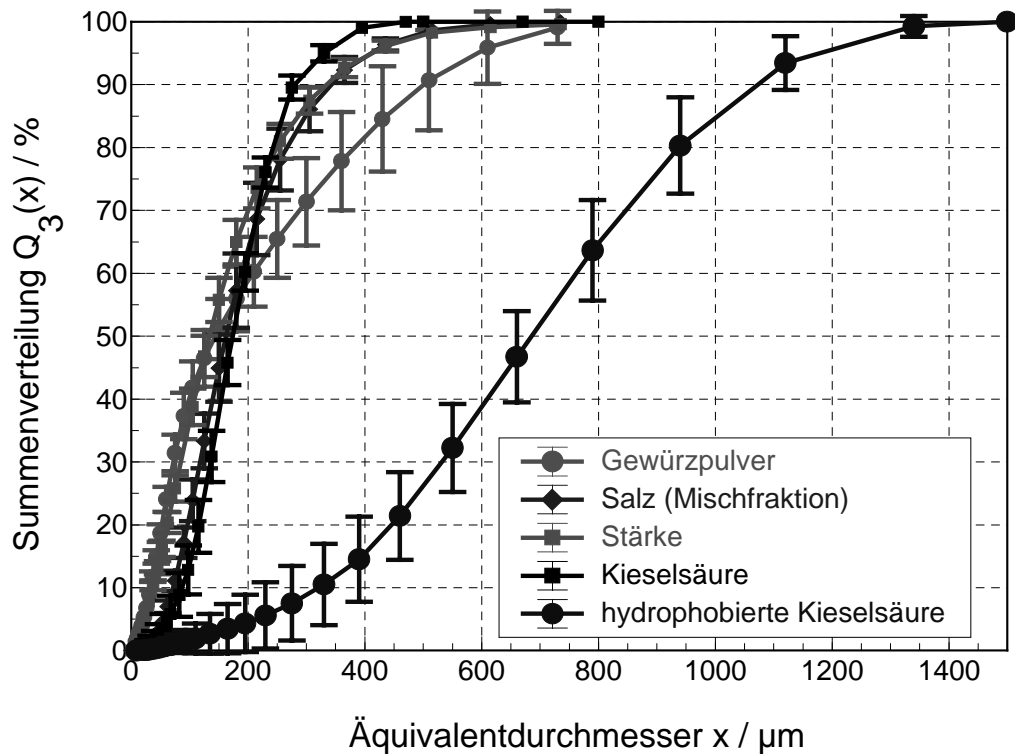


Abb. 3.3: Partikelgrößenverteilungen verschiedener Pulver

Die Laserbeugungsmessung liefert die in Tabelle 3.2 aufgelisteten Medianwerte.

Bei der hydrophobierten Kieselsäure handelt es sich um ein agglomeriertes Produkt. Daher besitzt dieses Pulver im Vergleich zu den sonstigen Schüttgütern eine relativ große mittlere Partikelgröße.

Tab. 3.2: Mittlere Partikelgröße der Laserbeugungsmessung

Probe	Medianwert $x_{50} / \mu\text{m}$	Probe	Medianwert $x_{50} / \mu\text{m}$
Glaskugeln Fraktion 1	$185 \pm 2$	Kochsalz Fraktion 4	$236 \pm 3$
Glaskugeln Fraktion 2	$250 \pm 1$	Kochsalz Fraktion 5	$281 \pm 4$
Glaskugel Fraktion 3	$372 \pm 4$	Kochsalz (Mischfraktion)	$160 \pm 20$
Glasmehl	$197 \pm 4$	Kieselsäure	$82 \pm 45$
Kochsalz Fraktion 1	$110 \pm 14$	hydrophobierte Kieselsäure	$740 \pm 71$
Kochsalz Fraktion 2	$148 \pm 3$	Kartoffelstärke	$150 \pm 30$
Kochsalz Fraktion 3	$193 \pm 2$	Gewürzpulver	$143 \pm 15$

### 3.1.1.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Pulver

Die Form der verwendeten Pulverpartikel bzw. deren Oberflächenbeschaffenheit wurde über elektronenmikroskopische Aufnahmen bestimmt. Die folgenden Abbildungen zeigen Aufnahmen der verwendeten Pulver.

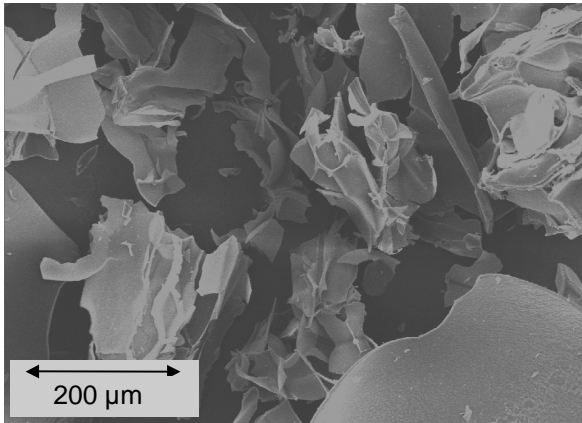


Abb. 3.4: Kartoffelstärke

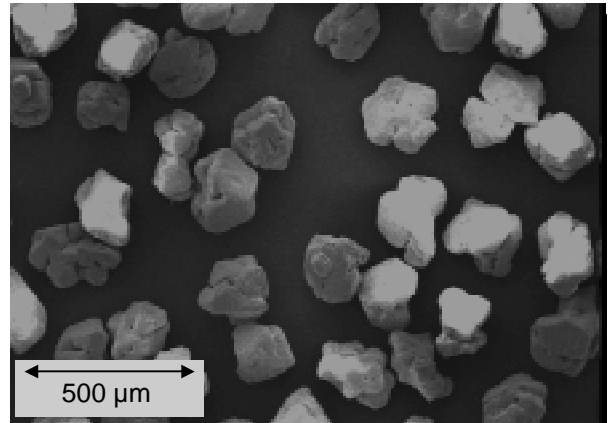


Abb. 3.5: Kochsalz (Fraktion 1)

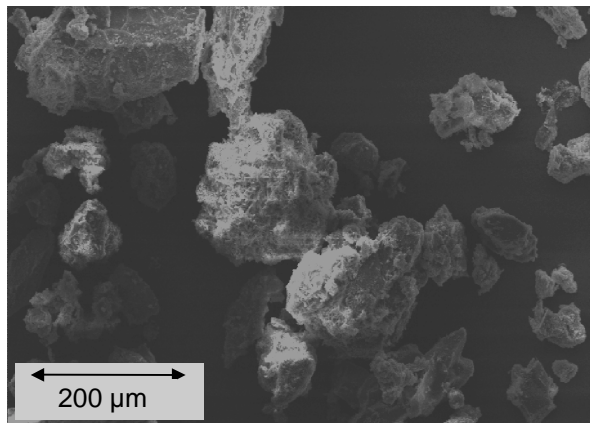


Abb. 3.6: Gewürzpulver

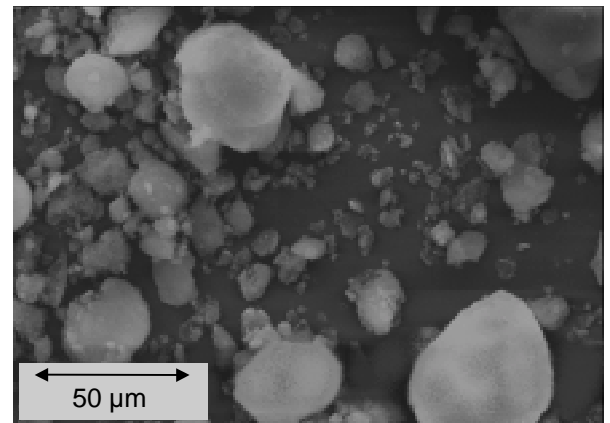


Abb. 3.7: Kieselsäure

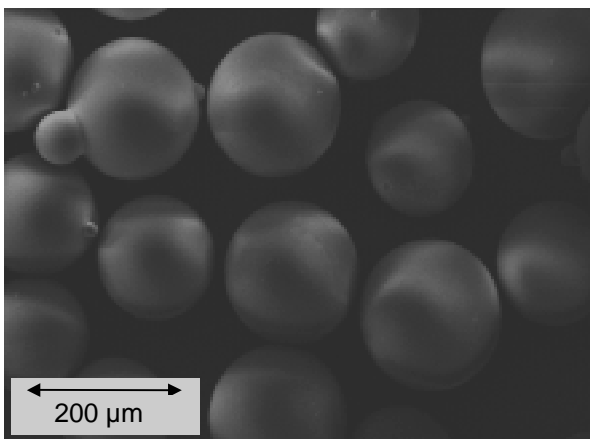


Abb. 3.8: Glaskugeln (Fraktion 1)

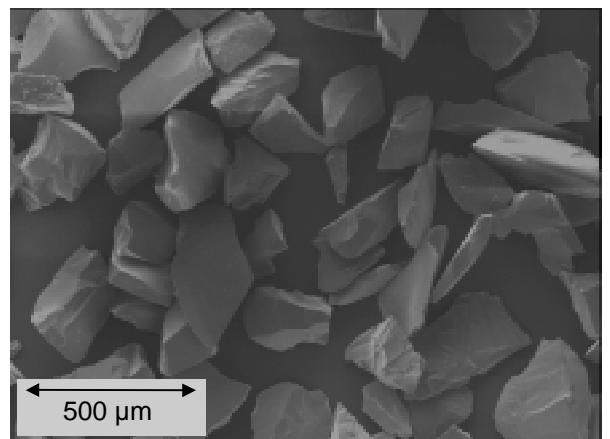


Abb. 3.9: Glassplitter

Die Kartoffelstärke besitzt blattförmige Partikeln, die wenn sie zusammenhängen grobe Porensysteme bilden. Die Kochsalzkristalle weisen Oberflächenvertiefungen auf. Demgegenüber sind die Gewürzpulverpartikeln unregelmäßig geformt und z.T. porös. Sie besitzen rauhe, zerklüftete Oberflächen und eine breite Partikelgrößenverteilung. Die nicht hydrophobierte Kieselsäure liegt in Form von runden, hoch-

porösen Agglomeraten vor. Sie verfügt zudem über einen relativ hohen Feingutanteil. Gleiches gilt für die hydrophobierte Kieselsäure. Bei den Glaskugeln handelt es sich um sphärische Partikeln mit glatten Oberflächen, während die Glassplitter eine kantige Form besitzen. Sowohl die Glaskugeln als auch die Glassplitter sind nicht porös.

### 3.1.1.3 Bestimmung von Feststoffdichte, Stampfdichte und Schüttdichte

Die Feststoffdichte wurde mittels eines Autopyknometers der Firma *Micromeritics Instrument Corporation / Norcross, USA* ermittelt. In die Probenkammer des Autopyknometers werden 2-3 g getrocknete Probenmasse eingewogen. Anschließend wird das reine Feststoffvolumen der Probe bestimmt. Das Verhältnis der Masse zum Feststoffvolumen der Probe entspricht der Feststoffdichte. Für die Stampfdichtebestimmung diente das *Stampf-Volumeter-Pulvertestgerät PT-TD* der Firma *Pharma Test / Hainburg*. 300-400 cm<sup>3</sup> des Probengutes werden in einen Glaszylinder eingewogen und die sich nach 2500 Hüben einstellende Dichte bestimmt. Für die Schüttdichtebestimmung wurde eine Rieselvorrückung verwendet, aus welcher das Pulver nach Öffnen eines Schiebers aus definierter Höhe in ein zylindrisches Gefäß rieselt. Überschüssige Pulvermasse wird mit einem Schaber abgestrichen und der Quotient aus dem Volumen des Gefäßes und der enthaltenen Masse bestimmt. Dieser entspricht der Schüttdichte. Ergebnisse der Dichtebestimmungen sind in Tabelle 3.3 gezeigt.

Tab. 3.3: Feststoffdichte, Schüttdichte und Stampfdichte der verwendeten Pulver

Probe	Feststoffdichte $\rho_s / \text{kg} / \text{m}^3$	Schüttdichte $\rho_{sch} / \text{kg} / \text{m}^3$	Stampfdichte $\rho_{st} / \text{kg} / \text{m}^3$
Glaskugeln Fraktion 1	2513 ± 2	1462 ± 12	1582 ± 71
Glaskugeln Fraktion 2	2513 ± 2	1445 ± 7	1564 ± 38
Glaskugel Fraktion 3	2513 ± 2	1462 ± 8	1578 ± 62
Glasmehl	2513 ± 2	1485 ± 15	1559 ± 15
Kochsalz Fraktion 1	2166 ± 5	1550 ± 98	1690 ± 57
Kochsalz Fraktion 2	2166 ± 5	1120 ± 11	1259 ± 18
Kochsalz Fraktion 3	2166 ± 5	1180 ± 7	1273 ± 37
Kochsalz Fraktion 4	2166 ± 5	1090 ± 5	1182 ± 15
Kochsalz Fraktion 5	2166 ± 5	1077 ± 5	1154 ± 29
Kochsalz Mischfraktion	2166 ± 5	1089 ± 4	1429 ± 10
Kieselsäure	2650 ± 56	219 ± 34	259 ± 5
hydroph. Kieselsäure	2595 ± 66	195 ± 21	201 ± 14
Kartoffelstärke	1413 ± 15	129 ± 1	177 ± 19
Gewürzpulver	1741 ± 10	453 ± 6	571 ± 6

### 3.1.1.4 Ermittlung der Porengrößenverteilung und der Porosität

Sowohl die Porosität als auch die Porengrößenverteilung wurden mittels der Quecksilberporosimetrie bestimmt. Die Proben wurden mit dem Meßgerät *PoreMaster 60* der Firma *Quantachrome Partikelmeßtechnik / Odelzhausen* untersucht. Gemessen wird das in eine Schüttung des Pulvers eingedrungene Quecksilbervolumen in Abhängigkeit vom Druck auf das Quecksilber. Infolge der allmählichen Drucksteigerung füllt das Quecksilber (Benetzungswinkel  $\sim 140^\circ$ ) zunächst die weiten und schließlich auch die engeren Poren. Als mittlerer, volumetrischer Porendurchmesser wird der Durchmesser definiert, welcher sich nach Eindringen der Hälfte der maximalen Quecksilbermasse ergibt.

Sind sowohl intra- als auch interpartikuläre Poren vorhanden, so muss das Hohlraumvolumen innerhalb der Partikel vom Volumenanteil, der sich außerhalb der Partikel befindet, abgegrenzt werden. Dies ist ein schwieriger Schritt, der nur, wenn die Durchmesser der beiden Porenfraktionen (interpartikuläre und intrapartikuläre Poren) stark voneinander abweichen, hinreichend genau durchgeführt werden kann. Für die untersuchte Kieselsäure ist diese Unterscheidung möglich, da die intra- und interpartikulären Porenradien um mehr als zwei Zehnerpotenzen differieren. Beim Gewürzpulver ist man schon auf eine wesentlich ungenauere Schätzung der Porenradien angewiesen.

Auszugsweise sind in den folgenden Abbildungen 3.10 und 3.11 die Porengrößenverteilungen von zwei der untersuchten Pulver gezeigt. In Abbildung 3.10 ist die Porengrößenverteilung der Kieselsäure in zwei, sich in der Skalierung der Achsen unterscheidenden Diagrammen dargestellt, da die mittleren Durchmesser der inter- und intrapartikulären Poren um den Faktor 800 voneinander abweichen.

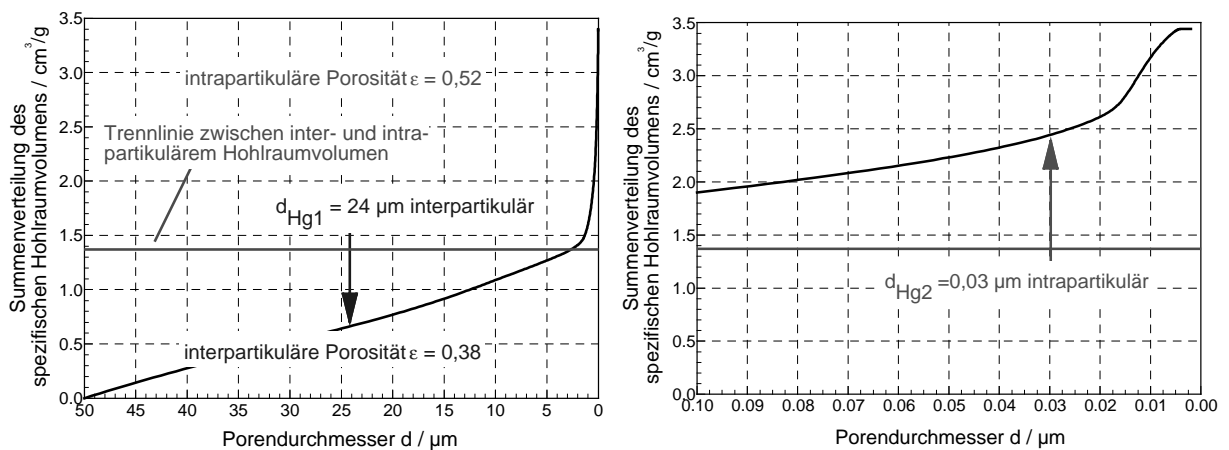


Abb. 3.10: Porengrößenverteilung der Kieselsäure (Sipernat 22, intra- und interpartikuläre Poren)

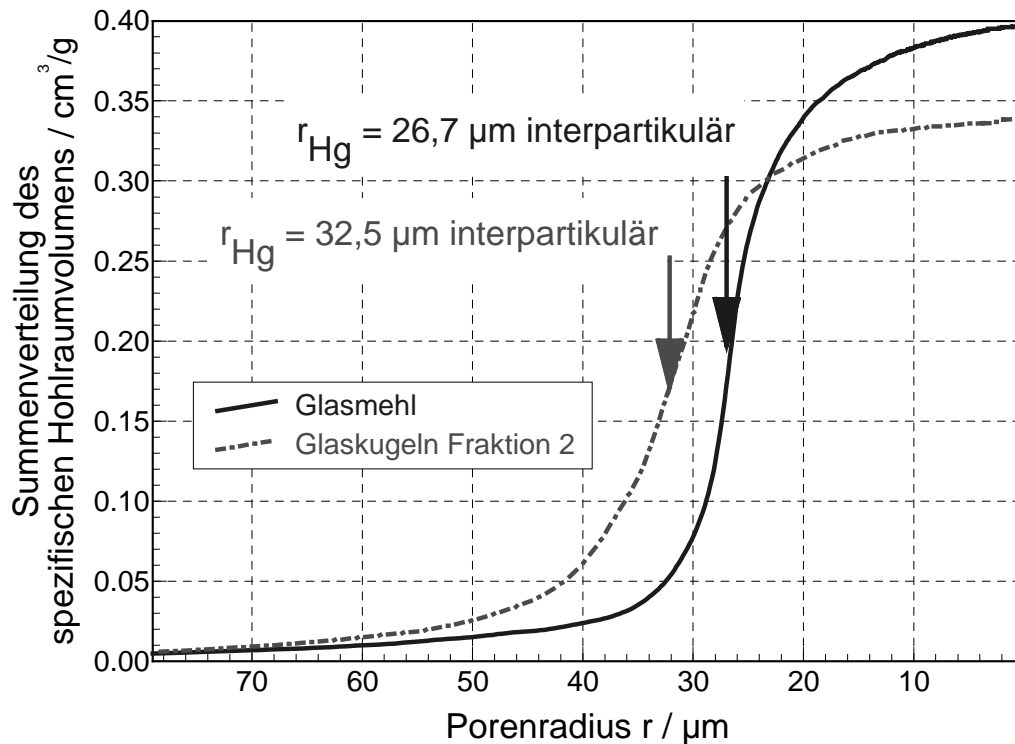


Abb. 3.11: Porengrößenverteilungen einer Glaskugelschüttung (Glaskugelfraktion 1) und einer Schüttung aus Glassplittern

Fehler ergeben sich vor allem bei Querschnittsveränderungen einzelner Poren, da hier das gesamte Volumen dieser Poren ihrem engsten Durchmesser zugeordnet wird. Dies gilt jedoch nur dann, wenn dieses hinter der Erweiterung liegende Porenvolumen lediglich durch den engen Porenhals zugänglich ist. Neben dem mittleren Porenradius liefert die Quecksilberporosimetrie auch die Porosität der Schüttung. Sämtliche Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3.4 aufgelistet.

### 3.1.1.5 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche wurde über Gasadsorption nach **Brunauer, Emmett und Teller (BET)** gemessen. Mit dieser Methode wird die Anzahl der Gasmoleküle, welche zur Bedeckung der Probenoberfläche mit einer monomolekularen Schicht nötig ist, abgeschätzt. Daraus kann unter Verwendung der Querschnittsfläche eines Moleküls ein Schätzwert für die spezifische Oberfläche berechnet werden.

Verwendet wurde das Meßgerät *Autosorb-1* der Firma *Quantachrome / Odelzhausen*. Als zu adsorbierende Gaskomponente diente Stickstoff.

Für die Kieselsäure Sipernat 22 wird neben der so gemessenen globalen spezifischen Oberfläche der Schüttung auch die, auf der Grundlage der Partikelgrößenverteilung geschätzte spezifische Oberfläche des interpartikulären Porensystemes angegeben.

Tab. 3.4: Ergebnisse der Porosimetrie und der Gasadsorptionsmessung

Probe	Porosität $\epsilon / -$	Porenradius $r_{Hg} / \mu\text{m}$	spezifische Oberfläche $S_V / \text{cm}^2/\text{cm}^3$
Glaskugeln Fraktion 1	0.42	26	357
Glaskugeln Fraktion 2	0.43	33	247
Glaskugel Fraktion 3	0.42	63	167
Glasmehl	0.56	27	867
Kochsalz Fraktion 1	0.54	10	2571
Kochsalz Fraktion 2	0.45	22	762
Kochsalz Fraktion 3	0.34	31	745
Kochsalz Fraktion 4	0.44	32	630
Kochsalz Fraktion 5	0.45	49	619
Kochsalz Mischfraktion	0.50	15	1856
Kieselsäure	0.90	interpart.: 12 intrapart.: 0.015	2640* 7608840
hydrophobierte Kieselsäure	0.83	interpart.: 174 intrapart.: 23	8736753
Kartoffelstärke	0.91	32	7060
Gewürzpulver	0.46	15	13127

\* Spezifische Oberfläche abzüglich der intrapartikulären Oberflächenanteile

### 3.1.1.6 Fließfähigkeit der Pulver

Die Fließfähigkeit der Pulver wurde mit einem Ringschergerät *RST-01.01* der Firma *Dr.-Ing. Dietmar Schulze Schüttguttechnik / Wolfenbüttel* bestimmt. Die dazu verwendete Scherzelle ist in Abb. 2.17 dargestellt. Die Fließfähigkeit wurde ausschließlich für die pulverförmigen Rohstoffe welche später mit Flüssigkeit versetzt wurden, ermittelt. Die zugehörigen Fließsorte der Pulver finden sich in den entsprechenden Diagrammen im Ergebnisteil. Untersucht wurden die Fließfaktoren bei mehreren Anscherbelastungen. Es wurden die folgenden Fließfaktoren bestimmt:

Tab. 3.5: Fließfaktoren der nativen Pulver

Probe	Fließfaktor Anscheren mit 1 kg	Fließfaktor Anscheren mit 2 kg	Fließfaktor Anscheren mit 3 kg	Fließfaktor Anscheren mit 5 kg
Stärke	4.3	4.5	10.0	8.7
Kochsalz	45.0	41.7	46.0	14.0
Gewürzpulver	3.0	2.6	3.5	4.1
Kieselsäure	18.4	19.3	14.8	13.7



Damit ist die Kartoffelstärke bei Anscherbelastungen von 1 und 2 kg als kohäsiv zu charakterisieren. Bei einer höheren Anscherkraft von 3 kg verbessert sich die Fließfähigkeit erheblich. Das Kochsalz kann wie die Kieselsäure bei sämtlichen Anscherbelastungen als freifließend bezeichnet werden. Beim Gewürzpulver hingegen handelt es sich nach Jenicke [40] durchweg um ein kohäsives Produkt.

### 3.1.1.7 Kontaktwinkel der verwendeten Pulver mit verschiedenen Flüssigkeiten

Die Kontaktwinkel der Pulver mit verschiedenen Flüssigkeiten wurden mit der Steighöhenmethode bestimmt. Ermittelt wurden lediglich die für die Auswertung späterer Versuchsreihen erforderlichen Kontaktwinkel einzelner Flüssigkeits/Pulver-Kombinationen. Bei wasserlöslichen Pulversubstanzen wurde auf die Bestimmung des Kontaktwinkels mit Wasser verzichtet. Die Methode zum Bestimmen des Kontaktwinkels wird in Kapitel 3.2.1.2 erläutert. Für die hydrophobierte Kieselsäure wurde der vom Hersteller angegebene Kontaktwinkel verwendet. Die Messungen ergaben die in Tabelle 3.6 aufgelisteten Benetzungswinkel.

Tab. 3.6: Kontaktwinkel der Pulver mit verschiedenen Flüssigkeiten (Gasphase: Luft)

Produkt	Speiseöl	Glycerin	Toluol	Benzylalk.	Hexan	Wasser
Kieselsäure	0 (arcos 1.72)	—	—	—	0	52.9 ± 4.9
hydroph. Kieselsäure	—	—	—	—	0	120 (Hersteller)
Gewürzpulver	0 (arcos 1.46)	—	—	—	0	89.5 ± 0.1
Stärke	19.9 ± 8.4	—	—	—	0	—
Kochsalz Fraktion 1	50.4 ± 2.6	11.0 ± 3.0	0 (arcos 1.12)	32.8 ± 1.0	0	—
Kochsalz Fraktion 2	51.3 ± 3.4	10.5 ± 1.3	0 (arcos 1.06)	31.7 ± 0.5	0	—
Kochsalz Fraktion 3	47.6 ± 4.7	10.9 ± 0.9	0 (arcos 1.13)	31.6 ± 7.8	0	—
Kochsalz Fraktion 4	52.0 ± 2.2	13.1 ± 4.5	0 (arcos 1.13)	31.7 ± 10.9	0	—
Kochsalz Fraktion 5	49.7 ± 1.7	10.4 ± 0.8	0 (arcos 1.12)	37.8 ± 10.5	0	—
Kochsalz Mischfraktion	50.6 ± 3.3	10 ± 0.3	—	—	0	—
Glaskugeln Fraktion 1	—	—	—	—	0	44.0 ± 1.7
Glassplitter	—	—	—	—	—	46.4 ± 5.3

Wie die unter Verwendung der verschiedenen Kochsalzfraktionen durchgeführten Messreihen zeigen, ist das Ergebnis der Kontaktwinkelmessung nicht von der Partikelgröße abhängig. Ergeben sich bei der Auswertung arcsos-Werte von über 1, so wird von einem Kontaktwinkel von 0 ausgegangen. Derart hohe Arcos-Werte, welche theoretisch nicht existieren können, resultieren möglicherweise aus fehlerhaften Viskositätswerten oder ungenauen Packungskonstanten. Weiterhin können Änderungen der Porosität beim Durchfeuchten der Pulver im Verlauf der Messung (vgl. Kap. 3.2.1.2) zu fehlerhaften Ergebnissen führen.

### 3.1.2 Charakterisierung der verwendeten Festkörper

Als Festkörper für die Benetzungsuntersuchungen dienten die in Tabelle 3.7 aufgelisteten Materialien.

Tab. 3.7: Festkörper für die Benetzungsuntersuchungen

Bezeichnung	Eigenschaften	Bezugsquelle
Glaskapillaren	definierter Radius von 600, 460 und 200 $\mu\text{m}$	<i>Fa. Brand / Wertheim</i>
Kunststoffmembran aus PE ( <i>Filtroplast</i> )	Porendurchmesser lt. Hersteller 80, 40 und 20 $\mu\text{m}$	<i>Fa. Schumacher Umwelt- und Trenntechnik GmbH / Crailsheim</i>
Glasträger	mit Schleifpapier aufgeraut	Fa. Mentzel-Gläser / Mannheim
PS Kunststoffstreifen	mit Schleifpapier aufgeraut	Fa. BASF / Ludwigshafen

#### 3.1.2.1 Herstellung und Charakterisierung der aufgerauten Glasträger und der PS Kunststoffstreifen

Die aufgerauten Glasoberflächen und PS-Streifen wurden durch Abschleifen mit Schleifpapieren der Körnungen 320, 600 und 800 hergestellt. Dabei wurden die Schleifpapiere mit unveränderter Schleifrichtung mehrmals über die Proben geführt. Anschließend wurde die senkrecht zur Schleifrichtung erzeugte Oberflächenrauigkeit mit dem Tastsystem *HOMMEL T2000* der Firma *Hommel / Schwennigen* vermessen. Es ergaben sich folgende mittlere Rauigkeitswerte:

Tab. 3.8: Mittlere Rautiefen der Feststoffproben

Körnung des Schleifpapiers	Glas Ra / $\mu\text{m}$	Polystyrol Ra / $\mu\text{m}$
Proben unbehandelt	0,03 $\pm$ 0,05	0,59 $\pm$ 0,06
800	0,34 $\pm$ 0,05	0,94 $\pm$ 0,03
600	0,40 $\pm$ 0,12	0,95 $\pm$ 0,07
320	0,71 $\pm$ 0,13	2,10 $\pm$ 0,15

Ergänzend wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben erstellt. In Abb. 3.12 und 3.13 sind beispielhaft zwei derartige Aufnahmen dargestellt.

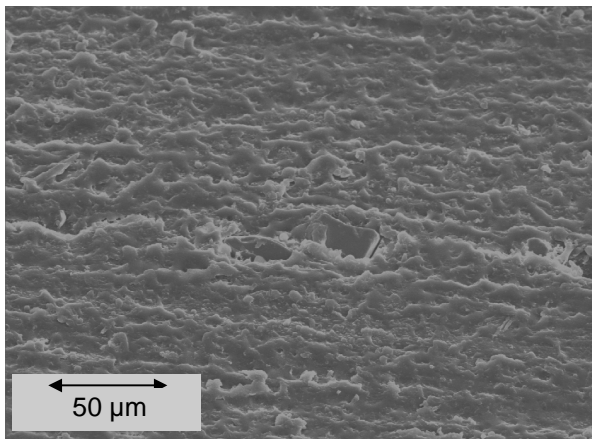


Abb. 3.12: Aufgerauhte Kunststoffoberfläche

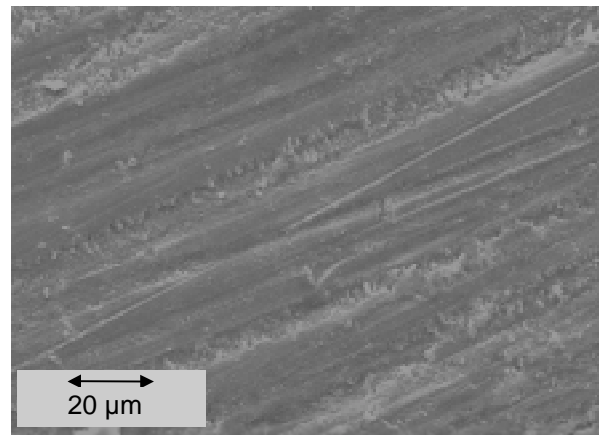


Abb. 3.13: Aufgerauhte Glasoberfläche

### 3.1.2.2 Bestimmung der Eigenschaften der Kunststoffmembranen

Bei den verwendeten Membranen handelt es sich um Sinterkunststoffe. D.h. dieser Werkstoff wird aus Kunststoffgranulat durch begrenztes, kontrolliertes Erhitzen hergestellt. Die Partikel wachsen an den Kornoberflächen zusammen, so dass ein zusammenhängender Festkörper entsteht. Die Porositäten und die mittleren Porendurchmesser wurden mittels der Quecksilberporosimetrie bestimmt.

Für die einzelnen Kunststoffmembranen wurden folgende Porositäten und Porendurchmesser ermittelt:

Tab. 3.9: Kenndaten der Kunststoffmembranen

Probe	Membran 1	Membran 2	Membran 3
Porenweite lt. Hersteller $d / \mu\text{m}$	20	40	80
gemessene Porenweite $d_{\text{Hg}} / \mu\text{m}$	27	51	76
Porosität $\varepsilon / -$	0.33	0.44	0.36

Zusätzlich wurden die Oberfläche der Membranen elektronenmikroskopisch untersucht. Abb. 3.15 zeigt exemplarisch eine Aufnahme der Membran mit einer Porenweite von 51  $\mu\text{m}$ . Deutlich sind die einzelnen Kunststoffpartikel, welche durch einen Sinterprozess miteinander verbunden wurden, zu erkennen.

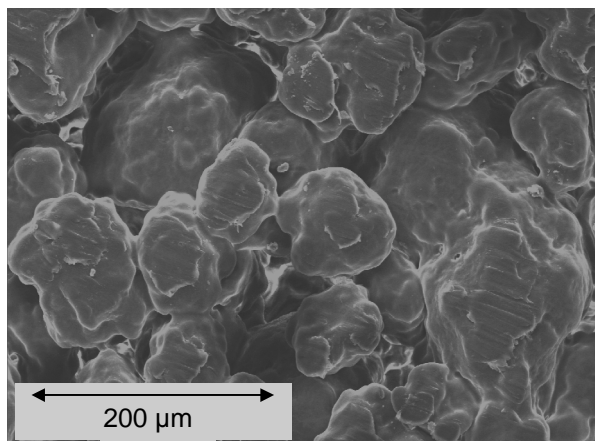


Abb. 3.14: Oberfläche der Kunststoffmembran mit einer Porenweite von  $d_{Hg} = 51 \mu\text{m}$

Ergänzend wurde der Kontaktwinkel von Speiseöl und Benzylalkohol auf einer glatten Oberfläche des gleichen Materials gemessen. Für Speiseöl ergab sich ein Wert von  $(36 \pm 3)^\circ$  und für das System Kunststoff/Benzylalkohol wurde ein Benetzungswinkel von  $(46 \pm 4)^\circ$  bestimmt.

### 3.1.2.3 Charakterisierung der Glaskapillaren

Folgende Glaskapillaren werden für verschiedene Versuchsreihen verwendet:

Tab. 3.10: Kenndaten der Glaskapillaren

Probe	Kapillare I	Kapillare II	Kapillare III
Nennvolumen / $\mu\text{l}$	100	50	10
Innendurchmesser / $\mu\text{m}$	1200	910	408

Für einige Versuche wurden diese Kapillaren unbehandelt eingesetzt. Für weitere Experimente wurden sie hydrophobiert, indem sie in eine 30 % n-Heptan enthaltene Dimethyldichlorsilanlösung eingebracht und anschließend 24 h bei Raumtemperatur getrocknet wurden.

Der Kontaktwinkel dieser Kapillaren wird bei benetzenden Flüssigkeiten über Gleichung 5 durch Bestimmen der maximalen Steighöhe der Flüssigkeit ermittelt. Bei Nichtbenetzen der Flüssigkeit wird die Kapillare in die Flüssigkeit eingetaucht und die Tiefe, bei welcher ein Eindringen der Flüssigkeit beobachtet wird, gemessen. An diesem Punkt entspricht der hydrostatische Druck dem Kapillardruck. Aus dem hydrostatischen Druck kann der Kapillardruck und damit der Kontaktwinkel berechnet werden. Es ergaben sich folgende Kontaktwinkel:

Tab. 3.11: Kontaktwinkel der Kapillaren gegen Wasser

Flüssigkeit	Kontaktwinkel $\Theta / ^\circ$		
	Wasser	Xanthanlösung	Glycerin
Kapillare 1-3 unbehandelt	$61 \pm 3$	$59 \pm 4$	$57 \pm 6$
Kapillare 1-3 hydrophobiert	$120 \pm 4$	$114 \pm 9$	$96 \pm 5$

### 3.2 Verwendete Flüssigkeiten

Tabelle 3.12 listet die verwendeten Flüssigkeiten auf.

Tab. 3.12: Verwendete Flüssigkeiten

Flüssigkeit	Bezugsquelle
Hexan	<i>Fa. Merck / Darmstadt</i>
Toluol	<i>Fa. Merck / Darmstadt</i>
Benzylalkohol	<i>Fa. Merck / Darmstadt</i>
Glycerin* (2 verschiedene Qualitäten)	<i>Fa. Merck / Darmstadt</i> <i>Fa. J.T. Baker / Griesheim</i>
Speiseöl	<i>Fa. Raps / Kulmbach</i>
destilliertes Wasser	eigene Versorgung
0.5 und 1.0 %ige (w/w) Xanthanlösung	eigene Herstellung Pulverbezugsquelle: <i>Fa. Meyhall / Kreuzlingen</i>
Rinderfett	<i>Fa. Raps / Kulmbach</i>

\* die beiden unterschiedlichen Glycerinqualitäten unterscheiden sich lediglich in ihrer Viskosität

Für die Herstellung der Xanthanlösung wurde die erforderliche Trockensubstanzmenge in eine entsprechende Wassermenge eingerührt und zum Quellen 24 h bei Raumtemperatur ruhen gelassen.

Der Schmelzpunkt des Rinderfetts liegt bei  $(45 \pm 5) ^\circ\text{C}$ .

#### 3.2.1 Dichte der verwendeten Flüssigkeiten

Bei 20 °C wurden für die verwendeten Flüssigkeiten folgende Dichten gemessen:

Tab. 3.13: Dichten der Flüssigkeiten bei 20 °C

Flüssigkeit	Dichte $\rho / \text{kg/m}^3$	Flüssigkeit	Dichte $\rho / \text{kg/m}^3$
Hexan	660	Glycerin	1230
Toluol	867	Wasser	998
Benzylalkohol	1042	Speiseöl	950

Für das Rinderfett wurde im geschmolzenen Zustand (50 °C) eine Dichte von 940 kg/m<sup>3</sup> ermittelt.

### 3.2.2 Oberflächenspannung

Die Bestimmung der Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten erfolgte nach der Wilhelmy Methode mit dem Meßgerät *K 12* der Firma *Krüss / Hamburg* bei 20 °C.

Tab. 3.14: Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten bei 20 °C

Flüssigkeit	Oberflächen- spannung $\sigma_{l,g}$ / mN/m	Flüssigkeit	Oberflächen- spannung $\sigma_{l,g}$ / mN/m
Hexan	18.5 ± 0.2	Glycerin	63.6 ± 0.8
Toluol	28.5 ± 0.2	Wasser/Xanthanlsg.	72.9 ± 0.6
Benzylalkohol	40.1 ± 0.9	Speiseöl	33.0 ± 0.5

Bei einer Temperatur von 50 °C besitzt das geschmolzene Rinderfett eine Oberflächenspannung von (34.4 ± 0.5) mN/m.

### 3.2.3 Scherviskosität

Die Scherviskosität wurde mit dem Rotationsviskosimeter *Viskomat* der Firma *Haake / Karlsruhe* gemessen. Bis auf die Xanthanlösung zeigten alle Flüssigkeiten näherungsweise newton'sches Verhalten. Beim Glycerin der Firma *Baker*, welches eine Viskosität von 329 mPas aufweist, war eine leichte Abweichung vom newton'schen Fließverhalten zu beobachten.

Tab. 3.15: Scherviskositäten der Flüssigkeiten bei 20 °C

Flüssigkeit	Viskosität $\eta_l$ / mPas	Flüssigkeit	Viskosität $\eta_l$ / mPas
Hexan	0.33 ± 0.01	Glycerin [ <i>Merck</i> ] [ <i>Baker</i> ]	104.0 ± 4.00 bzw. 329 ± 15.60
Toluol	0.59 ± 0.01	Wasser	1.00 ± 0.01
Benzylalkohol	5.80 ± 0.01	Speiseöl	56.00 ± 1.50

Für die Xanthanlösungen kann keine konstante Viskosität angegeben werden, da es sich um nichtnewton'sche Flüssigkeiten handelt. Deren Viskosität ist bekanntlich vom anliegenden Schergefälle abhängig. Folgende Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate wurde für die beiden Xanthanlösungen gemessen:

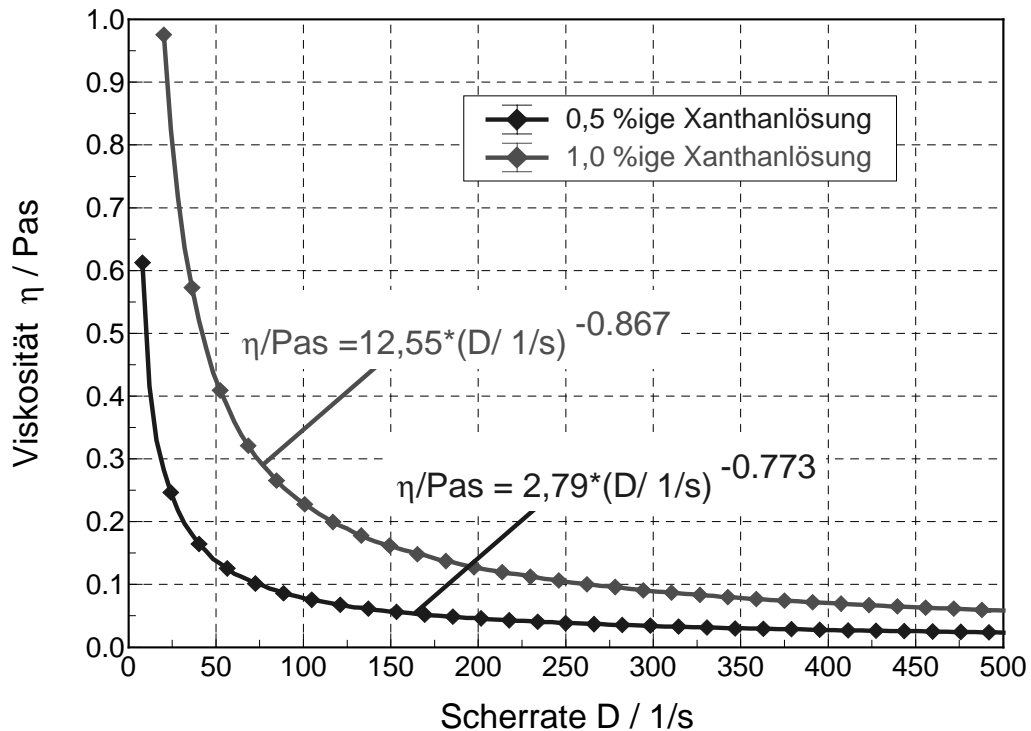


Abb. 3.15: Scherviskosität der verwendeten Xanthanlösungen in Abhängigkeit vom Schergefälle bei 20 °C

Die Viskosität des Rinderfetts beträgt bei einer Scherrate von 500 1/s und einer Temperatur von 50 °C 80 mPas.

### 3.3 Methoden zur Untersuchung von Benetzungsprozessen

#### 3.3.1 Kontaktwinkelmessung

Wie in Kapitel 2.1 gezeigt wird, ist der Kontaktwinkel eine wichtige Größe für die Berechnung und das Beschreiben von Benetzungsvorgängen. Im folgenden soll erläutert werden, mit welcher Methode der Kontaktwinkel bei den Pulvern und wie er auf den ebenen Oberflächen bestimmt wurde.

##### 3.3.1.1 Methode des liegenden Tropfens

Die Methode des liegenden Tropfens kann bei Vorliegen ebener Feststoffoberflächen für die Bestimmung des Kontaktwinkels angewendet werden. Für die Messungen wurde das *Tropfenkonturanalyse-System G10/DAS10* der Firma *Krüss / Hamburg* verwendet. Dieses Kontaktwinkelmessgerät setzt einen Tropfen der Flüssigkeit aus geringer Fallhöhe auf der Feststoffoberfläche ab. Anschließend wird aus der Tropfenkontur, die mittels einer CCD-Kamera erfasst wird, der Benetzungswinkel berechnet. Eine mögliche Berechnungsmethode ist dabei die Höhen/Breiten-Methode, bei welcher von einem Tropfenprofil, das einer Kugelkalotte ähnlich ist, ausgegangen wird. Aus der Höhe des liegenden Tropfens und seiner Breite kann der Kontaktwinkel berechnet werden. Voraussetzung für die Anwendung der Höhen/

Breiten-Methode ist das Erzeugen kleiner Tropfen (Durchmesser  $< 1$  mm), da ansonsten eine Deformation des Tropfenprofils durch die Schwerkraft auftritt. Eine weitere Möglichkeit ist die Annäherung des Tropfenprofils mittels eines Regressionsverfahrens und die Ableitung der erhaltenen Funktion im Punkt der Dreiphasenkontaktstelle. Soll der mikroskopische und nicht der makroskopische Kontaktwinkel gemessen werden, so ist eine glatte Feststoffoberfläche ( $R_a < 0.1 \mu\text{m}$ ) nötig. Dies erschwert die Anwendung der Methode im Bereich der Pulvertechnologie. Denkbar ist, dass aus dem zu untersuchenden Pulver ein Tablettenpressling erzeugt und der Kontaktwinkel nach dem beschriebenen Verfahren gemessen wird. Dabei wird eine starke Abhängigkeit des gemessenen Kontaktwinkels vom Pressdruck, mit welchem die Tablette hergestellt wurde, festgestellt [10, 44]. Beobachtet wird je nach zu untersuchender Substanz entweder eine Zu- oder eine Abnahme des Kontaktwinkels bei zunehmendem Pressdruck. Buckton vermutet die Ursache in chemischen Umwandlungen der verpressten Substanzen infolge der Zufuhr der Druckenergie [10]. Auch Kiesvaara und Yliruusi [44] stellten eine Abhängigkeit des Kontaktwinkels vom Pressdruck, mit welchem die Tablette des Pulvers hergestellt wird, fest. Sie erklärten diesen Befund mit einer Änderung der Oberflächenenergie des Feststoffes. Eine Abschätzung der eingebrachten Energie zeigt jedoch, dass diese weit unter dem für die Aktivierungsenergie chemischer Reaktionen üblichen Wert von 30 kJ/mol liegt. Eigene Untersuchungen [63] ergaben, dass mit zunehmendem Pressdruck auch die Oberflächenrauigkeit abnimmt. Wie bereits diskutiert, ist die Oberflächenrauigkeit eine wichtige Einflussgröße für den gemessenen (makroskopischen) Kontaktwinkel. Es kann vermutet werden, dass hier die Oberflächenrauigkeit und die Porosität für die Änderung des Kontaktwinkels verantwortlich sind. Daher ist die Methode des liegenden Tropfens in Verbindung mit einem Tablettenpressling des Pulvers für die Bestimmung des Kontaktwinkels von Pulvern untauglich.

Heertjes und Kossen [36] entwickelten eine weitere Methode zur Kontaktwinkelmessung an Pulvern. Sie tränkten einen lockeren Pressling des Pulvers mit Flüssigkeit. Anschließend messen sie den Kontaktwinkel auf der Oberfläche der benetzten Schüttung optisch. Aus dem gemessenen Winkel berechnen Kossen und Heertjes sodann den eigentlichen Kontaktwinkel. Fell und Efentakis [28] haben diese Methode mit der direkten Messung auf einem Pressling verglichen und fanden eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten beider Methoden. Good und Koo [33] stellten eine Abhängigkeit des gemessenen Kontaktwinkels von der Tropfengröße für einige Stoffsysteme fest. Mit abnehmender Tropfengröße verzeichneten sie eine Abnahme des gemessenen Kontaktwinkels. Dies beobachteten Good und Koo sowohl für Kontaktwinkel über  $90^\circ$  als auch für Benetzungswinkel unter  $90^\circ$ . Die Methode des liegenden Tropfens wurde im Rahmen dieser Arbeit nur für nicht poröse, glatte oder aufgerauhte Feststoffoberflächen eingesetzt.



### 3.3.1.2 Steighöhenmethode

Für die Messung des Kontaktwinkels von Pulver/Flüssigkeitssystemen wird die Steighöhenmethode angewandt. Verwendet wird das Messgerät *K12* der Firma *Krüss / Hamburg*. Das Pulver wird in eine zylinderförmige Küvette gefüllt (vergl. Abb. 3.17). In diese Küvette wird zuvor ein Drahtgewebesieb eingesetzt. Die Maschenweite dieses Drahtsiebes liegt in der Größenordnung der Partikeldurchmesser (80-150  $\mu\text{m}$ ). Die gefüllte Küvette wird nun an einer Wägevorrichtung aufgehängt. Anschließend wird ein temperiertes Probengefäß mit der Testflüssigkeit von unten an die hängende Küvette herangeführt. Nach Kontakt der Flüssigkeitsoberfläche mit der Küvettenunterseite beginnt die Flüssigkeit in der Pulverprobe aufzusteigen.

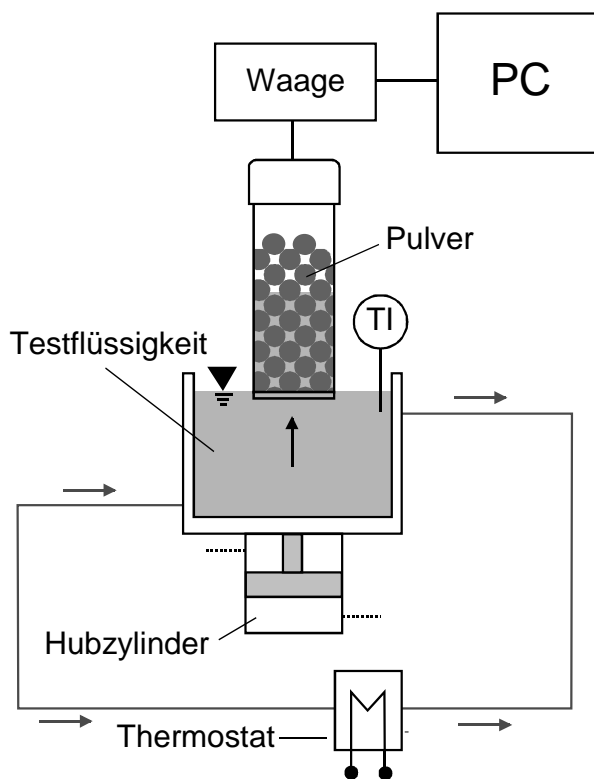


Abb. 3.16: Meßaufbau zur Kontaktwinkelmessung von Pulver/Flüssigkeitssystemen

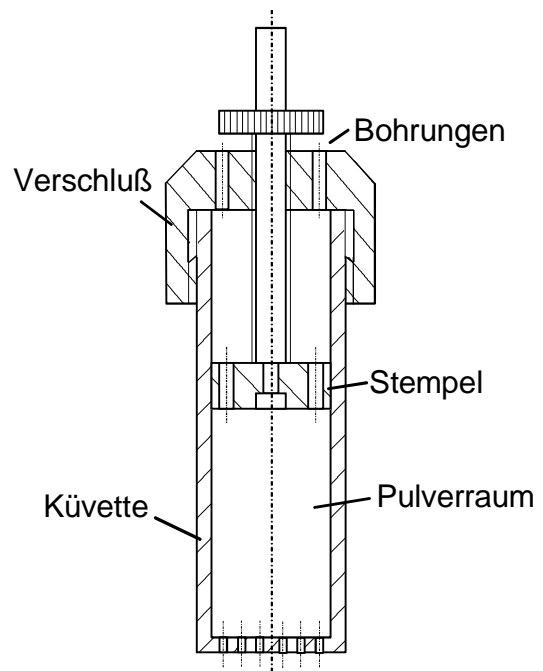


Abb. 3.17: Probenküvette für das Kontaktwinkelmeßgerät *K12*

Zunächst wird Hexan als Testflüssigkeit in die Pulverschüttung eindringen gelassen. Hexan bildet mit fast allen Feststoffen einen Kontaktwinkel von  $0^\circ$  [7]. D.h. für Hexan wird der Kosinus des Kontaktwinkels 1. Damit kann unter Kenntnis der Oberflächenspannung, der Viskosität und der Dichte der Flüssigkeit aus der zeitlichen Massenzunahme der in die Pulverschüttung eingesaugten Flüssigkeitsmasse das Produkt aus Formfaktor und Porenradius ermittelt werden. Dieser Wert wird häufig auch als Packungskonstante *C* bezeichnet. Anschließend wird eine zweite Messung mit der eigentlichen Testflüssigkeit durchgeführt. Es wird unterstellt, dass dabei die Packungskonstante unverändert bleibt. Mit dem ermittelten Wert für die Packungs-

konstante und der Geschwindigkeit des Eindringens der eigentlichen Testflüssigkeit kann der Kontaktwinkel des Systemes Testflüssigkeit/Pulver berechnet werden (vgl. Abb. 3.18).

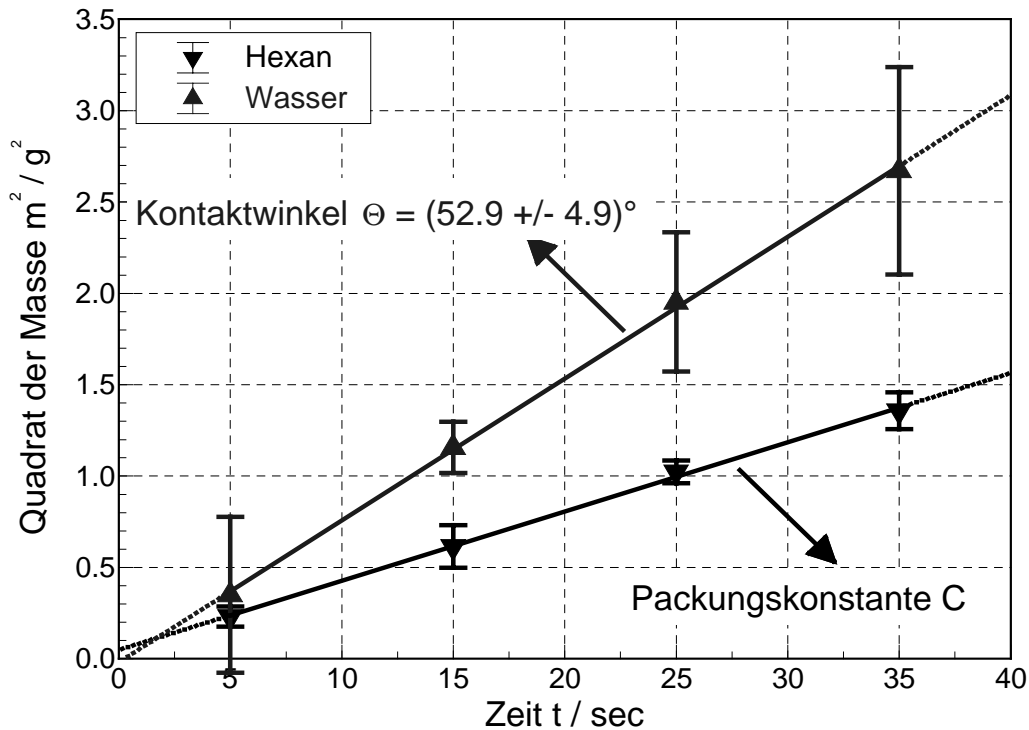


Abb. 3.18: Ermittlung des Kontaktwinkels einer Pulverschüttung mit der Steighöhenmethode für das System Kieselsäure/Wasser

Wie die Ergebnisse der Messungen mit Toluol und Benzylalkohol und verschiedenen Kochsalzfraktionen zeigen (Tabelle 3.6), ist der mit der Steighöhenmethode gemessene Kontaktwinkel unabhängig von der Partikelgröße und der Porosität. Obgleich die unterschiedlichen Kochsalzfraktionen unterschiedliche Porositäten und verschiedene Partikelgrößen besitzen, ergeben sich mit den Flüssigkeiten Toluol und Benzylalkohol keine signifikant unterschiedlichen Kontaktwinkel. Problematisch wird die Anwendung der Steighöhenmethode bei größeren Partikeln bzw. größeren Partikelzwischenräumen, da hier die Poren ungleichmäßig und infolge des geringen Kapillardruckes nur teilweise bis zu einer relativ geringen Steighöhe gefüllt werden. Es wird hier oft kein quadratischer Zusammenhang zwischen der Zeit und der Flüssigkeitshöhe erhalten. Damit ist eine Auswertung nach der Washburngleichung nicht möglich. Aber auch für quellende Partikel und den Feststoff auflösende Flüssigkeiten kann diese Methode nicht zur Kontaktwinkelmessung angewendet werden.

### 3.3.2 Untersuchen des Eindringens von Tropfen in Einzelkapillaren

Das Eindringen von einzelnen Tropfen in zylinderförmige Einzelkapillaren wurde unter Verwendung des Bildverarbeitungssystems *Optimas 6.0* (vertrieben von der Firma *Stemmer Imaging GmbH / Puchheim*) untersucht. Dazu wurde die entsprechende Kapillare mit einem Stativ senkrecht fixiert. Eine CCD Kamera (Objektiv *Cosmicar CCTV, Asahi Precision Co. LTD / Japan*) wird auf das untere Ende der Kapillare gerichtet und ein Tropfen der gewünschten Flüssigkeit mittels einer Kanüle an der unteren Öffnung der Kapillare abgesetzt. Der an der Kapillare anhaftende Tropfen bleibt entweder an der Stirnfläche der Kapillare haften, ohne dabei ins Innere einzudringen, oder er wird in das Innere der Kapillare eingesogen. Es werden 20 Bilder (bzw. 40 Halbbilder) pro Sekunde aufgezeichnet und so die Zeit, die zum Eindringen des Tropfens benötigt wird, gemessen.

### 3.4 Herstellung und Analyse von mit Flüssigkeiten angereicherten Pulvern

Parallel zu den grundlegenden Untersuchungen zum Benetzen von Feststoffsystemen mit Flüssigkeiten wurden einige Pulver in diskontinuierlichen Feststoffmischern mit Flüssigkeiten angereichert. In Verbindung mit den diskutierten Benetzungsvorgängen finden Agglomerationsprozesse statt, die in vielen Fällen nur bis zu einem gewissen Maße erwünscht sind. Einzelne größere und sehr feuchte Agglomerate vermindern so z.B. die Homogenität des Endproduktes. Zudem kann bei falscher Prozessführung, ungeeigneten Pulvermaterialien oder zu hohen Flüssigkeitsanteilen die Fließfähigkeit des Endproduktes erheblich vermindert sein. Ziel der durchgeführten Versuchsreihen war es, Einflussfaktoren auf die Qualitätsparameter Agglomerationsgrad und Fließfähigkeit zu identifizieren, um so eine Prozessoptimierung zu ermöglichen.

#### 3.4.1 Herstellungsprozess

Kieselsäure (Sipernat 22 und D 17), Kochsalz, Gewürzpulver und die Kartoffelstärke werden mit Speiseöl, Wasser, einer Xanthanlösung und mit geschmolzenem Rinderfett angereichert. Der Prozess wird als Batchverfahren im Labormaßstab in einem Pflugscharmischer unter Verwendung verschiedener Düsentypen durchgeführt.

##### 3.4.1.1 Aufbau der Versuchsanlage

Abb. 3.19 zeigt die verwendete Versuchsanlage. Die Anlage setzt sich im wesentlichen aus einem Feststoffmischer, einer Düse und zwei alternativen Systemen zur Flüssigkeitsversorgung zusammen.

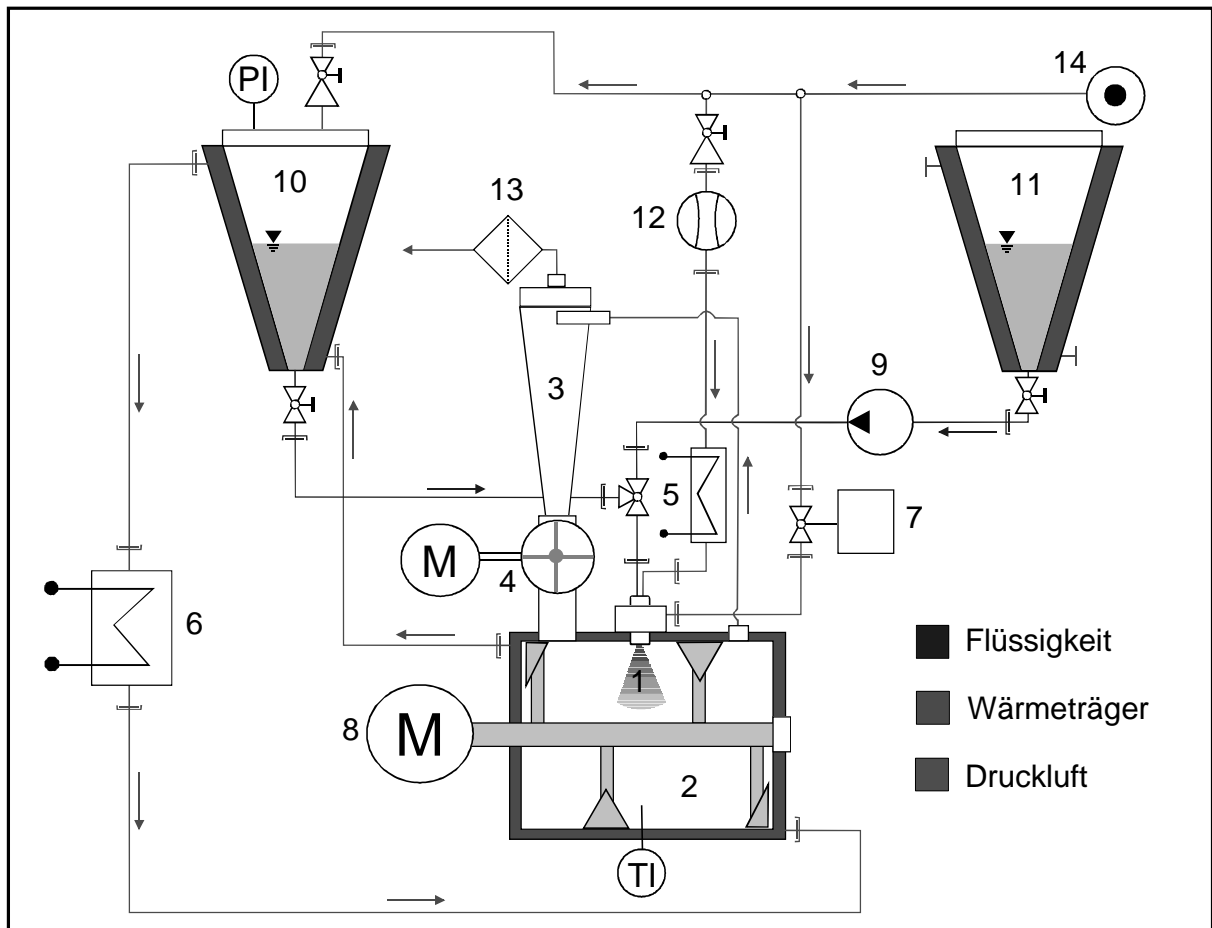


Abb. 3.19: Versuchsanlage zum Anreichern von Pulvern mit Flüssigkeiten

- |                    |                         |                         |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 Düse             | 6 Thermostat            | 11 Flüssigkeitsbehälter |
| 2 Feststoffmischer | 7 Steuerungseinheit     | 12 Volumenstrommessung  |
| 3 Zyklon           | 8 Antriebsmotor         | 13 Schlauchfilter       |
| 4 Zelleradschleuse | 9 Schlauchpumpe         | 14 Druckquelle          |
| 5 Heizregister     | 10 druckfester Behälter |                         |

#### 3.4.1.2 Feststoffmischer

Als Feststoffmischer wird ein Pflugscharmischer eingesetzt. Es handelt sich um einen Labormischer vom Typ *M5* der Firma *Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH / Paderborn*. Dieser Mischer kann stufenlos mit einer Drehzahl von bis zu 290 Umdrehungen pro Minute betrieben werden. Die aus Plexiglas bestehende Mischertrommel besitzt einen Innendurchmesser von 200 mm und fasst ein Bruttovolumen von 5 Litern. Am Deckel der Mischertrommel sind ein Abluftstutzen und ein Anschlussstutzen für eine Zelleradschleuse angebracht. Zwischen diesen beiden Rohrstützen wird die entsprechende Düse eingesetzt. Im Inneren der Trommel rotiert eine Welle, an welcher versetzt 4 pflugscharförmige Mischwerkzeuge angebracht sind (vgl. Abb. 3.20).

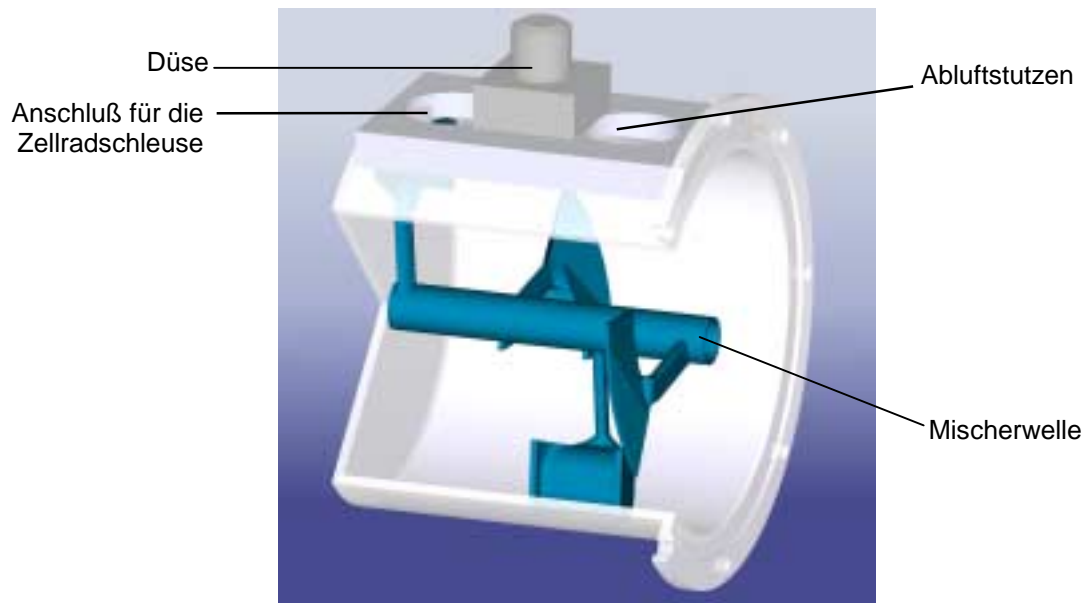


Abb. 3.20: Mischertrommel des Pflugscharmischers



Abb. 3.21: Pflugscharmischer mit eingesetzter Düslanze

### 3.4.1.3 Düsentypen

Die Eignung von drei Düsentypen zum Eindüsen der Flüssigkeit in die bewegte Pulverschüttung wurde getestet. Verwendet wurden sowohl eine Einstoff- als auch jeweils eine innen- und außenmischende Zweistoffdüse der Firma Düsen-Schlick / Untersiemau. Die folgende Tabelle 3.16 listet die verwendeten Düsentypen auf.

Tabelle 3.16: Verwendete Düsentypen

Düsenbezeichnung	Düsentyp	Hersteller	Bohrungsdurchmesser $d_D$ / mm	Winkel des Sprühkegels /°
Hohlkegel-Druckdüse	Einstoffdüse	Düsen-Schlick	0.50	60
970 Form 7-1 f3	außenmischende Zweistoffdüse	Düsen-Schlick	1.25	bis zu 40
0/61 Form 7-1	innenmischende Zweistoffdüse	Düsen-Schlick	1.00	90

Die Abb. 3.22 bis 3.25 zeigen die verwendeten Düsentypen.

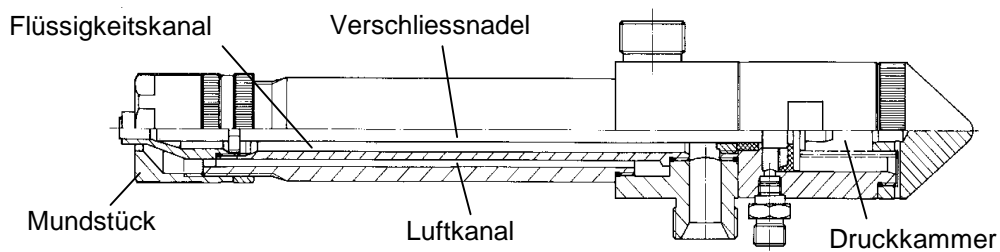


Abb. 3.22: Zweistoffdüse Modell 970

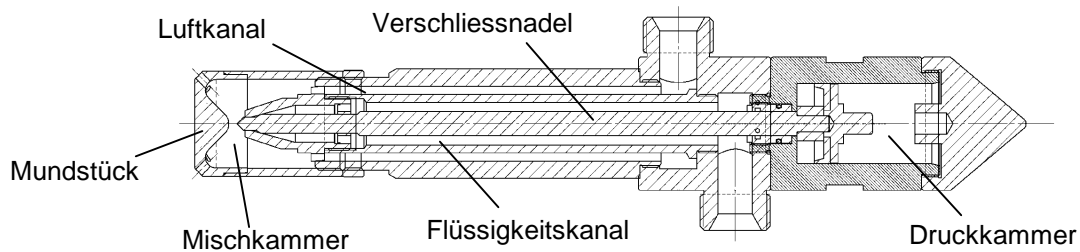


Abb. 3.23: Neu entwickelte Zweistoffdüse 0/61 Form 7-1

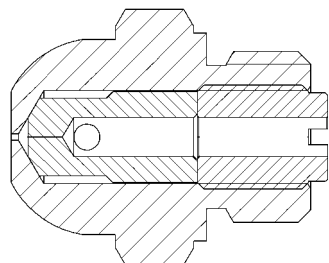


Abb. 3.24: Hohlkegel-Druckdüse

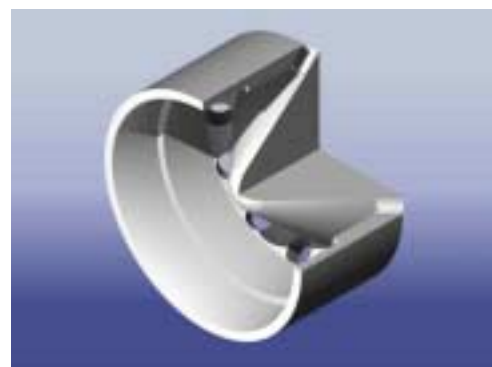


Abb. 3.25: Neuentwickelte Mundstückgeometrie der Düse 0/61

Bei Modell 0/61 handelt es sich um eine eigene Neuentwicklung. Die Geometrie des Mundstücks dieser Düse wurde speziell für die Behandlung von Schüttgütern mit z.T. hochviskosen oder konzentrierten Suspensionen konzipiert [62]. Diese innenmischende Zweistoffdüse weist im Inneren der Mischkammer eine kegelförmige Kontur auf (siehe Abb. 3.25). Die zentral in die Düse strömende Flüssigkeit prallt auf diesen Kegel auf und wird zu einem mehr oder minder feinen Film zerrissen. Die dezentral in die Mischkammer als Wirbel strömende Zerstäubungsluft erfasst diesen Film und vermischt sich mit demselben. Nach Austritt dieser Zweiphasenströmung aus der Mischkammer bilden sich feine Tropfen.

Es konnte gezeigt werden, dass dieser Düsentyp, im Vergleich zu ähnlichen außenmischenden Zweistoffdüsen mit gleicher Austrittsfläche, bei gleicher Tropfengröße einen geringeren Luftbedarf aufweist oder bei gleichem Luftvolumenstrom geringere Tropfengrößen erzeugt [64]. Zudem kann durch entsprechendes Abwinkeln der Kegelflanken und der Düsenbohrungen ein breiterer Sprühkegel erzeugt und damit eine gleichmäßigere Verteilung der Flüssigkeit bewirkt werden [64]. Bei den Zweistoffdüsen ist der Flüssigkeitskanal nadelverschlussbar. Die Verschlussnadel kann mittels Druckluft angesteuert werden.

#### 3.4.1.4 Versuchsablauf

Die Pulverkomponenten wurden zunächst in den Mischerinnenraum eingefüllt. Gleichzeitig wurde die Flüssigkeit in einem der kegelförmigen Pufferbehälter (Abb. 3.19, Nr. 10 bzw. 11) temperiert und nach Start des Mixers mittels einer Schlauchpumpe oder alternativ durch Druckeinwirkung zur Düse gefördert. Bei den Versuchen wurde der Pflugscharmischer im Bereich von 60 bis 290 Umdrehungen pro Minute betrieben. Die Flüssigkeit wurde über verschiedene Düssysteme in die bewegte Pulverschüttung eingedüst. Bei Verwendung von Zweistoffdüsen werden dabei erhebliche Mengen an Luft in den Mischer eingebracht. Diese verlassen das Mischerinnere pulverbeladen und werden im Zyklon mittels Fliehkraft von ihrer Partikelfracht getrennt. Die Abluft verlässt die Anlage über einen Schlauchfilter, während der abgeschiedene Feststoff über eine selbst konstruierte Zellradschleuse wieder in den Mischerinnenraum gelangt. Die Zweistoffdüsen werden mit einem Luft/Flüssigkeitsverhältnis von bis zu 3,5 m<sup>3</sup>/h und Flüssigkeitsvolumenströmen von bis zu 7,2 l/h betrieben. Bei viskosen, bzw. erstarrenden Flüssigkeiten kann zusätzlich auch noch die Zerstäubungsluft auf Temperaturen von bis zu 140 °C aufgeheizt werden. Nach Beendigung des Düsenvorganges wurde der Mischer noch weitere 30 s betrieben und anschließend entleert.

#### 3.4.2 Analytik der hergestellten Produkte

Die hergestellten Produkte wurden anschließend hinsichtlich ihrer Partikelgröße bzw. hinsichtlich ihres Überkornanteiles und ihrer Fließfähigkeit beurteilt.

### 3.4.2.1 Partikelgrößenanalyse

Die Partikelgrößenverteilung ist für die Beurteilung der Endproduktqualität wichtig. Sie kann entweder mittels der bereits vorgestellten Laserbeugungsmessung oder über eine Luftstrahlsiebung bestimmt werden. Ein wichtiges Qualitätskriterium ist dabei der Anteil an Produkt, welcher eine Partikelgröße von über 1 mm aufweist. Die Festlegung dieses Trennkornes erfolgte in Anlehnung an die in der Industrie üblichen Qualitätsanforderungen, wonach bei vielen Pulverprodukten Partikelgrößen von über 1 mm nicht mehr akzeptiert werden.

#### Bestimmung der Partikelgröße mittels Luftstrahlsiebung

Bei feuchten Pulvern bereitet die Laserbeugungsmessung Probleme. Relativ feuchte Schüttgüter lassen sich nur unter großen Problemen (Verstopfen der Dispergiereinheit) und bedingt durch die zunehmende Kohäsion nur ungenügend in der Förderluft dispergieren. Daher wurde für derartige, mit Flüssigkeit beladene Pulverprodukte, die Luftstrahlsiebung eingesetzt. Verwendet wurde ein Luftstrahlsieb der Firma *Hosokawa-Alpine / Augsburg*. Zur Anwendung kamen Drahtgewebesiebe mit Maschenweiten im Bereich von 800-1600  $\mu\text{m}$ . Es wurden stets 30 g Probenmaterial eingewogen und bei einem Unterdruck von 1500-2000 Pa 3 Minuten lang gesiebt. Der auf den einzelnen Sieben verbleibende Rückstand wurde anschließend gewogen und auf die Einwaage bezogen.

#### Bestimmung der Partikelgröße über Laserbeugung

In einigen Fällen wurde die Partikelgrößenverteilung mittels der bereits beschriebenen Laserbeugungsmessung ermittelt. Neben der genannten Dispergierung mittels des Systemes *Rhodos* kam, in Abhängigkeit von der Produktfeuchte, auch eine Dispergierung mit der Gerätekomponente *Gradis* zum Einsatz. Diese besteht aus einer Rieselvorrichtung, aus welcher das Produkt in den Laserstrahl rieselt. Dadurch wird die beim System *Rhodos* zu befürchtende Zerstörung größerer Agglomerate vermieden. Gleichzeitig ist die Gefahr der Verstopfung der Dispergiereinheit durch zu feuchte Pulverpartikel minimiert. Nachteilig ist, dass bei feuchten, kohäsiven Pulverpartikeln die Einzelpartikel nur schwer voneinander getrennt werden können und somit unter Umständen eine zu große Partikelgröße gemessen wird.

### 3.4.2.2 Bestimmung der Fließfähigkeit über Scherversuche

Die Fließfähigkeit einer Reihe von Proben wurde mit einem Ringschergerät der Firma *Dr.-Ing. Dietmar Schulze Schüttguttechnik / Wolfenbüttel* durchgeführt. Das entsprechende Verfahren wurde bereits in Kapitel 2.4 beschrieben. Es wurde mit einer Anscherbelastung von 2100 Pa (dies entspricht beim verwendeten Gerät einer Normalbelastung von 5 kg) gearbeitet. Anschließend wurde mit 1, 2, 3 und 4 kg abgeschert. Aus den Messwerten für die auftretenden Kräfte wurden mittels der Software *RSV 2.1* (Firma *Dr.-Ing. Dietmar Schulze Schüttguttechnik / Wolfenbüttel*)



die entsprechenden Normal- und Schubspannungswerte berechnet. Weiterhin wurden die dazu gehörigen Fließfaktoren und die jeweilige Kohäsion der Produkte bestimmt.

#### 3.4.2.3 Bestimmung des Flüssigkeitsgehaltes der Produkte

Für die mit Speiseöl angereicherten Stärke- und Gewürzpulver wurden z.T. der Flüssigkeitsgehalt des Rückstandes, welcher nach der Luftstrahlsiebung auf dem 1 mm Sieb liegen blieb, ermittelt. Die Bestimmung des Ölanteiles dieser Agglomerate erfolgte gemäß der Analysenmethode von Weibull-Stoldt [60].

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Es wurden, wie bereits erwähnt, eine Reihe von verschiedenen Benetzungsversuchen zur Überprüfung der in Kapitel 2.1 vorgestellten eigenen Modellierungs- und Erklärungsansätze durchgeführt. Gleichzeitig wird versucht, einige der von diversen Autoren [9, 10, 23, 39, 44, 80, 81, 99, 100] auf dem Gebiet der Benetzung aufgestellten Theorien experimentell zu falsifizieren. Anschließend werden in Kapitel 4.2 verschiedene Einflussfaktoren auf die Fließfähigkeit und Agglomeration der mit Flüssigkeiten angereicherten Pulver aufgezeigt. Auch hier werden die Ergebnisse der Versuche mit den Literaturangaben verglichen. Es ist beabsichtigt, die Fließfähigkeit der Pulver, soweit möglich, auf die in den Kapiteln 2.1 und 4.1 beschriebenen Effekte zurückzuführen.

Ziel ist es, ein besseres Verständnis der grundlegenden Benetzungsvorgänge zu schaffen und gleichzeitig die Vielzahl der Einflussfaktoren auf den Prozess zu identifizieren.

### 4.1 Untersuchungen zur Benetzungsfähigkeit

Für das Verständnis der betrachteten Prozesse ist die Kinetik des Benetzens einzelner, möglichst idealer Kapillaren mit Flüssigkeiten, bzw. einzelnen Flüssigkeitstropfen, von großer Bedeutung. Daher wurden zunächst eine Reihe von Versuchen mit zylinderförmigen Glaskapillaren durchgeführt. Weiterhin wurde das Durchfeuchten poröser Partikelschüttungen und das Spreiten von Flüssigkeitstropfen auf rauhen Feststoffoberflächen untersucht. Auf diesen grundlegenden Erkenntnissen basierend erfolgte eine Modellierung des Eindringens einzelner Tropfen in poröse Feststoffschichten.

#### 4.1.1 Eindringen von Flüssigkeiten in einzelne Zylinderkapillaren

Beim Eindringen von Flüssigkeiten in Kapillaren sind zwei Fälle zu unterscheiden: Zum einen kann ein größeres Flüssigkeitskontinuum vorliegen, zum anderen ist aber auch die Existenz einzelner, kleinerer Flüssigkeitstropfen denkbar. Zunächst wird vom Vorliegen eines größeren Flüssigkeitskontinuums ausgegangen. In einer ersten Versuchsreihe wurden zwei verschiedene Flüssigkeiten mit einzelnen, nicht hydrophobierten Glaskapillaren unterschiedlichen Durchmessers (vgl. Kapitel 3.2.2.3) in Kontakt gebracht. Als Testflüssigkeiten dienten Glycerin [Merck] und Wasser. Beide Flüssigkeiten bilden mit der Wand der unbehandelten Kapillaren Kontaktwinkel, welche unter  $90^\circ$  liegen. Werden die Kapillaren in ein Wasser- oder Glycerinreservoir eingetaucht, so dringen diese Flüssigkeiten infolge des Kapillardruckes (Gl. 5) bei den meisten Kapillaren erwartungsgemäß spontan ins Innere der Kapillaren ein. Bei einigen, sorgfältig gereinigten Kapillaren konnte dennoch kein Eindringen der Flüssigkeit beobachtet werden. Vermutlich verhinderte in diesem Fall die Geometrie des Mundstücks der betreffenden Kapillaren ein Eindringen der Flüssigkeit. So ist z.B. bei einer kapillaren Öffnung, welche sich nach innen erweitert, die Ausbildung

eines horizontalen oder konvexen Flüssigkeitsmeniskus möglich. Dies würde dazu führen, dass der Benetzungsprozess bereits beim anfänglichen Eindringen der Flüssigkeit in die Kapillaren stagniert. Es verbleibt die Frage, warum bei keiner der untersuchten Kapillaren, in welche die Flüssigkeit eingedrungen ist, das Aufsteigen der Flüssigkeit frühzeitig zum vollständigen Erliegen kam. Dies ist theoretisch bei entsprechender Neigung der Innenwand der Kapillaren möglich. Denkbar ist, dass bei den verwendeten Kapillaren die Steigung der Innenwand ausreichte, ein Anhalten des Penetrationsvorganges zu verhindern. Des Weiteren sind reale Kapillaren sicherlich in den seltensten Fällen rotationssymmetrisch. Für die Vorstellung eines horizontalen Flüssigkeitsmeniskus wurde jedoch die Symmetrie und Fehlerfreiheit der inneren Kapillarwand vorausgesetzt. Weiterhin könnte die Existenz flüssigkeitstransportierender senkrechter Spalten in der Innenwand der Kapillaren eine frühzeitige Beendigung des Ansteigens der Flüssigkeitsfront verhindern. Derartige Vertiefungen und Spalten transportieren die Flüssigkeit auch dann weiter, wenn sich an einer Stelle in der Kapillare ein horizontaler Meniskus ausbildet und damit zunächst das Ansteigen der Flüssigkeit in der Kapillare stagniert.

Für das Eindringen von Glycerin in unbehandelte Glaskapillaren mit Radien von 204 und 455  $\mu\text{m}$  ergaben sich die in Abb. 4.1 gezeigten zeitlichen Verläufe der Steighöhen. Die jeweilige Steighöhe wurde hier gravimetrisch unter Verwendung des in Abb. 3.16 gezeigten Messgerätes ermittelt. Ähnliche Verläufe wurden auch für Wasser erhalten.

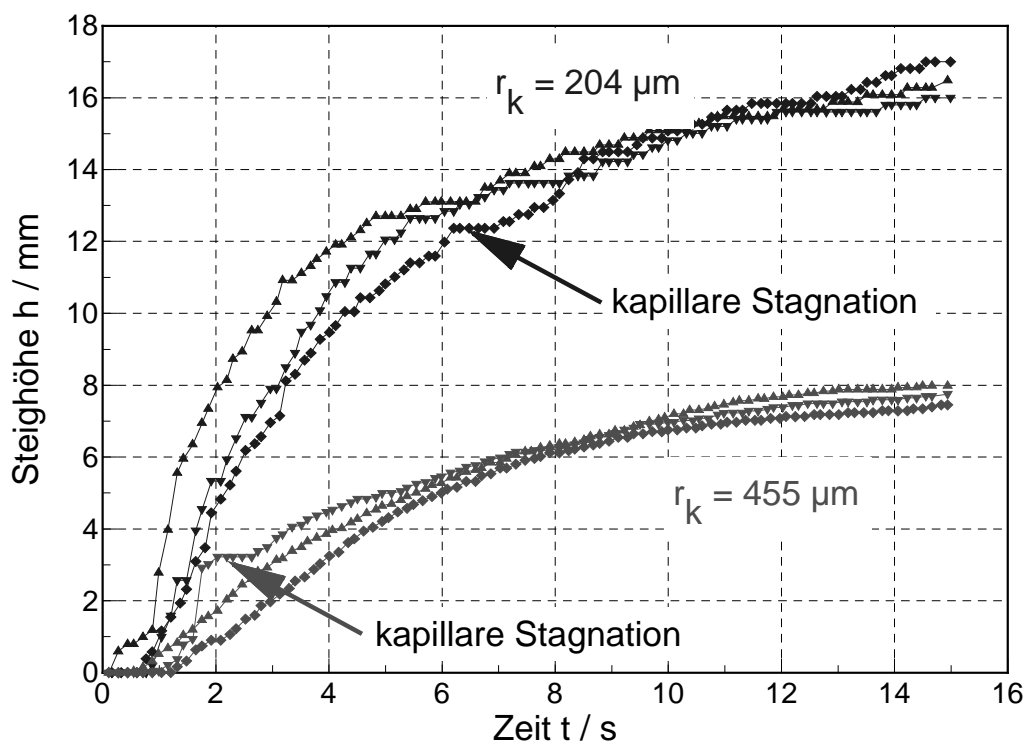


Abb. 4.1: Zeitliche Verläufe der Steighöhe für das Benetzen von unbehandelten Glaskapillaren mit Glycerin [Merck]

Auffällig ist das sprunghafte Ansteigen der Flüssigkeit in einer der 455  $\mu\text{m}$  Kapillaren, welches zu Beginn des Durchfeuchtungsprozesses beobachtet wurde. Vor und nach diesem Sprung des Flüssigkeitsspiegels ist eine Phase der Stagnation erkennbar. Bei mehrfacher Verwendung ein und derselben Kapillaren ist stets an den gleichen Stellen entweder ein sprunghaftes Ansteigen der Flüssigkeit oder eine Stagnation des kapillaren Benetzens aufgetreten.

Dies zeigt, dass es sich selbst beim Aufsteigen der Flüssigkeit in vergleichsweise idealen Kapillaren keineswegs um einen stetigen und monotonen Vorgang handelt. Vielmehr erfolgt das Benetzen der Einzelkapillaren in einigen Bereichen der Kapillareninnenwand sprunghaft, bzw. es sind Phasen der Stagnation zu verzeichnen. Dies spricht für die in Kapitel 2.1.3 aufgestellte Hypothese der Existenz unterschiedlicher Benetzungsgeschwindigkeiten, welche möglicherweise durch die verschiedenen lokalen Steigungen der Innenwand der Kapillaren bewirkt werden. Wie Abb. 2.6 vermuten lässt, müssten sich diese abweichenden Benetzungsgeschwindigkeiten im Mittel wieder aufheben, da stets auf einen Bereich mit positiver Steigung ein Stück Kapillarenwand mit negativer Steigung folgen muß. Im Mittel müsste demnach die in Abb. 2.6 gezeigte Kapillare eine ähnliche Steiggeschwindigkeit wie eine exakt zylinderförmige Kapillare mittleren Durchmessers aufweisen. Demzufolge wären die Gleichungen 16 und 17 für eine Berechnung des Aufsteigens der Flüssigkeit in einzelnen Kapillaren auch bei verschiedenen Geometrien der Innenwände der Kapillaren geeignet.

Für die gegebenen Kapillardurchmesser kann man sich für die Berechnung auf die Washburngleichung (Gleichung 17) beschränken, da die Beschleunigung der Flüssigkeit bei engen Kapillaren zu vernachlässigen ist.

Beim Benetzen der Kapillaren mit Glycerin und Wasser wurden die sich zu verschiedenen Zeiten einstellenden Steighöhen optisch mittels einer CCD Kamera erfasst. Der Prozess ist parallel unter Verwendung der Washburngleichung berechnet worden.

Die beiden Kapillaren mit Kapillarradien von 600, bzw. 455  $\mu\text{m}$ , bilden mit den Flüssigkeiten unterschiedliche Benetzungswinkel aus. Daher ist es möglich, dass die Flüssigkeiten in beiden Kapillaren in etwa gleich hoch steigen, obwohl sich die Kapillardurchmesser unterscheiden.

Die folgenden Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen die Ergebnisse dieser Versuchsreihe. Den Messwerten sind in den Abbildungen die nach Gleichung 17 unter Berücksichtigung der Schwerkraft berechneten Verläufe gegenübergestellt.

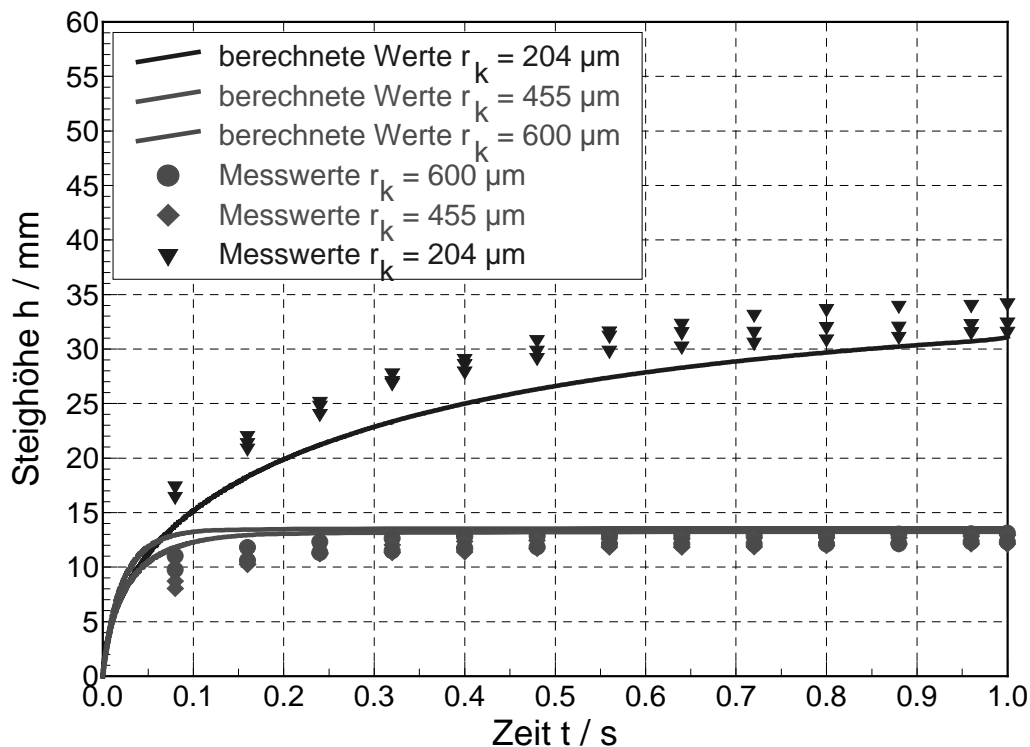


Abb. 4.2: Vergleich der gemessenen und der berechneten Steighöhen beim Eindringen von Wasser in unbehandelte Glaskapillaren mit unterschiedlichen Kapillarradien

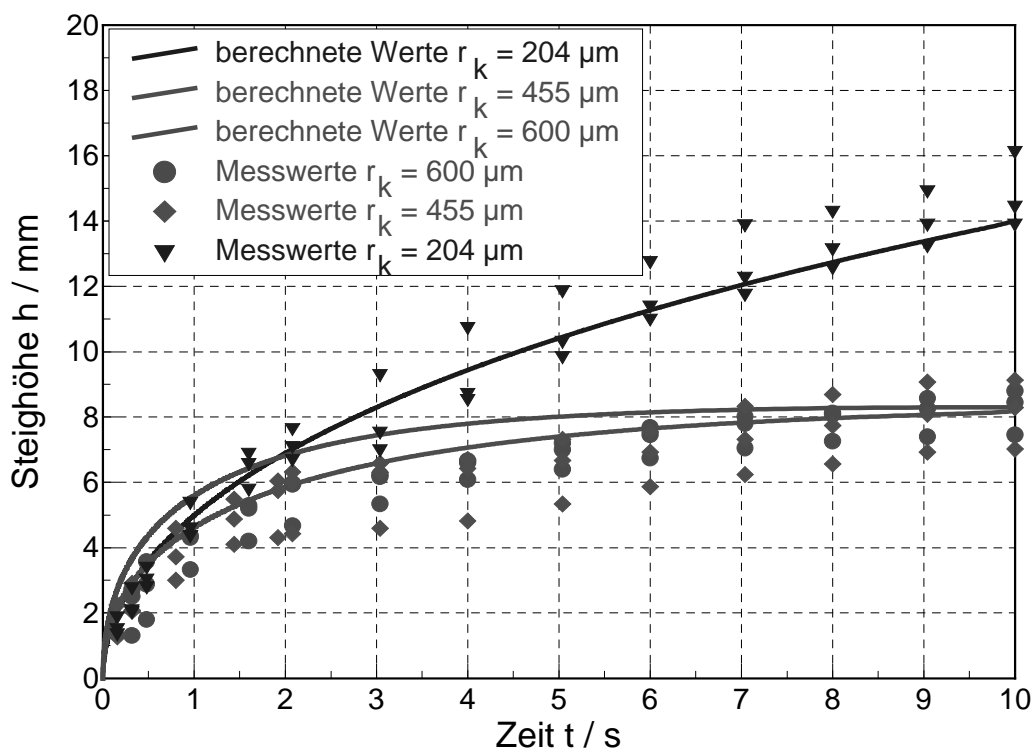


Abb. 4.3: Vergleich der gemessenen und der berechneten Steighöhen beim Eindringen von Glycerin [Merck] in unbehandelte Glaskapillaren mit unterschiedlichen Kapillarradien

Wie den Abbildungen 4.2 und 4.3 zu entnehmen ist, kann offensichtlich bei Kenntnis des Kapillarradius das Eindringen der beiden verwendeten Flüssigkeiten in die

Kapillaren mit der Washburngleichung (Gl. 17) berechnet werden. Bei größeren Kapillarradien ergeben sich merkliche Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Benetzungskinetiken. Die für bestimmte Zeiten berechneten Steighöhen liegen, vor allem zu Beginn des Benetzungsvorganges, etwas höher als die entsprechenden Messwerte. Bei der Diskussion dieser Abweichungen sind die folgenden Annahmen, welche dem Gesetz von Hagen-Poiseuille [5] zugrunde liegen, zu beachten: Es wird von einer laminaren Strömung, stationären Strömungsverhältnissen und einem ausgeprägten Geschwindigkeitsprofil ausgegangen. Diese Voraussetzungen sind vor allem bei denjenigen Kapillaren, welche größere Durchmesser besitzen, nur zum Teil erfüllt. Im Einlaufbereich der Kapillaren fällt der Druck stärker ab, wie dies bei einer bereits ausgebildeten Strömung der Fall ist [5]. Dies führt möglicherweise im Experiment zu einer anfänglich verringerten Geschwindigkeit des Aufsteigens der Flüssigkeit in den Kapillaren. In der frühen Phase des Penetrationsprozesses ( $t < 1$  s) ergeben sich rein rechnerisch sehr hohe Reynoldszahlen. Für die folgenden 4-5 s des Benetzens der 600  $\mu\text{m}$  Kapillare mit Wasser errechnen sich Reynoldszahlen zwischen 15 und 80. Beim Vorliegen von Reynoldszahlen von bis zu 50 kann von einer reinen laminaren Strömung ausgegangen werden [87], und erst bei Reynoldszahlen von über 1000 herrschen turbulente Verhältnisse. Derart hohe Reynoldszahlen sind jedoch lediglich in der Initialphase des Prozesses gegeben. Nach weniger als einer Sekunde ergeben sich Reynoldszahlen, welche im Übergangsbereich zwischen turbulenter und laminarer Strömung liegen. Das Zeitintervall zum Durchlaufen des Übergangsbereiches ist bei engen Kapillaren weitaus kürzer als bei größeren Kapillardurchmessern. Zudem liegt keine stationäre Strömung vor, und das Geschwindigkeitsprofil ändert sich in Abhängigkeit von der Steighöhe. Damit sind vor allem bei großen Kapillaren die Voraussetzungen zur Anwendung des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes nur teilweise erfüllt. Wird der Vorgang mittels der Gleichung von Rideal (Gl. 16), welche die instationäre Einlaufströmung berücksichtigt berechnet, so ergeben sich nur geringfügige Abweichungen von den nach Washburn ermittelten Werten. Folglich kommen in erster Linie der vernachlässigte Druckverlust beim Einströmen in die Kapillaren, sowie das anfänglich nicht ausgebildete Geschwindigkeitsprofil und weniger die instationären Strömungsverhältnisse für die beobachteten Abweichungen in Betracht. Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten liegen dabei bei beiden Flüssigkeiten in einer ähnlichen Größenordnung. Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, dass offensichtlich das Eindringen von Flüssigkeiten aus größeren Flüssigkeitsvolumina in engere Kapillaren mittels der Washburngleichung mit ausreichender Genauigkeit berechnet werden kann. Die sich bei größeren Kapillardurchmessern ( $0.2 < d_k < 1.0$  mm) ergebenden Abweichungen sind jedoch durchaus akzeptabel, und auch hier kann näherungsweise die Kinetik des kapillaren Benetzens berechnet werden.

Bei Verwendung der hydrophobierten Kapillaren dringt erwartungsgemäß weder Glycerin noch Wasser aus einem Flüssigkeitskontinuum in das Innere der Kapillaren ein, da nicht benetzende Verhältnisse ( $\Theta > 90^\circ$ ) vorliegen. Infolge der hohen Be-

netzungswinkel, welche deutlich über  $90^\circ$  liegen (Glycerin:  $94^\circ$ , Wasser:  $120^\circ$ ), tritt Kapillardepression auf. Dies wird für sämtliche Kapillardurchmesser beobachtet. Abb. 4.4 zeigt eine in Wasser eintauchende hydrophobierte Kapillare, bei welcher kein Aufsteigen der Flüssigkeit zu beobachten ist. Deutlich ist die Ausbildung des Benetzungswinkels im Bereich der Flüssigkeitsoberfläche zu erkennen.

Eine andere Ausgangslage ist bei Vorliegen kleinerer Flüssigkeitstropfen gegeben. Einzelne Tropfen benetzender Flüssigkeiten dringen sicherlich in das Innere von nicht hydrophobierten Kapillaren ein. Fraglich ist, ob auch Tropfen nicht benetzender Flüssigkeiten in hydrophobierte Kapillaren eindringen können. In Kapitel 2.1.3 wird unterstellt, dass der Laplacedruck eines an der Kapillarspitze anhaftenden Tropfens einer nicht benetzenden Flüssigkeit das Eindringen der Flüssigkeit in die Kapillare ermöglichen kann (Gl. 18). Um dies zu überprüfen, wurden Tropfen unterschiedlicher Flüssigkeiten (Wasser, Glycerin [*Merck*] und eine 0.5 %ige Xanthanlösung) mit Tropfenradien von 900 bis 1200  $\mu\text{m}$  an der Spitze von hydrophobierten Kapillaren abgesetzt. Sämtliche der verwendeten Flüssigkeiten bildeten mit den hydrophobierten Kapillaren Kontaktwinkel von über  $90^\circ$  aus und sind somit als nicht benetzend zu charakterisieren. Es sollte festgestellt werden, ob und wie schnell diese Tropfen in die Kapillaren eindringen. Die Versuche zeigten, dass bei größeren Werten für das Verhältnis zwischen Kapillar- und Tropfenradius die Tropfen, wie in Kapitel 2.1.3 diskutiert, in das Innere der Kapillaren einzudringen vermögen. Das Experiment bestätigt somit die Hypothese, dass auch nichtbenetzende Flüssigkeiten in Kapillaren einzudringen vermögen, sofern sie in Form kleiner Tropfen vorliegen. Abb. 4.5 zeigt einen derartigen Eindringvorgang bei einem Benetzungswinkel von  $120^\circ$  (es handelt sich um Wasser und die in Abb. 4.4 gezeigte Kapillare). Es wird ebenfalls, wie in Kapitel 2.1.3 bereits vermutet, ein außerhalb der Kapillare verbleibendes Restvolumen an Flüssigkeit beobachtet.



Abb. 4.4: Eintauchen einer hydrophobierten Kapillare in Wasser

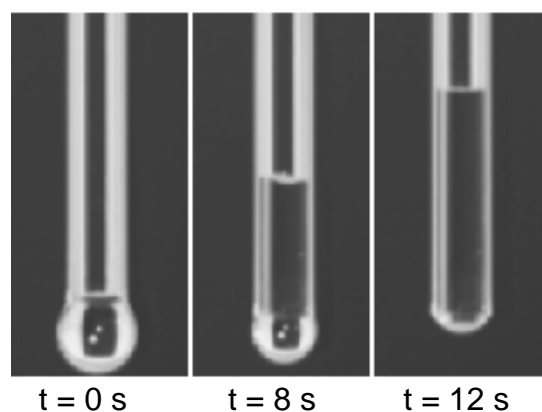


Abb. 4.5: Eindringen von Wasser in eine Kapillare bei einem Benetzungswinkel von  $120^\circ$

Wie Gleichung 19 vermuten lässt, müsste für die Möglichkeit der Tropfenpenetration theoretisch ein kritisches Verhältnis zwischen Tropfen- und Kapillarradius existieren. Dieses kritische Verhältnis ist nach Gleichung 19 eine Funktion des Kontaktwinkels. In Abb. 4.6 wurde dementsprechend dieses, gemäß Gleichung 19 berechnete

kritische Verhältnis zwischen Kapillar- und Tropfenradius in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel als durchgezogene Linie eingezeichnet. Gleichzeitig wurden die Messwerte der einzelnen Versuche ins Diagramm eingetragen. Wird als Symbol für eine Messung ein “+“ verwendet, so impliziert dies, dass bei dieser Messung ein Eindringen des Tropfens in die Kapillare beobachtet wurde. Analog zeigt das Symbol “-“ an, dass der Tropfen nicht in der Lage war, in die Kapillare einzudringen. Der schraffierte Bereich unterhalb der Kurve des kritischen Verhältnisses der Radien markiert denjenigen Bereich, in welchem eine Tropfenpenetration theoretisch zu erwarten ist.

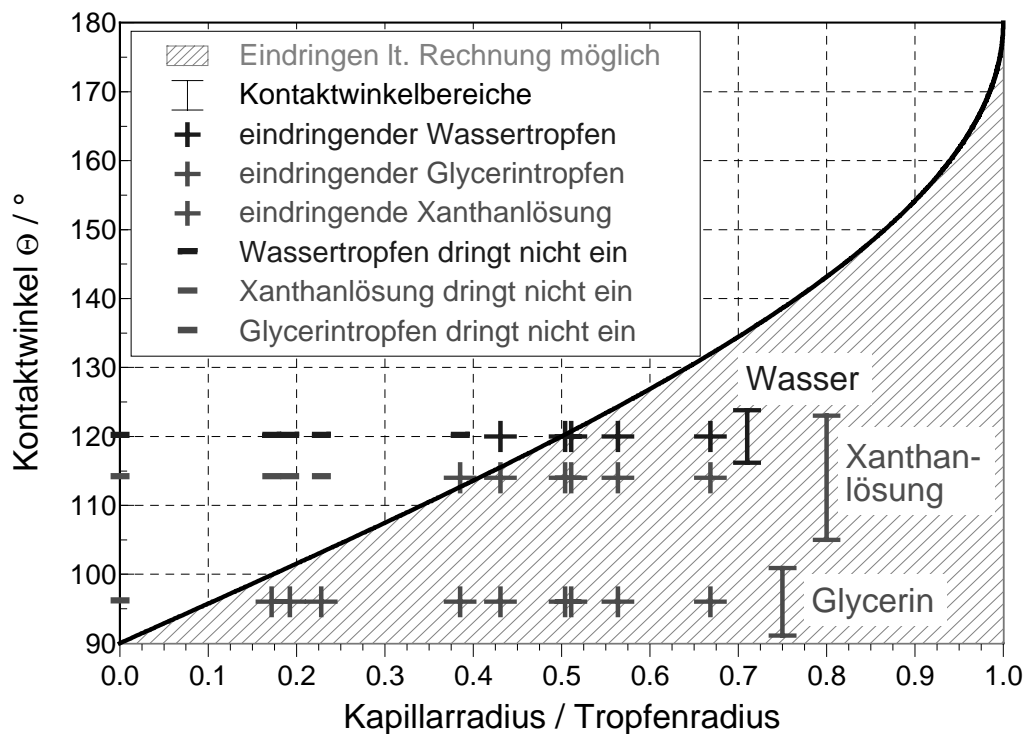


Abb. 4.6: Möglichkeit des Eindringens von Tropfen nicht benetzender Flüssigkeiten in hydrophobisierte Kapillaren mit unterschiedlichen Durchmessern

Abb. 4.6 zeigt, dass das berechnete kritische Verhältnis zwischen Kapillar- und Tropfenradius sehr gut mit den gemessenen Grenzwerten, bis zu welchen noch ein Eindringen der Tropfen beobachtet werden kann, übereinstimmt. Damit wäre die Existenz des angenommenen kritischen Verhältnisses der Radien und somit die Gültigkeit von Gleichung 19 bewiesen. Daraus folgt, dass auch nicht benetzende Flüssigkeiten in Kapillaren eindringen können, sofern sie in Form ausreichend kleiner Tropfen (deren Radius aber immer noch wesentlich größer als der Kapillarradius ist) mit der Öffnung der Kapillare in Kontakt gebracht werden. Anders ausgedrückt: Wird eine Flüssigkeitskomponente fein genug zerstäubt, kann jede beliebige Flüssigkeit jedes poröse Systeme, auch bei Fehlen benetzender Eigenschaften, durchfeuchten, sofern der Kontaktwinkel kleiner als  $180^\circ$  ist. Dies gilt, wie gezeigt, unabhängig von den rheologischen Eigenschaften der Flüssigkeit auch für nichtnewton'sche Fluide



wie die verwendete 0.5 %ige Xanthanlösung. Die Rheologie der Flüssigkeit spielt lediglich für die Geschwindigkeit des Eindringens eine Rolle.

Unklar ist, wie schnell derartige Benetzungsprozesse unter der Wirkung des Laplacedruckes ablaufen können, bzw. ob das Ansteigen der Flüssigkeit in den Kapillaren unter der Wirkung des Laplacedruckes berechnet werden kann. Es gilt somit, Gleichung 22 zu überprüfen. Dazu wurde die Zeit, welche zum Erreichen des endgültigen Zustandes des Systems (vgl. Abb. 4.5, rechtes Bild) nötig ist, experimentell ermittelt. Gleichzeitig wurden die theoretisch erforderlichen Zeiten anhand von Gleichung 22 berechnet. Gemäß den Gleichungen 21 und 22 geschieht die Berechnung unter der Annahme, dass der Tropfen seine sphärische Form beibehält. Dies stimmt für das Ende des Benetzungsvorganges nicht, da hier der Tropfen die Form eines Kugelabschnittes annimmt. Folglich müssten die nach Gleichung 22 berechneten Zeiten etwas geringer als die korrespondierenden Messwerte sein. In Abb. 4.7 sind die gemessenen und die berechneten Penetrationszeiten gegenübergestellt.

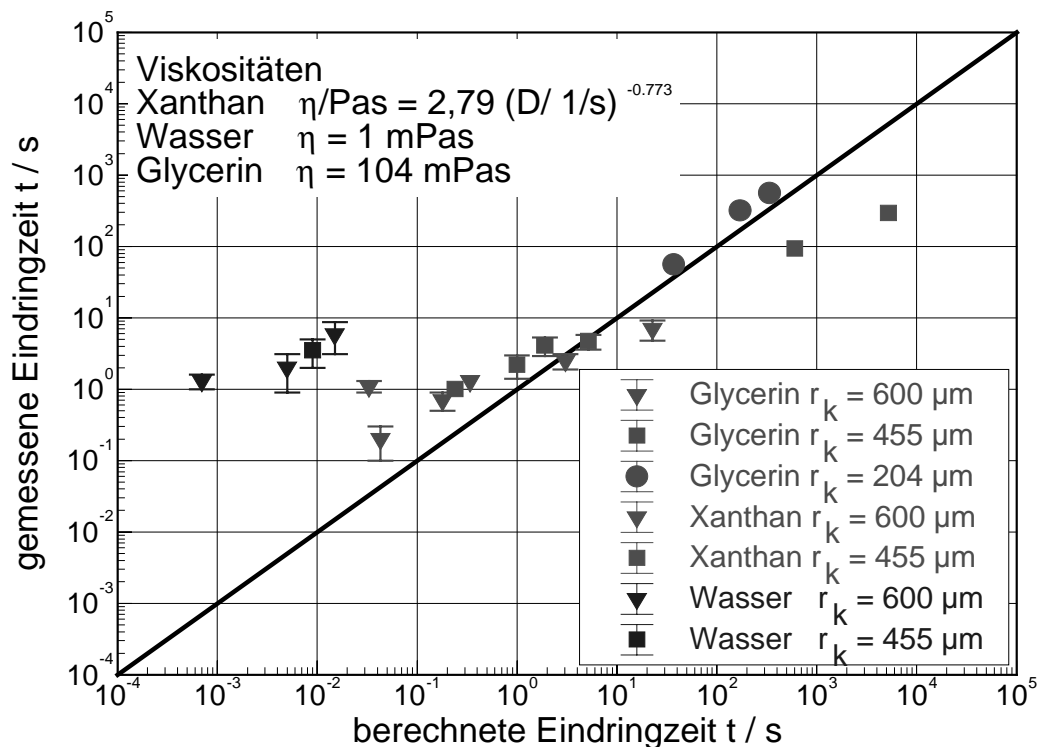


Abb. 4.7: Berechnete und gemessene Eindringzeiten diverser Flüssigkeiten in hydrophobierte Kapillaren für Tropfenradien zwischen 900 und 1200  $\mu\text{m}$

Es ist ersichtlich, dass für das Benetzen der Kapillaren mit Glycerin [Merck] berechnete und gemessene Eindringzeiten für alle verwendeten Kapillarradien sehr gut übereinstimmen. Bei der hochviskosen 0.5 %igen Xanthanlösung wurden in einigen Fällen zu lange Eindringzeiten berechnet. Es wäre hier nochmals das rheologische Verhalten der Xanthanlösung zu bestimmen, da die Rheologie sicherlich die größte Fehlerquelle bei der zugrundeliegenden Berechnung darstellt. Sämtliche für Wasser gemessene Eindringzeiten liegen über 1 Sekunde, während gemäß der Berechnung weniger als 1 s für das Eindringen des Tropfens benötigt wird. Eine Reihe von Fehlerquellen kommen für diese Abweichung in Betracht. Zum einen könnte die in

Gleichung 22 vorgenommene Vereinfachung, dass der Tropfen stets eine Kugelform besitzt, eine Rolle spielen. Zum anderen ergeben sich infolge der geringeren Viskosität des Wassers und dem damit verbundenen schnellen Einströmen größere Druckverluste als bei einem langsamen Einströmen der Flüssigkeit in die Kapillaren. Weiterhin ist auch denkbar, dass die initialen Benetzungsvorgänge einfach eine bestimmte Zeit zur Ausbildung des Kontaktwinkels benötigen. Dies kann das Einströmen der Flüssigkeit u.U. verzögern. Ungeachtet dieser geringfügigen Abweichungen erlaubt Gleichung 22 offensichtlich ein Abschätzen der für die Penetration eines einzelnen Tropfens in eine Kapillare erforderlichen Zeit.

Des Weiteren wurden die Geschwindigkeiten, welche für das Eindringen von Glycerintropfen [Merck] und Tropfen der 0.5 %igen Xanthanlösung in eine Kapillare mit einem Radius von  $455 \mu\text{m}$  nötig sind, gemäß Gleichung 22 berechnet. Ergänzend wurde die sich zu bestimmten Zeiten einstellende Höhe des Flüssigkeitsspiegels in der Kapillare mittels einer CCD Kamera aufgezeichnet und aus den Fotofolgen die jeweilige Geschwindigkeit des Vorrückens der Flüssigkeitsfront ermittelt. Die berechneten Geschwindigkeiten sowie die korrespondierenden gemessenen Penetrationsgeschwindigkeiten werden in den Abbildungen 4.8 und 4.9 gegenübergestellt. Glycerin und die 0.5 %ige Xanthanlösung wurden als Testflüssigkeiten wegen ihrer hohen Viskositäten und dem damit verbundenen langsameren Vorrücken des Flüssigkeitsmeniskus ausgewählt. Im Fall von Wasser liegen die berechneten Eindringzeiten unter  $0.1 \text{ s}$ . Da die CCD Kamera jedoch lediglich 20 Bilder (bzw. 40 Halbbilder) pro Sekunde aufzunehmen vermag, kann der Vorgang nicht aufgelöst werden.

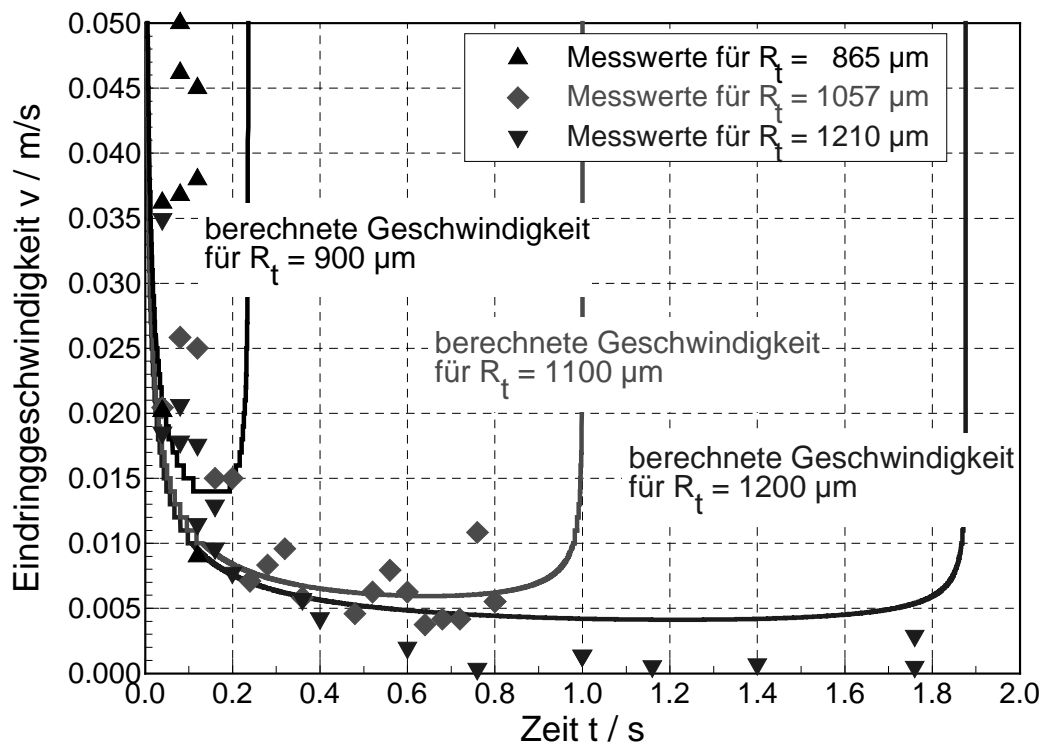


Abb. 4.8: Penetrationsgeschwindigkeiten von unterschiedlich großen Glycerintropfen in eine hydrophobierte Kapillare mit einem Radius von  $455 \mu\text{m}$  (Kontaktwinkel  $96^\circ$ )

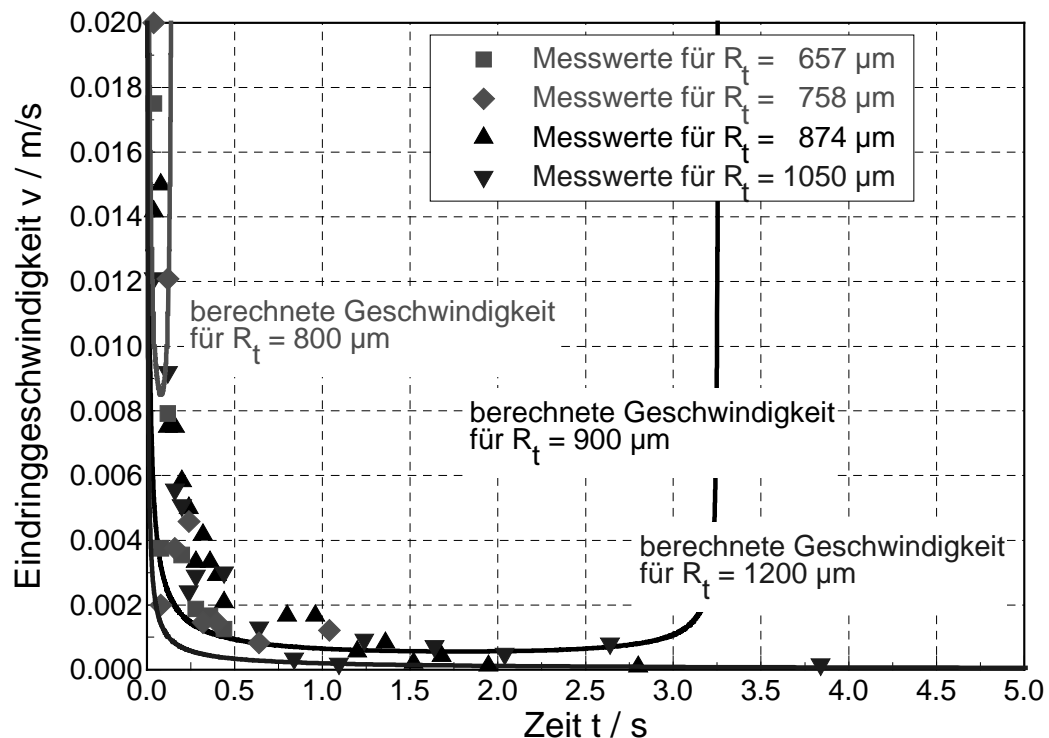


Abb. 4.9: Penetrationsgeschwindigkeiten von unterschiedlich großen Tropfen einer 0.5 %igen Xanthanlösung in eine hydrophobierte Kapillare mit einem Radius von  $455 \mu\text{m}$  (Kontaktwinkel  $108^\circ$ )

Wie den Abbildungen 4.8 und 4.9 zu entnehmen ist, ergibt die Rechnung zu Beginn des Benetzungsvorganges eine unendlich hohe Geschwindigkeit. Dies resultiert rein rechnerisch aus dem der Washburngleichung zugrundeliegenden Gleichgewicht zwischen dem Druckverlust beim Durchströmen der Kapillaren (Hagen-Poiseuille) und dem Kapillardruck. Zu Beginn des Benetzungsvorganges beträgt der Druckverlust 0, während der Kapillardruck bereits einen festen, endlichen Wert besitzt. Daher errechnet sich eine unendlich hohe Geschwindigkeit der Flüssigkeitsfront. Die Washburngleichung setzt jedoch eine laminare und stationäre Strömung voraus. Beides ist zu Beginn des Einströmens der Flüssigkeit in das Innere der Kapillaren nicht gegeben. In den frühen Phasen der Benetzung besitzt die Washburngleichung somit keine Gültigkeit. Es kann davon ausgegangen werden, dass die reale Anfangsgeschwindigkeit des Vorganges endlich ist. In Übereinstimmung mit der Berechnung wurden anfänglich jedoch wesentlich höhere Geschwindigkeiten wie zu späteren Phasen des Benetzungsprozesses gemessen. Im Verlauf des Ansteigens der Flüssigkeitsfront in der Kapillare nimmt die Geschwindigkeit mit zunehmender Steighöhe ab. Es ist zu beachten, dass für die Berechnung gemäß den Gleichungen 22 (Glycerin) und 25 (Xanthanlösung) durchweg von einer sphärischen Tropfenform ausgegangen wird. Wenn das Flüssigkeitsvolumen, welches sich noch außerhalb der Kapillare befindet sehr klein wird, berechnen sich sehr hohe Laplacedrücke und somit auch hohe Geschwindigkeiten. Da jedoch in Realität gegen Ende des Benetzungsvorganges kein voll kugelförmiges Flüssigkeitsvolumen (vgl. Abb. 4.5), sondern ein Kugelabschnitt vorliegt, nimmt die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche

gegen Ende der Tropfenpenetration, wie in den Abbildungen 2.3 und 2.4 gezeigt, wieder ab. Dementsprechend werden im Gegensatz zur Berechnung gegen Ende der Tropfenpenetration niedrigere Eindringgeschwindigkeiten gemessen. Die für die Kernphase der kapillaren Benetzung berechneten Geschwindigkeiten liegen im Bereich der gemessenen Befeuchtungsgeschwindigkeiten. Generell kann daher, abgesehen von der Schlussphase des Vorganges, von einer guten Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Geschwindigkeiten gesprochen werden. Die Gleichungen 22 und 25 scheinen damit nicht nur für eine Abschätzung der für die Tropfenpenetration erforderlichen Gesamtzeit, sondern auch für die Modellierung der Kinetik dieses Vorganges geeignet zu sein. Daher bietet es sich an, diese Gleichung in modifizierter Form auch für die Berechnung des Eindringens von Tropfen in poröse Feststoffoberflächen zu verwenden.

#### **4.1.2 Eindringen von Flüssigkeiten in Pulverschüttungen**

Wird eine benetzende Flüssigkeit in Form eines Kontinuums oder als größere Flüssigkeitstropfen in die Pulverschüttung eingebracht, so findet ein Eindringen der flüssigen Phase in die interpartikulären Zwischenräume statt. Dementsprechend wurde in einer Reihe weiterer Versuche das Durchfeuchten von verschiedenen Pulverschüttungen untersucht. Ferner wird unterstellt, dass die Kinetik des Durchfeuchtens einer Pulverschüttung auf andere poröse Systeme und damit auch auf das Durchfeuchten des Inneren poröser Einzelpartikel übertragen werden kann. Eine Berechnung des Durchfeuchtens von Pulverschüttungen erfolgt unter anderem auf der Basis der Washburngleichung (Gl. 17), deren Eignung zum Beschreiben derartiger Penetrationsvorgänge in Kapitel 4.1.1 bereits diskutiert wurde. Zu beachten ist, dass bei realen Porensystemen in der Regel keine exakt zylinderförmigen Kapillaren vorliegen. Vielmehr handelt es sich um eine Vielzahl geometrisch unterschiedlicher Porenkanäle, welche z.T. miteinander in Verbindung stehen. Daher wurden für die Berechnung, wie in Kapitel 2.1.5 beschrieben, entsprechende Formfaktoren, welche die Abweichung der Porengeometrie von einfachen Zylinderkapillaren berücksichtigen, eingeführt.

Für die Versuche wurden eine Reihe unterschiedlicher Pulver verwendet. Darunter befinden sich sowohl Schüttgüter, welche aus glatten, runden und nichtporösen Partikeln (Glas) bestehen, als auch Pulverprodukte, welche über hochporöse Einzelpartikel (Kieselsäure) und eine rauhe Partikeloberfläche verfügen. Das Durchfeuchten der Schüttgüter erfolgt mit nicht lösenden Flüssigkeiten definierter Rheologie. Ziel ist es, die Gültigkeit der in Kapitel 2.1.5 diskutierten Gleichungen zum Berechnen des Durchfeuchtens poröser Systeme zu überprüfen und damit die Voraussetzung für die Berechnung des Eindringens einzelner Tropfen in poröse Feststoffoberflächen, bzw. poröse Einzelpartikel, zu schaffen. Wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt, ist die Washburngleichung durchaus geeignet, das Aufsteigen von Flüssigkeiten in Zylinderkapillaren zu beschreiben. Daher wurde versucht, diese Gleichung auch auf

aus vielen, geometrisch unterschiedlichen Poren bestehende Systeme zu adaptieren.

Zunächst wird das Durchfeuchten von Glaskugelhäufwerken und Glassplitterschüttungen untersucht, da diese Partikelsysteme über definierte Partikelgeometrien und damit auch über definierte interpartikuläre Zwischenräume verfügen. Zudem sind Glaspartikeln inert, nicht porös und besitzen eine nur schwach ausgeprägte Oberflächenrauigkeit. Somit kann die Gültigkeit der Berechnung und der Einfluss der Partikelgröße und -form auf die Benetzung ohne störende Effekte von Seiten der intrapartikulären Porosität studiert werden.

Abb. 4.10 zeigt das Durchfeuchten unterschiedlicher Glasschüttungen mit Wasser. Gleichzeitig wurde die Kinetik des Durchfeuchtens mit der modifizierten Washburngleichung (Gl. 28) berechnet. Weiterhin wird mit der Gleichung 32 eine Berechnung des Aufsteigens der Flüssigkeit in der Partikelschüttung durchgeführt. Beide Beziehungen setzen in Übereinstimmung mit der Darcy-Gleichung (Gl. 29) einen quadratischen Zusammenhang zwischen der Zeit und der Steighöhe voraus. Sie unterscheiden sich lediglich in der Definition der Permeabilität und damit verbunden in der Verwendung unterschiedlicher Porenradien. In die Washburngleichung wurde der mittels Quecksilberporosimetrie ermittelte Porenradius eingesetzt, während gemäß Carman und Kozeny bei Verwendung der Gleichung 32 mit dem hydraulischen Durchmesser des Porensystemes gerechnet wurde. Für beide Fälle ergaben sich wie in Kapitel 2.1.5 dargelegt, entsprechende Formfaktoren, welche mit den Literaturangaben [13, 46, 88] verglichen und auf ihre Gültigkeit für weitere Partikelsysteme überprüft wurden. Es stellt sich dabei die Frage, welcher der beiden Porenradien, bzw. welche Beziehung geeigneter für die Berechnung derartiger Durchfeuchtungsprozesse ist.

Der Kontaktwinkel des Stoffsystems Luft/Wasser/Glas wurde mit einer Schüttung feiner Glaspartikel (Glaskugelfraktion 1) bestimmt. Für grobe Glaskugeln ( $x > 500\text{--}600\ \mu\text{m}$ ) ergibt sich kein linearer Zusammenhang zwischen der quadrierten Steighöhe und der Benetzungszeit. Bei derartigen Partikelschüttungen reicht der Kapillardruck nicht aus, um die Flüssigkeit in allen Poren bis zur Oberfläche der Schüttung ansteigen zu lassen. Einige größere Poren werden nur teilweise gefüllt. Dies macht die Bestimmung des Kontaktwinkels derartiger Produkte mit der Steighöhenmethode nahezu unmöglich. Die waagerechten Kurvenverläufe in Abbildung 4.10 zeigen das Erreichen der Oberfläche der Partikelschüttungen an.

Untersucht wurde das Durchfeuchten dreier Glaskugelschüttungen unterschiedlicher Partikelgröße, sowie das Benetzen einer Schüttung aus Glassplittern mit Wasser. Ergänzend werden Messwerte, welche Schubert [80] für das Durchfeuchten einer Schüttung aus Glaskugeln angibt, mit den Ergebnissen verglichen.

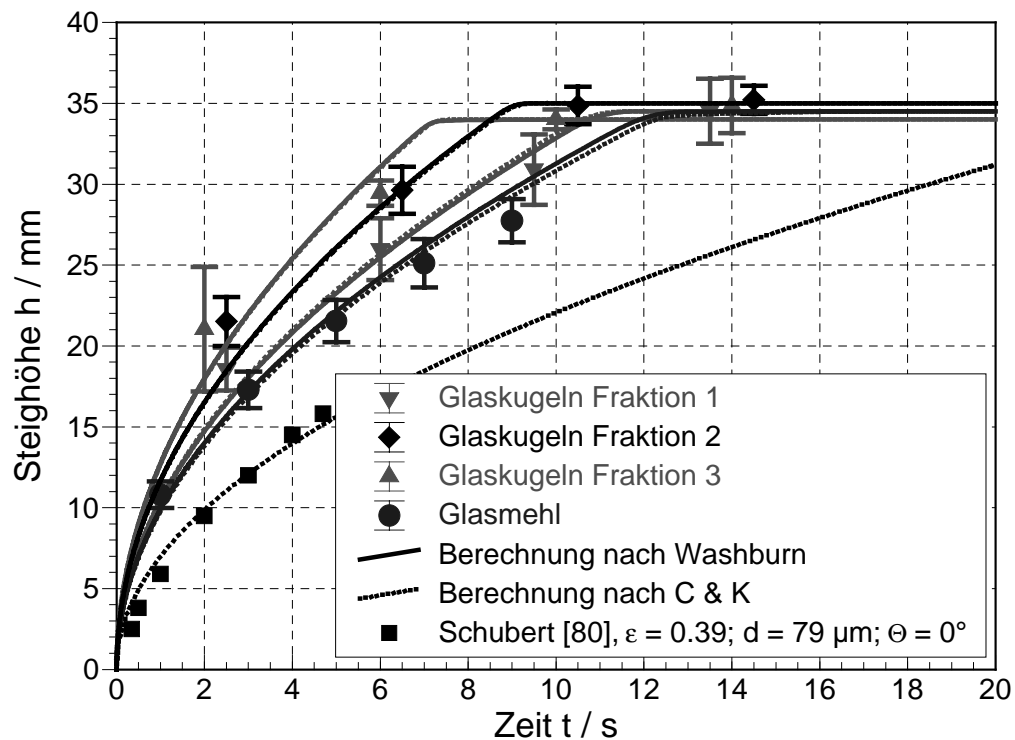


Abb. 4.10: Durchfeuchten verschiedener Glaspartikelschüttungen unterschiedlicher Partikelform und -größe mit Wasser

Es ist ersichtlich, dass unter Verwendung der in Tabelle 4.1 aufgelisteten Formfaktoren mit beiden Gleichungen, bzw. beiden Porenradien, das Durchfeuchten der untersuchten Glasschüttungen beschrieben werden kann. Offensichtlich ist der zugrundeliegende quadratische Zusammenhang zwischen der Benetzungszeit und der Steighöhe geeignet, die Kinetik des Durchfeuchtens von Schüttungen aus einzelnen Partikeln zu beschreiben. Dabei wurden jedoch geringfügige Abweichungen der Messwerte von der berechneten Kinetik festgestellt. Zu Beginn ist die gemessene Geschwindigkeit des kapillaren Anstiegs der Flüssigkeit höher und gegen Ende niedriger als die Rechnung vorgibt. Eine mögliche Erklärung wäre eine Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Benetzungsgeschwindigkeit. Die Berechnung wurde mit demjenigen Kontaktwinkel, welcher über die Steighöhenmethode (Kapitel 3.3.1.2) bestimmt wurde, durchgeführt. Richtiger wäre jedoch die Verwendung des nur schwer zu bestimmenden dynamischen Kontaktwinkels dieses Systems. Wäre dieser zu Beginn des Benetzungsvorganges, d.h., bei hohen Geschwindigkeiten der Flüssigkeitsfront geringer als gegen Ende des kapillaren Anstiegs, so könnte damit die auftretende Abweichung begründet werden.

Diese Überlegungen widersprechen den Ergebnissen von Schubert [80]. Schubert beobachtet zu Beginn des Benetzungsvorganges ein langsames Eindringen der Flüssigkeit in die Schüttung als eine Berechnung mittels der Washburngleichung vermuten lässt. Nach Schubert kann dies mit einer Geschwindigkeitsabhängigkeit des Kapillardruckes begründet werden.

Die Anpassung der berechneten Verläufe an die Messwerte wurde unter Verwendung der folgenden Formfaktoren durchgeführt:

Tab. 4.1: Formfaktoren für das Benetzen von Glaskugelschüttungen unterschiedlicher Partikelform und -größe mit Wasser

Art des Formfaktors	Glaskugeln Fraktion 1	Glaskugeln Fraktion 2	Glaskugeln Fraktion 3	Glasmehl Fraktion 4	Glaskugeln d = 74 $\mu\text{m}$
Formfaktor $\Psi_a$ für das Benetzen mit Wasser	0.13	0.13	0.10	0.14	Messwerte gemäß [80]
Formfaktor $\Psi_b$ für das Benetzen mit Wasser	0.12	0.09	0.08	0.18	0.08

Für den in Zusammenhang mit dem Porenradius der Quecksilberporosimetrie verwendeten Formfaktor  $\Psi_a$  ergeben sich Werte zwischen 0.10 und 0.14. Diese Werte für den Formfaktor  $\Psi_a$  implizieren, dass der mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Radius um den Faktor 7-10 größer als der entsprechende äquivalente Porendurchmesser  $r_p$  ist. Wird Gleichung 32 und damit der hydraulische Durchmesser für die Berechnung verwendet, so liegen die Formfaktoren  $\Psi_b$  zwischen 0.08 und 0.18. Damit ist der für das Durchströmen des Porensystemes relevante hydraulische Durchmesser bis zu 15 fach größer als der für die Benetzung ausschlaggebende Porendurchmesser. Wird der Kapillardruck unter Verwendung des hydraulischen Durchmessers der Schüttung  $\Psi_b$  berechnet und wird weiterhin die Schwerkraft vernachlässigt, so entsprechen die experimentell gefundenen Formfaktoren Kozeny-Konstanten zwischen 14 und 25. Diese liegen weit über den in der Literatur für das reine Durchströmen von Haufwerken angegebenen Kozeny-Konstanten von 3–7 [13, 46, 88]. Die ermittelten Formfaktoren sind zudem niedriger als der Formfaktor 0.4, welcher der von Schubert angegebenen Konstante 15 in Gleichung 33 entspricht. Davon abgesehen liefert ein Formfaktor  $\Psi_b$  von 0.08 in Verbindung mit Gleichung 32 eine recht gute Annäherung an die Messergebnisse von Schubert [80]. Schubert untersuchte das Durchfeuchten einer Glaskugelschüttung mit destilliertem Wasser. Gleichung 32 stellt eine wesentlich bessere Annäherung an die Messwerte dar, als die von Schubert [79] angegebene Beziehung 33 (vgl. Abb. 4.10). Dies bestätigt gleichzeitig die Eignung der Gleichung 33 für die Berechnung der Durchfeuchtungskinetik eines Haufwerkes und die Richtigkeit der ermittelten Formfaktoren. Eine Berechnung gemäß Gleichung 28 kann bedingt durch das Fehlen eines mit der Quecksilberporosimetrie ermittelten Porenradius nicht durchgeführt werden. Zwischen den Formfaktoren  $\Psi_b$  für die Glaskugelschüttung und dem Faktor  $\Psi_b$  für die Glasmehlpartikel ergibt sich, wie gezeigt, eine größere Differenz. Begründet werden kann dies durch die Oberflächenrauheit und die Partikelform der Glassplitter. In die Berechnung gemäß Gleichung 32 geht zusätzlich die spezifische Oberfläche des Haufwerkes mit ein. Gleichzeitig steigt die spezifische Oberfläche mit zu-

nehmender Oberflächenrauigkeit bei gleicher Partikelgröße an. Je größer jedoch die spezifische Oberfläche ist, desto geringer ist der nach Gleichung 30 berechnete hydraulische Porendurchmesser. D.h. für rauhe und nicht sphärische Partikel berechnet sich bei gleichem Partikelabstand, bedingt durch ihre größere spezifische Oberfläche, eine geringere Durchlässigkeit des Haufwerkes. Dies wird durch einen erhöhten Formfaktor  $\Psi_b$  wiederum kompensiert. Der Formfaktor  $\Psi_b$  ist somit abhängig von der Geometrie und der Oberflächenrauigkeit der Partikel, während der Faktor  $\Psi_a$  eher unabhängig von diesen Eigenschaften zu sein scheint.

In weiteren Experimenten wurde das Durchfeuchten von Kochsalzschüttungen unterschiedlicher Partikelgröße mit verschiedenen Flüssigkeiten untersucht. Ziel war es, den Einfluss der Partikelgröße auf den Formfaktor zu bestimmen. Die Geschwindigkeit des Durchfeuchtens der verschiedenen Kochsalzschüttungen mit den Flüssigkeiten Benzylalkohol, Hexan, Toluol und Glycerin wurde gemessen. Die genannten Flüssigkeiten wurden für die Untersuchung ausgewählt, da sie zum einen vergleichsweise unterschiedliche, jedoch genau definierte Flüssigkeitseigenschaften besitzen und zum anderen Kochsalz nicht lösen. Wasser konnte, bedingt durch die Löslichkeit des Salzes, nicht eingesetzt werden. Gemessen wurde die Steighöhe der Flüssigkeit in der Partikelschüttung in Abhängigkeit von der Zeit. Analog wird, wie im Fall der Glasschüttungen, dieser Durchfeuchtungsvorgang unter Verwendung der Gleichungen 28 und 32 berechnet. Die ermittelten Formfaktoren werden anschließend miteinander verglichen.

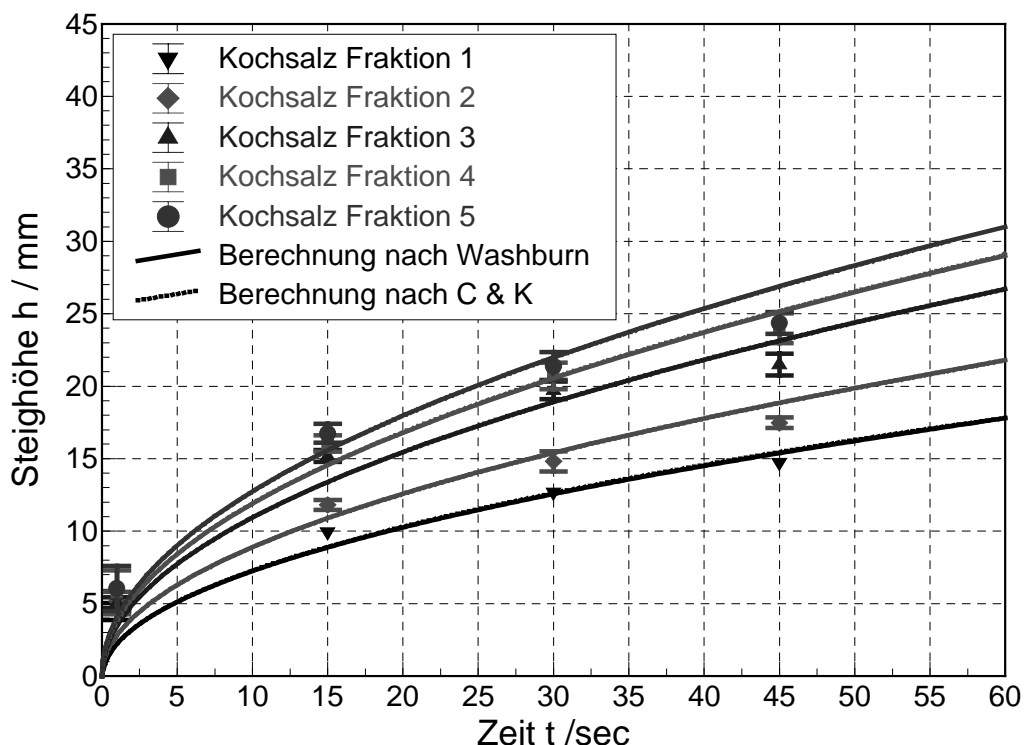


Abb. 4.11: Durchfeuchten von Kochsalzschüttungen unterschiedlicher Partikelgröße mit Benzylalkohol



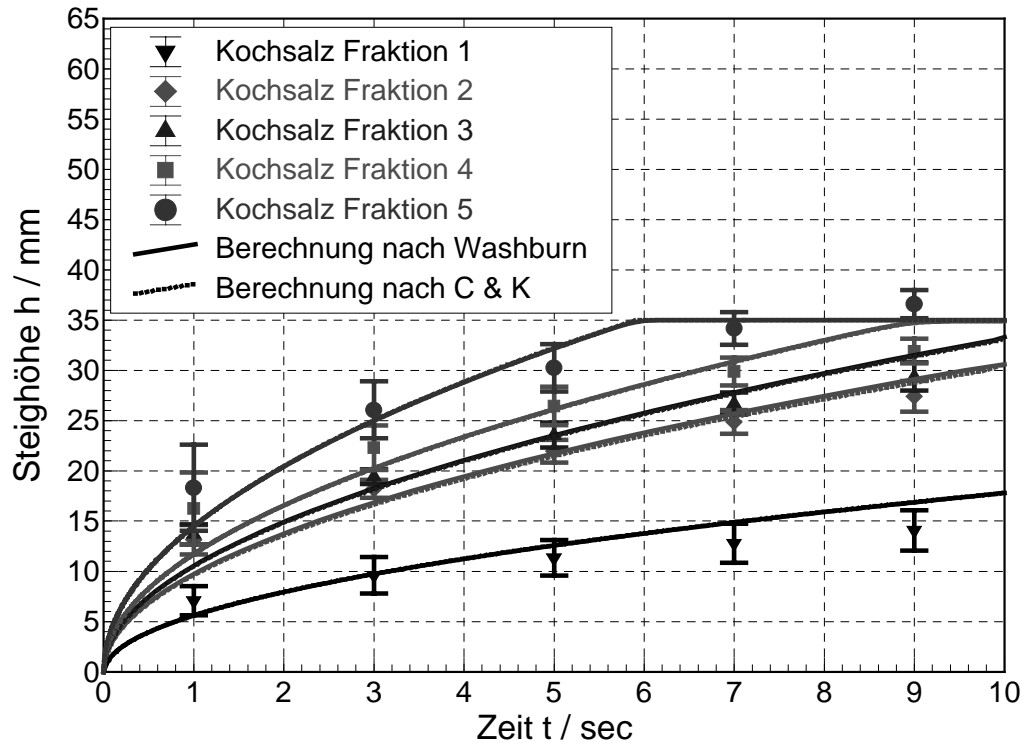


Abb. 4.12: Durchfeuchten von Kochsalzschüttungen unterschiedlicher Partikelgrößen mit Toluol

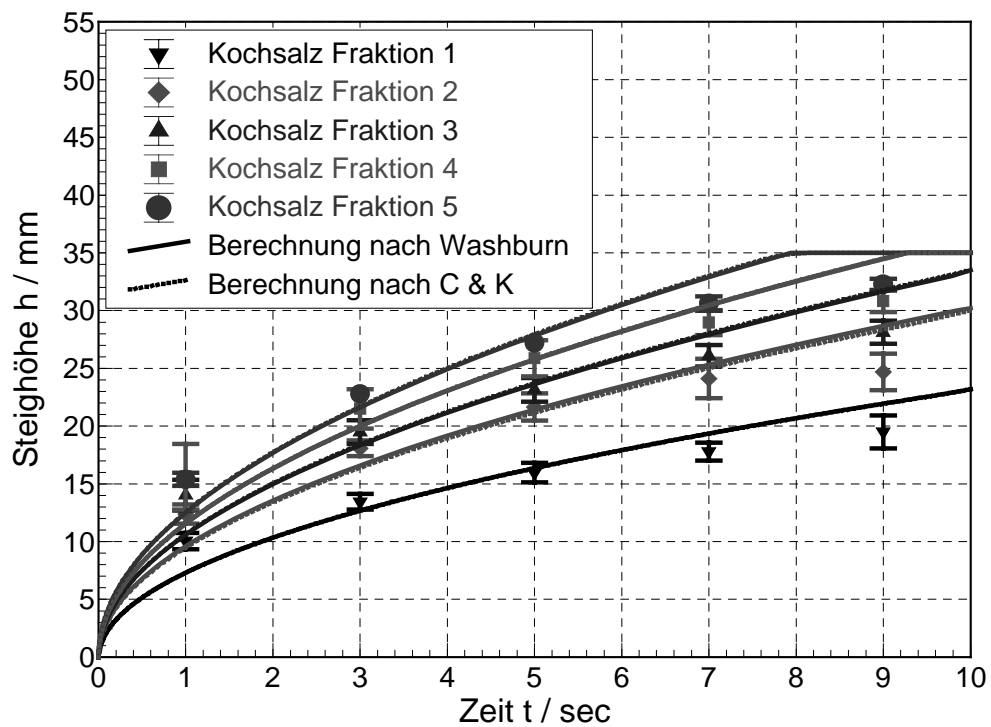


Abb. 4.13: Durchfeuchten von Kochsalzschüttungen unterschiedlicher Partikelgröße mit Hexan

Auch diese Benetzungsverläufe können durchaus unter Verwendung der Gleichungen 28 und 32 hinreichend genau berechnet werden. Dabei weicht die Form der berechneten Kurven ähnlich wie bei den Glasschüttungen geringfügig von den gemessenen Verläufen ab. Anfänglich sind die berechneten Verläufe flacher und gegen Ende des Benetzungsvorganges steiler als die jeweiligen gemessenen Durchfeuchtungsverläufe. Eine mögliche Ursache hierfür wurde bereits erwähnt. In Tabelle 4.2 sind die Formfaktoren, welche für die Anpassung der berechneten Verläufe an die Messwerte verwendet wurden, aufgelistet.

Tabelle 4.2: Formfaktoren für die Anpassung der nach Washburn ( $r_{Hg}$ ) und Carman und Kozeny ( $r_h$ ) berechneten Durchfeuchtungsverläufe verschiedener Kochsalzschüttungen an die Messwerte

Art des Formfaktors	Kochsalz Fraktion 1	Kochsalz Fraktion 2	Kochsalz Fraktion 3	Kochsalz Fraktion 4	Kochsalz Fraktion 5
Formfaktor $\Psi_a$ für das Benetzen mit Benzylalkohol	0.19	0.13	0.14	0.16	0.12
Formfaktor $\Psi_b$ für das Benetzen mit Benzylalkohol	0.21	0.13	0.20	0.21	0.22
Formfaktor $\Psi_a$ für das Benetzen mit Toluol	0.11	0.18	0.15	0.18	0.18
Formfaktor $\Psi_b$ für das Benetzen mit Toluol	0.15	0.18	0.21	0.23	0.34
Formfaktor $\Psi_a$ für das Benetzen mit Benzylalkohol	0.16	0.15	0.13	0.15	0.12
Formfaktor $\Psi_b$ für das Benetzen mit Benzylalkohol	0.21	0.15	0.19	0.19	0.22

Die ermittelten Formfaktoren  $\Psi_a$  für den Porendurchmesser der Quecksilberporosimetrie liegen um einen Mittelwert von  $0.15 \pm 0.02$  statistisch verteilt vor. Es kann keine Abhängigkeit von der Partikelgröße festgestellt werden. Der mittlere Formfaktoren  $\Psi_b$  des hydraulischen Durchmessers dieser Versuchsreihe beträgt  $0.20 \pm 0.03$  und ist damit größer als die entsprechenden Faktoren, welche für die Glaskugelschüttungen bestimmt wurden. Vermutlich ist auch hier wie bei den Glassplittern eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche bei annähernd gleicher Partikelgröße für diese Abweichung verantwortlich.

Des Weiteren wurde das Durchfeuchten einer Kieselsäureschüttung untersucht. Im Gegensatz zu den Glas- und Kochsalzpartikeln sind die Kieselsäurepartikeln hochporös. Sie besitzen intrapartikuläre Poren, deren Durchmesser um ein Vielfaches kleiner als der Durchmesser der interpartikulären Porenkanäle ist. Als Testflüssigkeit diente Wasser. Für die Berechnung wird unterstellt, dass der Vorgang des Durch-

feuchtens einzelner Partikel aufgrund der sehr großen Unterschiede zwischen intra- und intermolekularen Porendurchmessern wesentlich langsamer als das Auffüllen der interpartikulären Poren erfolgt. Daher wurde die Berechnung ausschließlich mit Kennzahlen des interpartikulären Porensystemes durchgeführt. D.h., es wird für die Berechnung nach Washburn ausschließlich der mit der Quecksilberporosimetrie bestimmte mittlere Durchmesser der interpartikulären Poren verwendet. Bei der vorliegenden Kieselsäureschüttung können der mittlere Porendurchmesser und die Porosität des interpartikulären Porensystemes, bedingt durch den erheblichen Größenunterschied zwischen den intra- und den interpartikulären Poren, mit der Quecksilberporosimetrie bestimmt werden. Die zur Berechnung des hydraulischen Durchmessers erforderliche spezifische Oberfläche des äußeren Porensystemes wird auf der Grundlage der Partikelgrößenverteilung und der Annahme, dass es sich um sphärische Einzelpartikel mit einer glatten Oberfläche handelt, abgeschätzt. Abbildung 4.14 zeigt die Messwerte und die mittels geeigneter Formfaktoren gemäß den Gleichungen 28 und 32 berechneten Durchfeuchtungsverläufe.

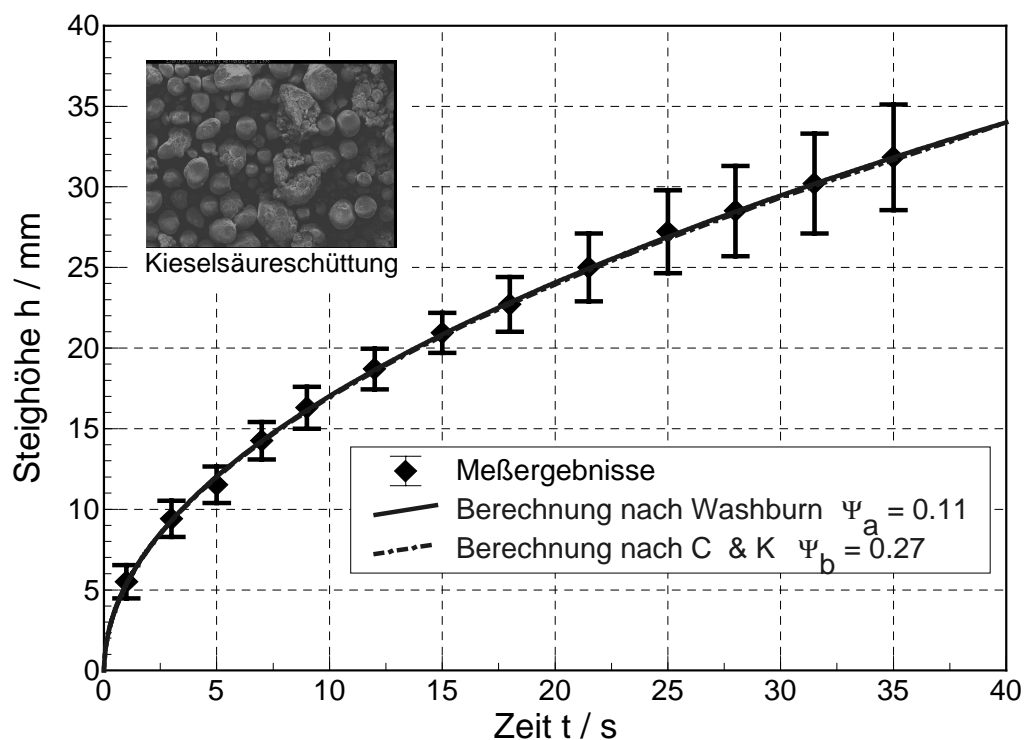


Abb. 4.14: Durchfeuchten einer Kieselsäureschüttung mit Wasser

Aus Abb. 4.14 wird ersichtlich, dass der angenommene quadratische Zusammenhang zwischen der Zeit und der Durchfeuchtungshöhe, welcher sowohl der Washburngleichung als auch der Gleichung nach Carman und Kozeny zugrunde liegt, auch für die Berechnung des Durchfeuchtens eines Haufwerkes poröser Partikeln verwendet werden kann. Die berechneten Kurvenverläufe beschreiben die Messwerte bei Verwendung der Formfaktoren  $\Psi_a = 0.11$  und  $\Psi_b = 0.27$  außerordentlich gut. Diese Faktoren liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie die für

das Durchfeuchten der Glas- und Kochsalzschüttungen ermittelten Werte. Fraglich ist, ob auch langsamere Durchfeuchtungsvorgänge, welche bei höheren Viskositäten der Flüssigkeiten gegeben sind, mit ähnlichen Formfaktoren berechnet werden können. In diesem Zusammenhang wurde eine Kochsalzschüttung (Mischfraktion) mit einer viskosen Glycerinlösung [Baker] durchfeuchtet. Abbildung 4.15 zeigt das Ergebnis dieses Versuches.

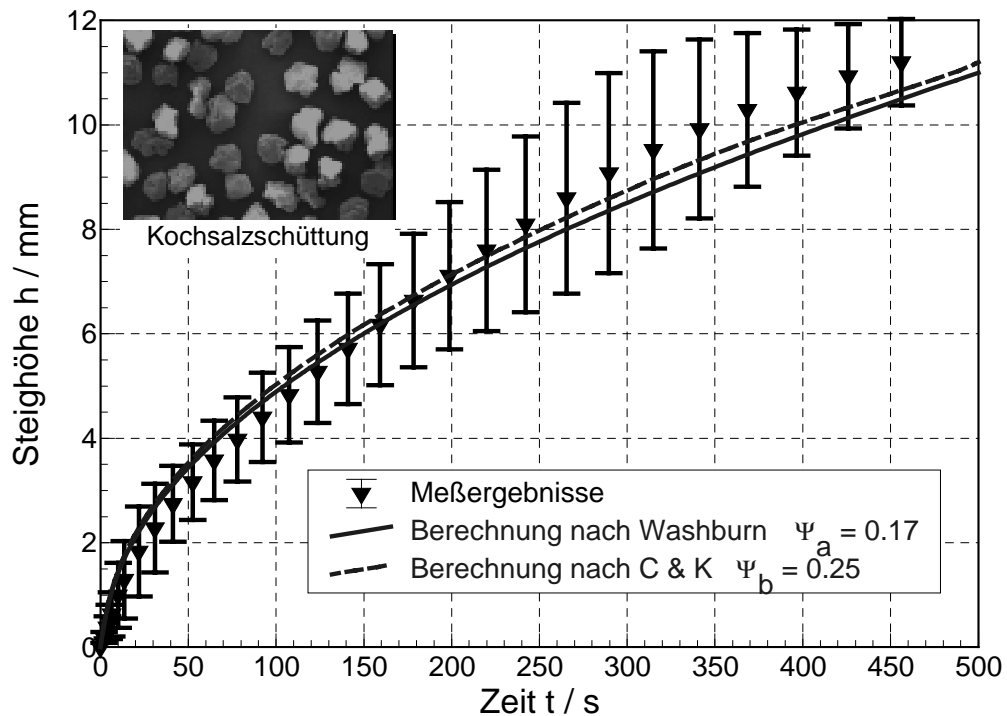


Abb. 4.15: Berechnete und gemessene Steighöhen für das Eindringen von Glycerin [Baker] in eine Kochsalzschüttung (Mischfraktion)

Auch für diesen Versuch gilt, dass die experimentellen Werte mit ausreichender Genauigkeit mittels der Gleichungen 28 und 32 und unter Verwendung ähnlicher Formfaktoren, wie sie bereits für die verschiedenen Kochsalzfraktionen bestimmt wurden, beschrieben werden können.

In vielen Prozessen werden nichtnewton'sche Flüssigkeiten eingesetzt. Die Berechnung des Durchfeuchten von Porensystemen mit derartigen Flüssigkeiten ist ungleich schwieriger als bei newton'schen Flüssigkeiten. In diesem Zusammenhang wurde das Benetzen einer Kochsalzschüttung mit nichtnewton'schen Hydrokolloidlösungen unterschiedlicher Viskosität untersucht.

Dazu wurde eine Kochsalzschüttung mit zwei unterschiedlich konzentrierten Xanthanlösungen (0.5 und 1.0 %) durchfeuchtet. Der Kontaktwinkel dieses Stoffsystems wurde mit der Steighöhenmethode bestimmt. Eine Auftragung der in die Schüttung nach einer bestimmten Zeit vorliegenden quadrierten Steighöhe der Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Zeit liefert nur bei newton'schen Fluiden (konstante Viskosität) eine Gerade. Bei nichtnewton'schen Flüssigkeiten ergibt

gemäß der Theorie erst eine Auftragung der, entsprechend der Gleichung 32 mit dem Exponenten  $(2+n)/(1+n)$  potenzierten Steighöhe über der Zeit eine Gerade. (Der Parameter  $n$  resultiert, wie in Abb. 3.15 gezeigt, aus der Rheologie der betreffenden Flüssigkeit). Wie in Abb. 4.16 ersichtlich ist, kann bei einer derartigen Darstellungsweise eine Ausgleichsgerade durch die Messwerte gelegt werden. Dies kann als ein Hinweis auf die Eignung von Gleichung 32 zur Berechnung derartiger Benetzungsvorgänge gedeutet werden.

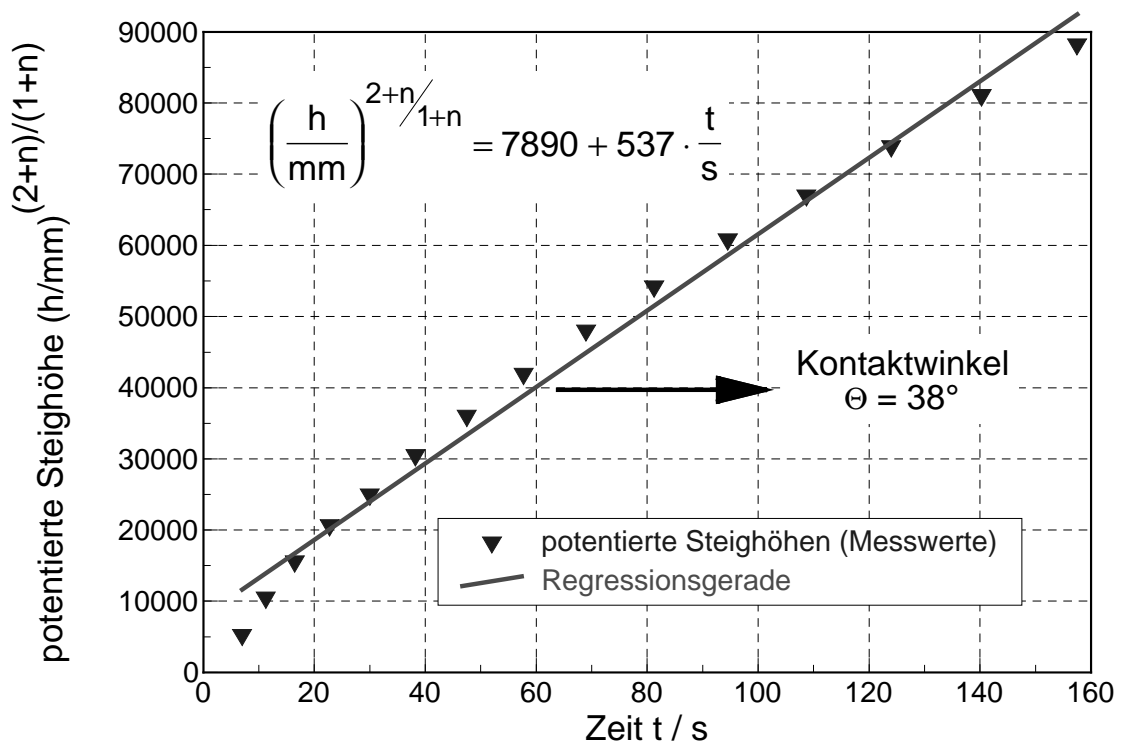


Abb. 4.16: Ermitteln des Kontaktwinkels einer 0.5 %igen Xanthanlösung mit Kochsalz durch Auftragung der, gemäß den rheologischen Eigenschaften potenzierten Steighöhe über der Zeit

Mit dem in Kapitel 3.2.1.2 erläuterten Verfahren und der beschriebenen Auswertung ergibt sich für das System Kochsalz/Xanthanlösung ein Kontaktwinkel von  $38^\circ$ . Unter Verwendung von Gleichung 25 und einem Formfaktor  $\Psi_a$  von 0.1 kann das Durchfeuchten der Kochsalzschüttung mit den beiden Xanthanlösungen mittels der analog zu Gleichung 28 modifizierten Gleichung 24 berechnet werden.

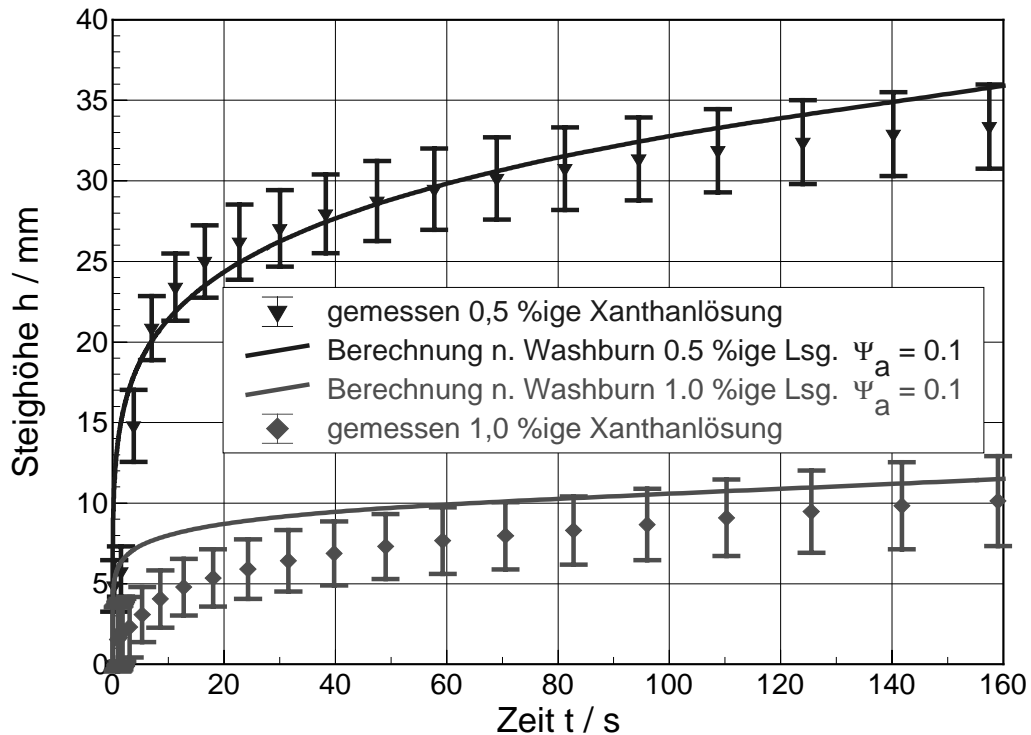


Abb. 4.17: Durchfeuchten von Kochsalz (Mischfraktion) mit unterschiedlich konzentrierten Xanthanlösungen

Infolge der Strukturviskosität ist anfänglich ein relativ schneller Anstieg der Flüssigkeit im Porensystem zu verzeichnen. Mit zunehmender Flüssigkeitshöhe nimmt die Geschwindigkeit des Voranschreitens der Flüssigkeitsfront stärker ab, als dies bei newton'schen Flüssigkeiten der Fall ist. Vor allem bei der hochviskosen 1 %igen Lösung dauerte der Prozess des Durchfeuchtens der Schüttung sehr lange. Kurze Steighöhen wurden jedoch vergleichsweise schnell erreicht. Es kann vermutet werden, dass wenn derartig strukturviskose Flüssigkeiten in Form von kleinen Tropfen aufgebracht werden, diese Tropfen ähnlich schnell wie die Tropfen newton'scher niederviskoser Flüssigkeiten in die Poren eindringen. Folglich würde erst bei größeren Steighöhen und langsameren Geschwindigkeiten der Flüssigkeitsfront die Strukturviskosität eine Rolle spielen. Dementsprechend würden größere Tropfen strukturviskoser Flüssigkeiten für das Eindringen in eine engere Kapillare eine verhältnismäßig lange Zeitspanne benötigen.

Beim Durchfeuchten der Kochsalzschüttung mit der hochviskosen 1 %igen Xanthanlösung ergaben sich in der Anfangsphase des Prozesses größere Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Werten. In diesem Zusammenhang wäre das rheologische Verhalten der 1 %igen Xanthanlösung nochmals zu untersuchen, bzw. die Berechnung des mittleren Schergefälles in den Kapillaren kritisch zu hinterfragen.

Die in dieser Untersuchung bestimmten Formfaktoren  $\Psi_a$  liegen zwischen 0.10 und 0.19 und streuen in einem vertretbaren Rahmen um einen Mittelwert von 0.14 (vgl. Abb. 4.18). Generell gilt, dass der Vorgang des Durchfeuchtens poröser Systeme mit

der Washbungleichung unter Verwendung des mit der Quecksilberporosimetrie bestimmten Porendurchmessers und einem konstanten Formfaktor von 0.14 modelliert werden kann. Grundsätzlich ist auch eine Berechnung gemäß Gleichung 32 möglich. Jedoch müssen, in Abhängigkeit von den Partikeleigenschaften wie Porosität und Oberflächenrauigkeit verschiedene Formfaktoren  $\Psi_b$  in die Gleichung 32 eingesetzt werden. Wie in Abb. 4.19 zu erkennen ist, variieren die für den hydraulischen Durchmesser bestimmten Formfaktoren wesentlich stärker wie die Formfaktoren des mit der Quecksilberporosimetrie bestimmten Porenradius. Daher soll für die weiteren Berechnungen stets der Radius der Quecksilberporosimetrie in Verbindung mit einem Formfaktor  $\Psi_a$  von 0.14 verwendet werden.

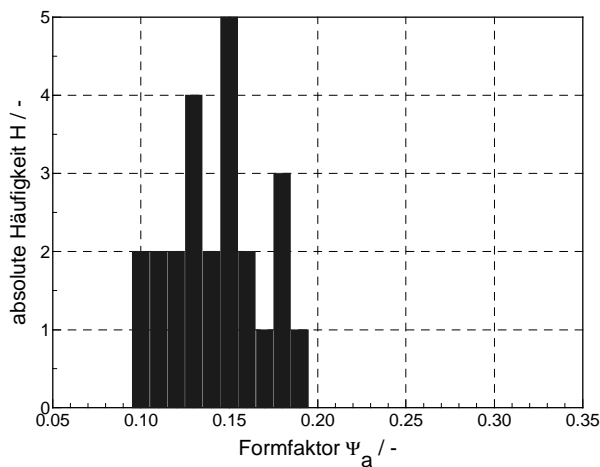


Abb. 4.18: Häufigkeitsverteilung der Formfaktoren für den mittels Quecksilberporosimetrie ermittelten Porendurchmesser

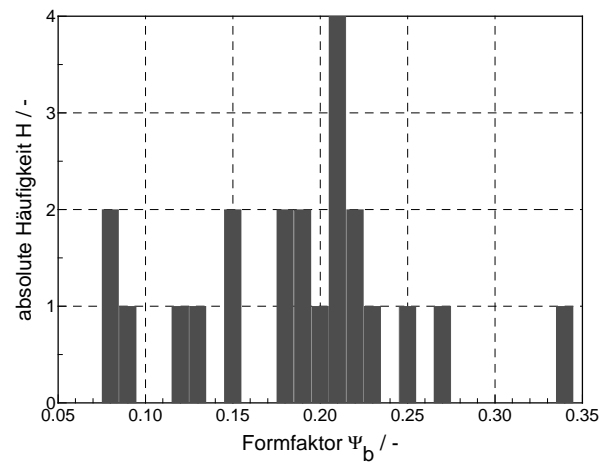


Abb. 4.19: Häufigkeitsverteilung der Formfaktoren für den aus der spezifischen Oberfläche berechneten hydraulischen Porendurchmesser

### 4.1.3 Sättigungsgrade durchfeuchteter Pulverschüttungen

Für die untersuchten Prozesse und hier im Besonderen für die Bestimmung der Flüssigkeitsmenge, welche ein poröses System aufzunehmen vermag, ist der maximal erreichbare Sättigungsgrad von Interesse. Dahingehend wurden Schüttungen aus Kochsalz (keine Partikelporosität) und Kieselsäure (poröse Einzelpartikeln) unter Verwendung der in Kapitel 3.2.1.2 beschriebenen Apparatur durchfeuchtet. Die Höhe der Schüttung wurde mit 1 cm dabei so gewählt, dass die größten kapillaren Zwischenräume gefüllt werden können, die Steighöhe  $h$  also unter der nach Gleichung 5 zu berechnenden maximalen Steighöhe  $h_{\max}$  liegt. Die Pulverschüttungen sind jeweils bis zur Gewichtskonstanz befeuchtet worden. Für die Berechnung des Sättigungsgrades wurde die vor dem Benetzen vorliegende Porosität der Pulverschüttung verwendet. Mögliche Porositätsänderungen während des Durchfeuchtens sind dabei nicht berücksichtigt worden. Für die verschiedenen Pulver/Flüssigkeitskombinationen ergaben sich die in Abbildung 4.17 gezeigten Sättigungsgrade.

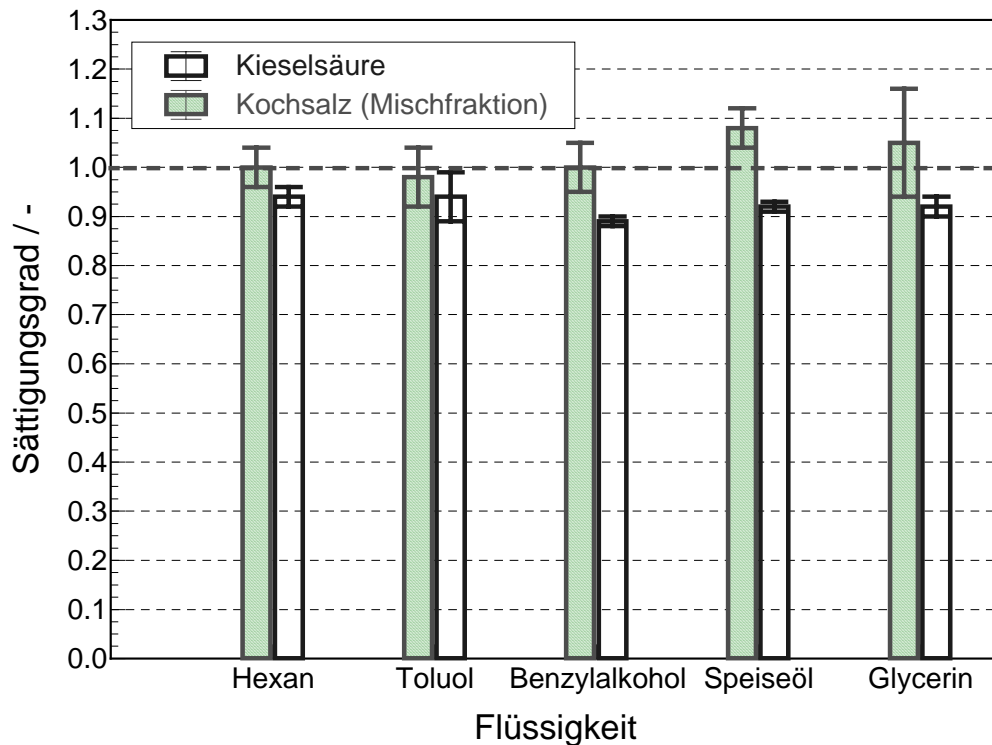


Abb. 4.20: Sättigungsgrade von mit verschiedenen Flüssigkeiten durchfeuchteten Pulverschüttungen

Wie in Abbildung 4.20 zu erkennen ist, ergeben sich in allen Fällen Sättigungsgrade von über 90 %. Die Kochsalzschüttungen weisen dabei im Mittel Sättigungsgrade von 100 % auf. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Van Brakel und Heertjes [9] überein. Van Brakel und Heertjes berichten, dass ein messbarer Sättigungsgradient sowie ein von 100 % abweichender Sättigungsgrad erst ab einer Steighöhe von über 5 cm zu verzeichnen sind. Popovich et al. [68] stellen für das partielle Durchfeuchten eines Tablettenpresslings mit einem Flüssigkeitstropfen Sättigungsgrade im Bereich von 40-60 % fest. Dies steht nicht unbedingt im Widerspruch zu den vorgestellten Ergebnissen. Beim Aufbringen eines Flüssigkeitstropfens auf einen Pulverpressling dringt die Flüssigkeit zunächst in sämtliche Kapillaren mit welchen sie in Kontakt kommt ein. Infolge des Kapillardruckgefälles wird sie schließlich aus den weiten Poren in engere Porenkanäle strömen. Daher nimmt vermutlich die Sättigung der Poren welche einen großen Durchmesser besitzen ab. Insgesamt resultiert daraus ein niedrigerer Sättigungsgrad des benetzten Tablettenvoluminas. Im Gegensatz zu dieser Arbeit verwenden Popovich et al. eine begrenzte Flüssigkeitsmenge welche in der Feststoffmatrix verteilt wird. Bei einem unbegrenzten Flüssigkeitsreservoir strömt die Flüssigkeit nach wodurch die Sättigung der weiten Porenkanäle nicht abnimmt. Daher werden hier im Gegensatz zur Arbeit von Popovich et al. Sättigungsgrade von nahezu 100 % erreicht. Bei höher viskosen Flüssigkeiten wie Speiseöl und Glycerin werden in den Versuchen sogar Sättigungsgrade von über 100 % gemessen. Als Ursache für diesen Befund kommt eine Porositätsänderung während des Durchfeuchtens in Frage.



Beim Durchfeuchten der Kieselsäure werden deutlich niedrigere mittlere Sättigungsgrade im Bereich von 90 % erhalten. Vor allem viskosere Flüssigkeiten wie Benzylalkohol, Speiseöl und Glycerin liefern beim Durchfeuchten der Kieselsäureschüttung niedrigere Sättigungsgrade wie beim Kochsalz. Eine Verringerung der Porosität in Folge des Durchfeuchtens konnte nicht festgestellt werden. Offensichtlich kommt es beim Befeuchten der hochporösen Kieselsäureschüttung vermehrt zu Lufteinschlüssen. Die Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit in die sehr engen Poren der Partikel eindringt, ist wesentlich geringer wie die Geschwindigkeit des Aufsteigens der Flüssigkeit in den interpartikulären Zwischenräumen. Vermutlich werden die Partikel daher noch, bevor die Luft aus dem Partikelinneren entweichen, ist vollständig mit Flüssigkeit umschlossen. Die Luft wird folglich eingeschlossen und kann nicht mehr entweichen. Dieser Effekt ist bei höher viskosen Flüssigkeiten offensichtlich stärker ausgeprägt als dies bei niederviskosen Flüssigkeitskomponenten der Fall ist. Dies kann mit der, infolge der hohen Viskosität stark verlangsamten Penetration der flüssigen Phase in die Partikelporen erklärt werden. Aus diesen Beobachtungen lassen sich ein Reihe von Schlussfolgerungen ziehen. Zum einen ist beim Benetzen von porösen Einzelpartikeln das Aufsprühen der Flüssigkeit einer Zugabe als Kontinuum vorzuziehen. Es wird angenommen, dass beim Aufsprühen der flüssigen Komponenten die Luft in der Regel infolge des unvollständigen Überzuges der Oberfläche mit Flüssigkeit aus dem Partikelinneren austreten kann. Beim Aufsprühen der Flüssigkeit auf poröse Partikel mit engen Poren müssten folglich höhere Sättigungsgrade erreicht werden als bei einer Zugabe der Flüssigkeit in Form eines Kontinuums. Bei der Zugabe größerer Tropfen oder einer zusammenhängenden Flüssigkeitsmenge besteht vermutlich die Gefahr, dass einzelne Partikeln mit Flüssigkeit umschlossen werden und die Luft im Partikelinneren nicht mehr entweichen kann. Dies ist vermutlich nur dann zu beobachten, wenn die intrapartikulären Poren einen geringen Durchmesser besitzen und die Flüssigkeiten hohe Viskositäten aufweisen. Generell kann jedoch angenommen werden, dass beim Durchfeuchten poröser Systeme, wie einzelne Partikeln oder Partikelschüttungen, hohe Sättigungsgrade im Bereich von 90-100 % erreicht werden können.

#### **4.1.4 Spreiten von Flüssigkeitstropfen auf glatten und rauhen Feststoffoberflächen**

Für die untersuchten Prozesse ist das Ausbreiten (Spreiten) der Flüssigkeitstropfen auf den Partikeloberflächen von großer Wichtigkeit. Je größer die durch einen Tropfen benetzte Partikeloberfläche ist, desto größer ist die Anzahl der Partikelporen auf der Feststoffoberfläche, mit denen die Flüssigkeit in Kontakt kommt. Steht der Tropfen mit einer größeren Anzahl von Poren in Kontakt, so vermag er auch schneller in das Partikelinnere zu penetrieren. Dadurch vermindert sich möglicherweise die Gefahr einer Agglomeration der Partikel, da infolge der schnellen Tropfenpenetration die Zeit, in der freie Flüssigkeit auf der Feststoffoberfläche vorliegt, verringert wird. Andererseits fördert das Benetzen einer größeren Partikeloberfläche

vermutlich die Anlagerung von Feingut, was die Fließfähigkeit der Pulver zu verbessern vermag [67]. Das Spreiten von Flüssigkeitstropfen hängt u.a. von der Viskosität und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, sowie dem makroskopischen Kontaktwinkel ab. Weitere Einflüsse sind durch die Tropfengeschwindigkeit und die Tropfengröße gegeben [29]. Wird die Relativgeschwindigkeit zwischen dem Tropfen und der Feststoffoberfläche gering, so spielt ausschließlich der makroskopische Kontaktwinkel für die maximale Ausdehnung des Tropfens auf der Feststoffoberfläche eine Rolle. Der makroskopische Benetzungswinkel ist im Gegensatz zum mikroskopischen Kontaktwinkel jedoch, wie in Kapitel 2.1 dargelegt, auch von der Rauigkeit der Feststoffoberfläche abhängig. Da die Oberflächen realer Pulverpartikel meist rau sind, soll der Aspekt der Rauigkeit an dieser Stelle stärkere Beachtung finden. Wie bereits erwähnt, wurde von vielen Autoren [11, 39] eine Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Oberflächenrauigkeit festgestellt und hierfür nur unbefriedigende Erklärungsansätze erarbeitet. In Kapitel 2.1.2 wird ein neues Modell zur Erklärung der Rauigkeitsabhängigkeit des Kontaktwinkels vorgestellt. Durch Versuche sollte dieses Modell verifiziert werden. In Kapitel 2.1 wurde unterstellt, dass die beobachtete Zunahme des Kontaktwinkels bei rauhen, nicht benetzenden Oberflächen ( $\Theta > 90^\circ$ ) durch die Geometrie der Feststoffoberfläche bewirkt wird. Beim Benetzen der Feststoffoberfläche ergeben sich bestimmte Bereiche der Feststoffunebenheiten, an welchen ein stabiles Anhaften der Flüssigkeitslamelle möglich ist. Es handelt sich bei diesen Stellen um in Richtung des Vorrückens der Flüssigkeitsfront abfallende Rauigkeitsflanken, an welchen bei gleichem mikroskopischen Kontaktwinkel ein größerer makroskopischer Benetzungswinkel wie auf glatten Oberflächen gemessen wird. Diese mit zunehmender Rauigkeit auftretende Zunahme des makroskopischen Kontaktwinkels sollte durch Messungen unter Verwendung aufgerauhter Glas- und Kunststoffoberflächen überprüft werden. Gleichzeitig sollte die für das Spreiten erforderliche Zeit gemessen werden. Die in Abb. 4.21 und 4.22 gezeigten Photoserien zeigen Aufnahme von Tropfen, welche auf benetzenden Glas- und nicht benetzenden Kunststoffoberflächen aufliegen. Als Testflüssigkeit wurde Wasser verwendet, da Wasser mit den Glasoberflächen einen Kontaktwinkel von unter  $90^\circ$  und mit den Kunststoffoberflächen einen Benetzungswinkel von über  $90^\circ$  ausbildet. Die Kamera wurde für die Aufnahmen in Richtung der Rauigkeiten ausgerichtet, so dass eine Bestimmung des Kontaktwinkels senkrecht zur Richtung der Rauigkeiten möglich war. Für Wassertropfen, welche auf Kunststoffoberflächen aufsitzen, wurden die in Abb. 4.18 gezeigten Tropfenkonturen in Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit und der Zeit beobachtet.

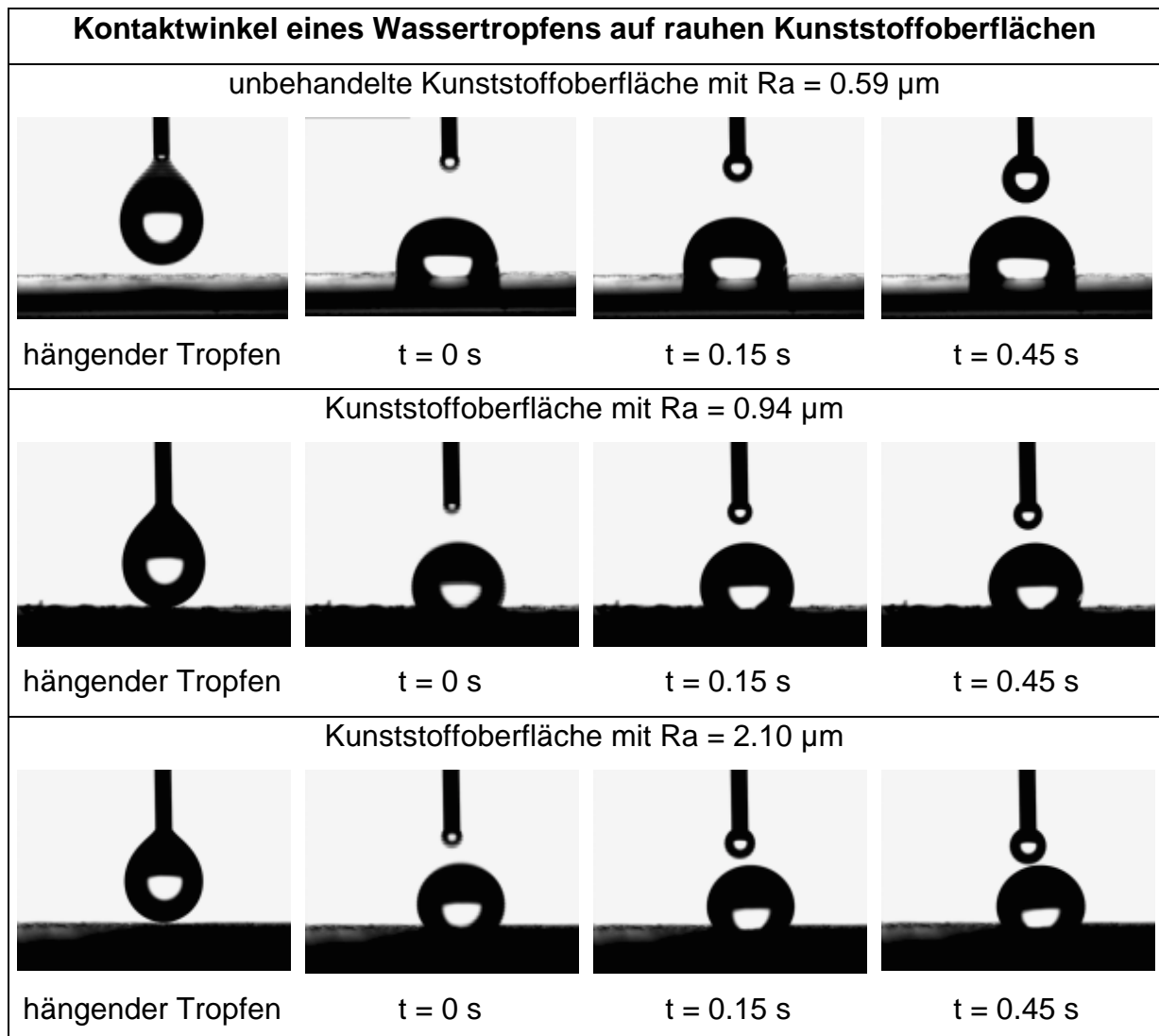


Abb. 4.21: Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf nicht benetzenden Kunststoffoberflächen mit unterschiedlichen Rauigkeiten

Wie in Abb. 4.21 gezeigt, bildet ein Wassertropfen mit einer vergleichsweise glatten Oberfläche ( $R_a = 0.59 \mu\text{m}$ ) des Kunststoffs einen Kontaktwinkel von über  $90^\circ$  aus. Wird diese Kunststoffoberfläche angeraut, so ist eine deutliche Zunahme des makroskopischen Kontaktwinkels zu beobachten. Dieser Befund stimmt mit den Literaturangaben [11, 39] überein und bestätigt das in Kapitel 2.1.2 beschriebene Modell. Es ist eine anfängliche, kurze Phase ( $t < 0.15 \text{ s}$ ) der Zeitabhängigkeit des Kontaktwinkels zu beobachten. Diese Zeitspanne benötigt der Tropfen zum Spreiten auf der Feststoffoberfläche. Gleichzeitig kann möglicherweise auch ein Eindringen der Flüssigkeit in die Oberflächenrauigkeiten erfolgen, sofern das Verhältnis vom äquivalenten Kapillarradius der Oberflächenvertiefungen zum Tropfenradius groß genug ist. Der Laplacedruck ist möglicherweise analog zu den Überlegungen in Kapitel 4.1 in der Lage, die Tropfenflüssigkeit in die Rauigkeiten zu pressen. Dadurch ändert sich der Vorrückwinkel ggf. in Richtung des Rückzugswinkels. Dieser ist jedoch, wie gezeigt, geringer als der entsprechende Vorrückwinkel. Dieser Über-

gang ist um so ausgeprägter, je größer der Laplacedruck, d.h., je geringer die Tropfengröße ist. Dies würde die Beobachtungen von Good und Koo [33] erklären. Good und Koo stellten mit abnehmendem Tropfendurchmesser eine Abnahme des makroskopischen Kontaktwinkels sowohl für Benetzungswinkel unter als über  $90^\circ$  fest.

In Abb. 4.22 sind Aufnahmen von Wassertropfen, welche auf unterschiedlich rauhen Glasoberflächen aufsitzen, gezeigt.

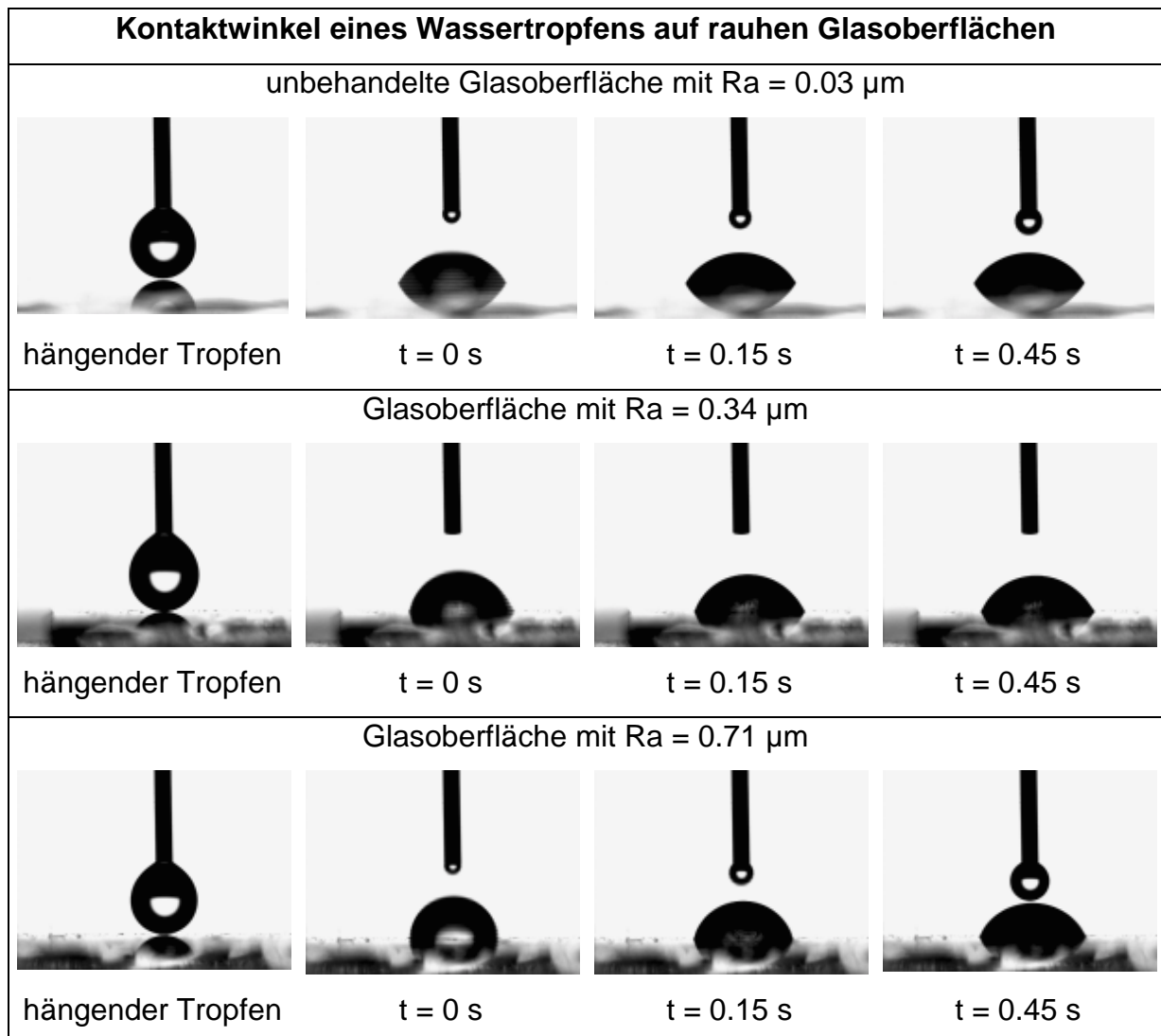


Abb. 4.22: Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf benetzenden Glasoberflächen mit unterschiedlichen Rauigkeiten.

Für das System Wasser/Glas wurden Kontaktwinkel von unter  $90^\circ$  gemessen. Von Legrand [49] wird ein Kontaktwinkel von  $0^\circ$  für dieses Stoffsystem angegeben. Dies stimmt jedoch lediglich für hüttenreines, frisches Glas. Bedingt durch die Kondens-

sation von Hydroxygruppen, nimmt der Kontaktwinkel mit zunehmendem Alter der Glasoberfläche zu [49].

Auf den untersuchten rauhen Glasoberflächen wurde anfänglich ein größerer Kontaktwinkel als auf glatten Glasoberflächen gemessen. Dies bestätigt die in Kapitel 2.1.2 dargelegten theoretischen Überlegungen. Gemäß dem in Abb. 2.1 illustrierten Modell müsste, bei Vernachlässigung von Kapillareffekten, der makroskopische Vorrückwinkel auch auf rauhen, benetzenden Feststoffoberflächen ( $\Theta < 90^\circ$ ) größer als der entsprechende Kontaktwinkel auf einer glatten Oberfläche des gleichen Werkstoffes sein.

Mit zunehmender Zeit nimmt der Kontaktwinkel auf sämtlichen Glasoberflächen ab. Für den sich nach einiger Zeit im Gleichgewicht einstellenden Kontaktwinkel wurden unabhängig von der Rauigkeit Werte von  $55$  bis  $60^\circ$  gemessen. Dabei lagen die gemessenen Benetzungswinkel der rauhen Glasoberflächen geringfügig niedriger, als der für die glatte Glasoberfläche ermittelte Kontaktwinkel. Dies stimmt mit den Ergebnissen diverser Autoren [11, 39] überein. Dabei ist jedoch zu beachten, dass viele dieser Untersuchungen im Gegensatz zur vorliegenden Studie unter Verwendung ungerichteter Rauigkeiten vorgenommen wurden. Rye et al. [37] zeigten, dass längs der Rauigkeiten ein linearer Abfall der Flüssigkeitsoberfläche zu beobachten ist. Dementsprechend ist denkbar, dass längs der Rauigkeiten ein noch geringerer Kontaktwinkel als senkrecht zur Richtung der Riefen gemessen wird. Die Tatsache, dass der Kontaktwinkel auf einer rauhen Oberfläche über wesentlich längere Zeit abnimmt als auf einer glatten Feststoffoberfläche, deutet auf das in Kapitel 2.1.2 beschriebene Eindringen der Flüssigkeit in die Oberflächenrauigkeiten hin. Deutlich ist zu erkennen, dass der Vorgang des Spreitens bzw. des Einstellens des endgültigen Kontaktwinkels auf der rauhen Glasoberfläche erheblich länger dauert als auf glatten Glas- oder rauhen Kunststoffoberflächen. Ursache ist vermutlich die Penetration der Flüssigkeit in die Oberflächenrauigkeiten. Die Oberflächenrauigkeiten wirken gemäß Rye et al. [37] wie Kapillaren. Infolge des kapillaren Unterdruckes und unter der Wirkung des Laplacedruckes dringt die Flüssigkeit in die Rauigkeiten ein. Infolgedessen geht der Vorrückwinkel, wie bereits erwähnt, in den korrespondierenden Rückzugswinkel über. Dieser ist jedoch, bedingt durch die Form der Rauigkeitserhebungen, wie in Kapitel 2.1.2 dargelegt, geringer als der Vorrückwinkel. Gemessen wird folglich nicht, wie erwartet, der makroskopische Vorrück-, sondern der niedrigere Rückzugswinkel. Dies bedeutet, dass die von vielen Autoren [11, 23, 39] auf rauhen Oberflächen gemessenen niedrigen makroskopischen Kontaktwinkel offensichtlich der Kapillarität der Rauigkeiten zuzuschreiben sind. Gleichzeitig kann vermutet werden, dass kleine Tropfen infolge ihres hohen Laplacedruckes eine raue Oberfläche besser benetzen, als dies bei größeren Tropfendurchmessern der Fall ist. In der folgenden Abbildung ist nochmals die zeitliche Änderung der gemessenen Kontaktwinkel dargestellt.

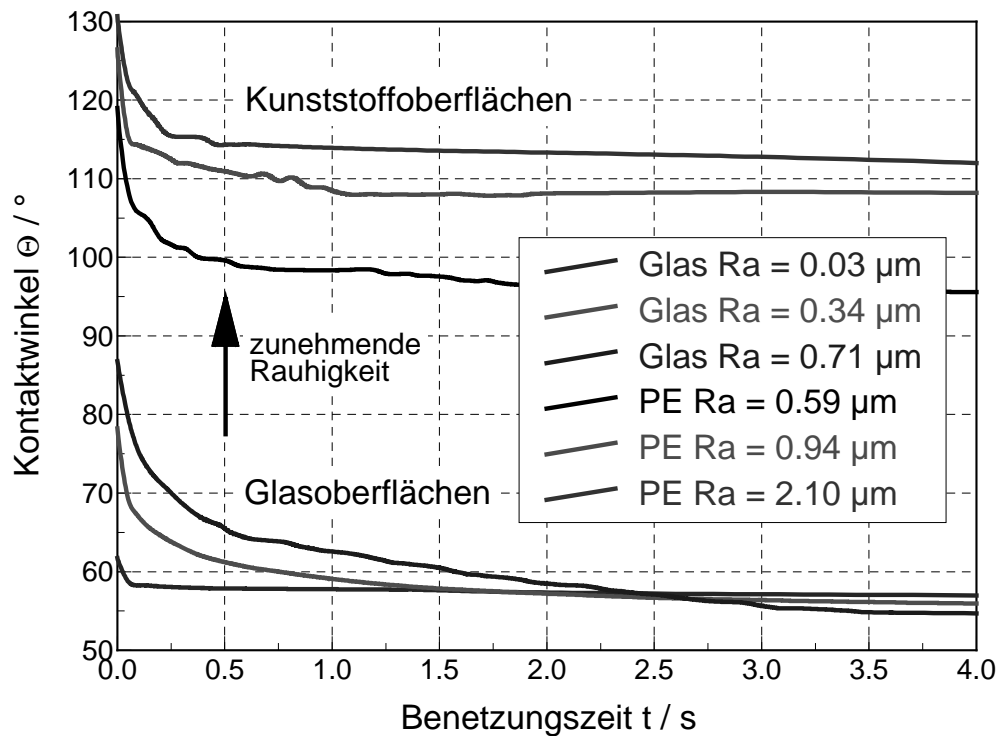


Abb. 4.23: Zeitabhängigkeit des Kontaktwinkels von Wasser auf Kunststoff- und Glasoberflächen unterschiedlicher Rauigkeiten (die Kontaktwinkelmessung erfolgte senkrecht zur Richtung der Rauigkeiten)

Im Gleichgewicht werden die folgenden Kontaktwinkel gemessen:

Tab. 4.3: Kontaktwinkel von Wassertropfen auf aufgerauten Kunststoff- und Glasoberflächen

Probe	Rauigkeit $R_a / \mu\text{m}$	Kontaktwinkel mit Wasser $\Theta / ^\circ$
Glas unbehandelt	0.03	$58.3 \pm 0.6$
Glas 800	0.34	$57.1 \pm 0.7$
Glas 600	0.40	$56.3 \pm 1.1$
Glas 320	0.71	$55.2 \pm 0.9$
Kunststoff unbehandelt	0.59	$96.0 \pm 0.1$
Kunststoff 800	0.94	$108.1 \pm 1.4$
Kunststoff 600	0.95	$107.4 \pm 1.3$
Kunststoff 320	2.11	$112.5 \pm 1.3$

Eine eindeutige mathematische Beziehung zwischen dem  $R_a$ -Wert und dem gemessenen Kontaktwinkel wurde nicht gefunden. Auch der von Wenzel [41, 42] erarbeitete Zusammenhang (Gl. 11) zwischen der Oberflächenvergrößerung durch Aufrauen und dem Kontaktwinkel konnte nicht bestätigt werden. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen jedoch das in Abb. 2.1 gezeigte Modell. Dieses einfache zweidimensionale Modell liefert in Verbindung mit den Arbeiten von Rye et al. sowie der Erkenntnis, dass u.U. bei derartigen Prozessen der Laplacedruck der

Tropfen zu berücksichtigen ist, eine Erklärung für sämtliche in Zusammenhang mit Rauigkeiten beobachteten Kontaktwinkelphänomene.

Die Rauigkeit bestimmt, wie gezeigt, zumindest bei langsam auftreffenden Tropfen den makroskopischen Kontaktwinkel und damit auch den maximalen Durchmesser eines auf die Feststoffoberfläche auftreffenden Tropfens. Dieser Durchmesser spielt, wie in Kapitel 2.1.5 dargestellt, vor allem für die Geschwindigkeit, mit welcher die Tropfenflüssigkeit in einen porösen Feststoffuntergrund eingesaugt wird, eine große Rolle. Doch gestaltet sich die Bestimmung des Tropfendurchmessers zumindest für raue Oberflächen, bedingt durch eine fehlende mathematische Grundlage, äußerst schwierig. Fukai [14, 15, 16] berücksichtigt beispielsweise in seinen Berechnungen den Einfluss der Oberflächenrauigkeit nicht. Daher kann diese Gleichung entweder nur bei glatten Feststoffoberflächen verwendet werden. Für langsame, auf eine raue Feststoffoberfläche auftreffende Tropfen, kann lediglich eine Abschätzung des makroskopischen Benetzungswinkels und damit der benetzten Oberfläche vorgenommen werden.

Ergänzend sei erwähnt, dass auch bei der Bestimmung des für die gegebenen Prozesse wichtigen mikroskopischen Kontaktwinkels der Pulversubstanzen nach der Methode des liegenden Tropfens etwaige Oberflächenrauigkeiten berücksichtigt werden müssen. Der Kontaktwinkel von Pulver/Flüssigkeitssystemen kann daher nicht, wie vielfach geschehen [5], mit der Methode des liegenden Tropfens und unter Verwendung von Tablettenpresslingen des Pulvers bestimmt werden, da die Tablettenoberfläche Rauigkeiten besitzt und zudem porös ist.

#### **4.1.5 Eindringen von Flüssigkeitstropfen in poröse Oberflächen**

Bei der Penetration einzelner Tropfen in einen porösen Feststoffuntergrund handelt es sich um einen der Kernprozesse beim Benetzen von Pulvern mit Flüssigkeiten. Das Eindringen von Flüssigkeitstropfen in poröse Oberflächen wurde anhand von porösen Membranen aus Sinterkunststoffen untersucht. Dazu wurden Benzylalkohol- und Speiseöltropfen auf Membranoberflächen mit unterschiedlichen Porenweiten aufgebracht und die Gesamtzeit des Prozesses über einer Serie von fotografischen Aufnahmen bestimmt. Wasser konnte hier, bedingt durch die beim Eindringen eines Wassertropfens in die Feststoffoberfläche auftretende hohe Geschwindigkeit, nicht als Testflüssigkeit verwendet werden. Als Flüssigkeiten wurden für diese Versuche Speiseöl und Glycerin aufgrund ihrer relativ hohen Viskositäten ausgewählt. Der Vorgang der Tropfenpenetration wird, wie in Kapitel 2.1.5 beschrieben, modelliert. Es wird davon ausgegangen, dass die Sinterkunststoffe senkrechte Poren besitzen. Diese Poren sollen eine dem mittleren Durchmesser der Quecksilberporosimetrie entsprechende Porenweite besitzen (vgl. Abb. 2.9). Die Berechnung erfolgt mittels Gleichung 35 und einem Formfaktor  $\Psi_a$  von 0.14. Die folgenden Abbildungen zeigen Aufnahmen des Eindringens der aufgetragenen Tropfen in die porösen Kunststoffoberflächen.

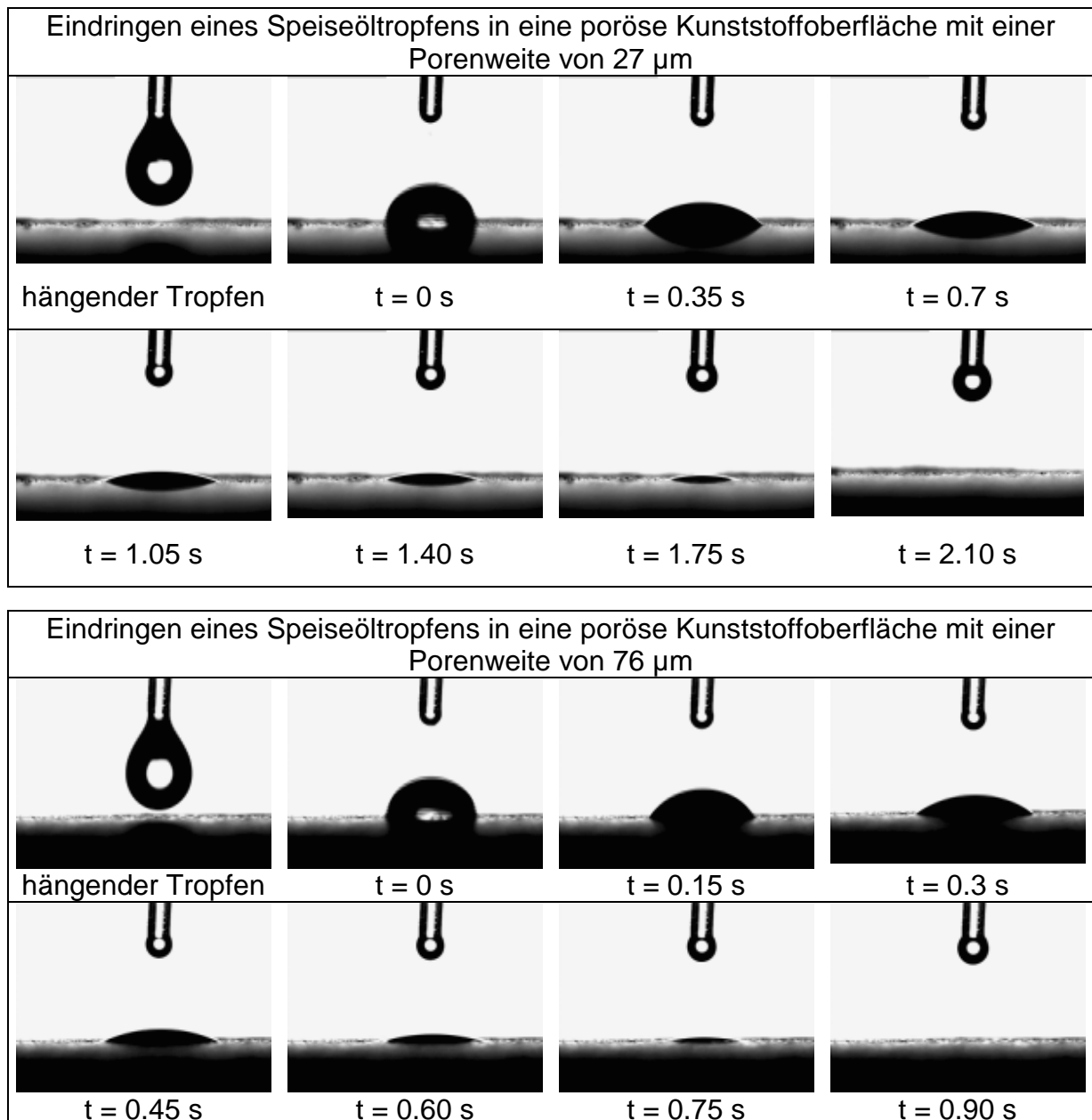


Abb. 4.24: Eindringen von Speiseöltröpfen in poröse Sinterkunststoffe unterschiedlicher Porenweite

Der gesamte Vorgang setzt sich aus zwei sich überlagernden Teilprozessen zusammen. Zum einen findet ein Spreiten des Flüssigkeitstropfens auf der Feststoffoberfläche statt. Zum anderen dringt die Flüssigkeit gleichzeitig auch in das Porensystem ein. Es ist dabei möglich, zumindest teilweise zwischen beiden Vorgängen zu differenzieren, da das Ende des Spreitens durch einen sich nicht mehr ändernden Basisdurchmesser des liegenden Tropfens gekennzeichnet ist. Wie die gemessene Volumenabnahme in den ersten Zehntelsekunden zeigt, wird schon während des Spreitens Flüssigkeit in die poröse Oberfläche eingesaugt.

Mit Gl. 35, den entsprechenden Stoffwerten und dem Kontaktwinkel zwischen der Kunststoffoberfläche und dem Speiseöl wurde die Kinetik der Tropfenpenetration berechnet. Für die Berechnung des Durchmessers des auf der Kunststoffoberfläche



aufliegenden Tropfens ist der makroskopische Kontaktwinkel zu verwenden. Dieser Winkel weicht bei rauhen Oberflächen, wie in den Kapiteln 2.1.2 und 4.1.3 gezeigt, vom mikroskopischen Benetzungswinkel ab. Eine Berechnung des makroskopischen Benetzungswinkels aus dem mikroskopischen Kontaktwinkel ist z.Zt. noch nicht möglich. Es kann lediglich eine grobe Abschätzung des makroskopischen Kontaktwinkels auf der Grundlage der Überlegungen in Kapitel 4.1.3 und dem mikroskopischen Benetzungswinkel erfolgen. Daher wird hier der experimentell bestimmte anfängliche Durchmesser des liegenden Tropfens für die Berechnung der Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und Feststoff verwendet. Für die Berechnung der Geschwindigkeit der in den Poren strömenden Flüssigkeit ist der mikroskopische Kontaktwinkel von Bedeutung. Der mikroskopische Kontaktwinkel wird auf einer glatten, nicht porösen Oberfläche des gleichen Materials mit der Methode des „liegenden Tropfens“ gemessen (vgl. Kapitel 3.3.1.1). Für die Berechnung des kapillaren Durchfeuchtens werden die mit der Quecksilberporosimetrie bestimmten Porenweiten verwendet. Der durch die Krümmung der Oberfläche des liegenden Tropfens bewirkte Laplacedruck wird hier vernachlässigt. Für das System Speiseöl/Kunststoff wird ein Kontaktwinkel von  $(36 \pm 4)^\circ$  gemessen. Es werden für den Penetrationsvorgang folgende Werte berechnet, bzw. gemessen:

Tab. 4.4: Berechnete und gemessene Zeiten für das Eindringen von Speiseöltropfen in die poröse Kunststoffoberflächen und die gemessenen maximalen Basisradien der liegenden Tropfen

Material	Filtroplast 20 $\mu\text{m}$	Filtroplast 40 $\mu\text{m}$	Filtroplast 80 $\mu\text{m}$
gemessener maximaler Radius $R_{\text{max}} / \text{mm}$	$2.06 \pm 0.13$	$1.82 \pm 0.03$	$1.94 \pm 0.11$
gemessene Zeit zum Eindringen der gesamten Flüssigkeitsmasse in das Porensystem $t / \text{s}$	$1.95 \pm 0.35$	$1.36 \pm 0.80$	$0.74 \pm 0.13$
berechnete Zeit zum Eindringen der gesamten Flüssigkeitsmasse in das Porensystem $t / \text{s}$	2.05	0.94	0.81

Wie Tabelle 4.4 zu entnehmen ist, liegen die berechneten Eindringzeiten für sämtliche Porenweiten im Bereich der gemessenen Zeiten. Abb. 4.25 stellt die zeitliche Abnahme des sich auf der Kunststoffoberfläche befindenden Tropfenvolumens dar. Es stellte sich heraus, dass die berechnete Kinetik der Tropfenpenetration mit ausreichender Genauigkeit mit den Messwerten übereinstimmt. Anfänglich fällt die experimentell bestimmte Abnahme des sich außerhalb des Porensystemes befindenden Tropfenvolumens geringer aus als die Rechnung vorgibt. Dafür sind möglicherweise folgende Effekte verantwortlich: Zu Beginn der Penetration findet parallel zum kapillaren Ansteigen der Flüssigkeit das Spreiten des Tropfens auf der Feststoffoberfläche statt. Dabei bewegt sich die Flüssigkeit vom Tropfeninneren zur

Peripherie, was ggf. das Einströmen der flüssigen Phase in die Feststoffporen behindert. Zudem muss sich erst die maximale Kontaktfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff ausbilden. In den frühen Stadien dieses Vorganges ist damit die Zahl der Poren, mit welchen die Tropfenflüssigkeit in Kontakt kommt, begrenzt. Gegen Ende des Spreitens kehren sich die Verhältnisse um und die Rechnung liefert geringere Penetrationsraten als das Experiment. Hat die Penetration erst einmal richtig begonnen, so dringt die Flüssigkeit schneller als berechnet in die Feststoffmatrix ein. Dies kann mit der getroffenen Annahme senkrechter Poren erklärt werden. In der Realität liegen nicht nur senkrechte Poren, sondern Porenkanäle in sämtlichen Raumrichtungen vor. Die Flüssigkeit kann nicht nur genau senkrecht in die Feststoffmatrix einströmen, sondern es ist auch eine waagerechte Ausbreitung der flüssigen Komponente im porösen System möglich. Dadurch ergeben sich geringere Steighöhen  $h^*$  in den einzelnen Kapillaren. Bedingt durch die geringen Steighöhen in den Einzelkapillaren ergibt sich gemäß den Überlegungen von Washburn [97] eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit in den Poren. Der Prozess müsste demzufolge schneller ablaufen.

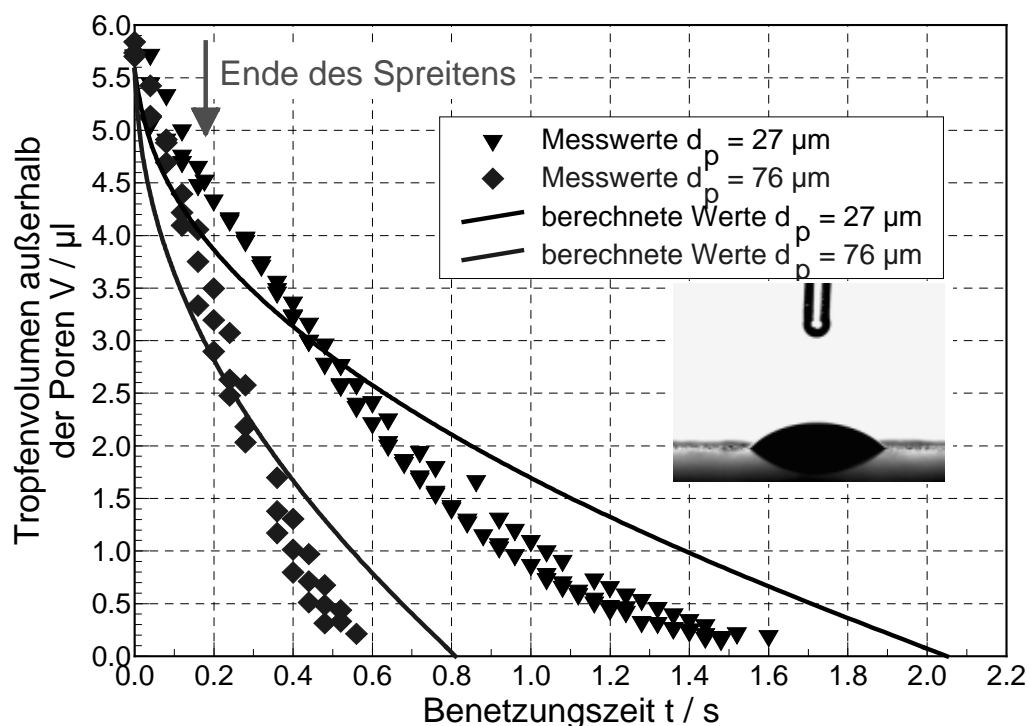


Abb. 4.25: Berechnete und gemessene Volumenabnahme beim Eindringen von Speiseöltröpfen in eine poröse Kunststoffschicht

Eine ähnliche Versuchsreihe wurde mit der Testflüssigkeit Benzylalkohol durchgeführt. Für das System Benzylalkohol/Kunststoff wurde ein Kontaktwinkel von  $(46 \pm 3)^\circ$  gemessen. Es ergaben sich für Benzylalkohol folgende berechnete und gemessene Eindringzeiten:

Tab. 4.5: Berechnete und gemessene Zeiten für das Eindringen von Benzylalkohol-tropfen in poröse Oberflächen und die gemessenen maximalen Basisradien der liegenden Tropfen

Sinterkunststoffe	Filtroplast 20 $\mu\text{m}$	Filtroplast 40 $\mu\text{m}$	Filtroplast 80 $\mu\text{m}$
gemessener maximaler Radius $R_{\text{max}} / \text{mm}$	$2.05 \pm 0.22$	$2.05 \pm 0.00$	$2.11 \pm 0.20$
gemessene Zeit zum Eindringen der gesamten Flüssigkeitsmasse in das Porensystem $t / \text{s}$	$0.27 \pm 0.11$	$0.15 \pm 0.12$	$0.12 \pm 0.00$
berechnete Zeit zum Eindringen der gesamten Flüssigkeitsmasse in das Porensystem $t / \text{s}$	0.26	0.09	0.10

Auch bei der schneller eindringenden Flüssigkeit Benzylalkohol wird eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Penetrationszeiten erhalten. Jedoch ergibt sich in Anbetracht der sehr kurzen Penetrationszeiten eine wesentlich größere Streubreite der Messwerte wie beim Speiseöl.

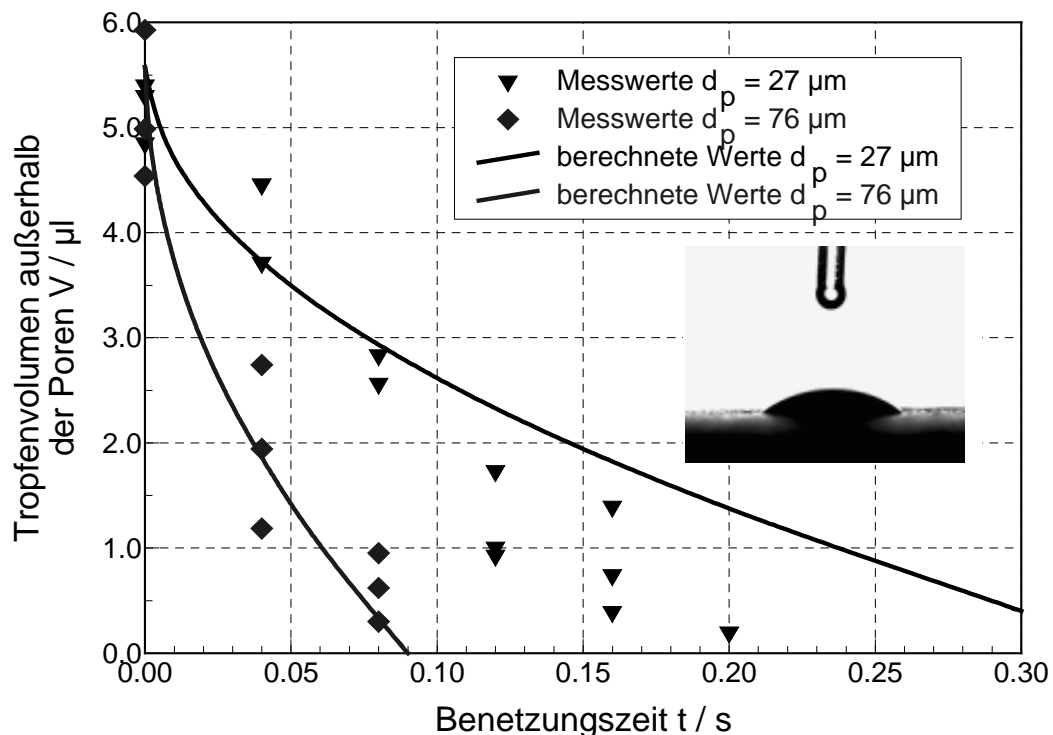


Abb. 4.26: Berechnete und gemessene Volumenabnahme beim Eindringen von Benzylalkoholtropfen in eine poröse Kunststoffschicht

Bei Kenntnis der entsprechenden stofflichen Eigenschaften kann somit die Zeit, welche ein Tropfen zur vollständigen Penetration in eine poröse Feststoffoberfläche benötigt, mit der Gleichung 35 abgeschätzt werden. Allerdings ist es schwierig, die von einem einzelnen Tropfen benetzte Partikeloberfläche zu ermitteln, da hier die Oberflächenrauigkeit einen bedeutenden Einfluss hat. Bei der Bestimmung der

benetzten Oberfläche ist man daher stets auf eine mehr oder minder genaue Schätzung angewiesen.

Im Anschluß an diese Untersuchung der Benetzungsvorgänge werden Ergebnisse von Versuchsreihen, in welchen unterschiedliche Pulver mit verschiedenen Flüssigkeiten versetzt wurden, vorgestellt. Es ist dabei beabsichtigt, die beobachteten Effekte sowie die verfahrenstechnischen Eigenschaften der hergestellten Produkte, soweit dies möglich ist, auf die Benetzungsfähigkeit und die Benetzungskinetik zurückzuführen.

## 4.2 Stoffliche Einflussfaktoren auf den Prozess

Für den durchzuführenden Prozess sind eine Reihe stofflicher Eigenschaften von Bedeutung. Es ist z.B. von Interesse, wie sich die Pulvereigenschaften Fließfähigkeit und Partikelgröße bei verschiedenen Pulverprodukten in Abhängigkeit von der zugesetzten Flüssigkeitsmenge ändern. Von großer Wichtigkeit sind die Partikeleigenschaften, welche über die Art der Flüssigkeitsbindung, die Kinetik der Tropfenpenetration und die maximal aufnehmbare Flüssigkeitsmenge entscheiden. Wie die in Kapitel 4.1 diskutierten Grundlagen der Benetzung vermuten lassen, spielt für poröse Partikeln die Art der Flüssigkeit vermutlich keine oder nur eine untergeordnete Rolle, sofern die Flüssigkeit in Form ausreichend kleiner Tropfen auf die Pulverpartikeln aufgebracht wird. In diesem Fall kann sämtliche Flüssigkeit der Tropfen in das Partikelinnere penetrieren und vermag somit die Pulvereigenschaften nicht zu beeinflussen. Sind die Pulverpartikeln nicht porös und findet eine Flüssigkeitsbindung über eine Agglomeration oder die Ausbildung von Oberflächenschichten statt, so kann erwartet werden, dass die Qualität der Endprodukte sehr wohl auch von den Eigenschaften der flüssigen Phase abhängt.

### 4.2.1 Fließfähigkeit und Partikelgröße bei variierenden Flüssigkeitsgehalten

Sicherlich sind die Eigenschaften der pulverförmigen Ausgangsstoffe von großer Bedeutung für den Prozess, bzw. die Qualität des Endproduktes. In Abhängigkeit von der zugesetzten Flüssigkeitsmenge und dem verwendeten Pulver ändern sich die pulvertypischen Eigenschaften, wie Rieselfähigkeit und Partikelgröße der eingesetzten Schüttgüter.

#### 4.2.1.1 Partikelgröße von mit unterschiedlichen Mengen an Flüssigkeit versetzten Pulvern

Wie mehrfach in der Literatur belegt [38, 75, 76], findet eine deutliche Änderung der Partikelgröße erst ab einem bestimmten, für jedes Pulver charakteristischen Flüssigkeitsgehalt statt. Unklar ist jedoch, wovon dieser Flüssigkeitsgehalt abhängt. Für das Anreichern von Pulvern mit flüssigen Komponenten ist es wichtig, die Flüssigkeitsmenge so zu bemessen, dass diese kritische Produktfeuchte im Mischaggregat nicht überschritten wird. Dementsprechend wurde mittels Luftstrahlsiebung untersucht, ab welchem Flüssigkeitsgehalt verstärkt größere Agglomerate im Produkt auftreten. Die Wahl eines Grenzkorndurchmessers von 1 mm erfolgt dabei in Übereinstimmung mit der industriellen Praxis. Für viele Prozesse, bei welchen Pulver mit Flüssigkeiten angereichert werden, sind erst Partikelgrößen von über 1 mm nicht mehr akzeptabel. Dahingehend wurden vier verschiedene Pulver mit variierenden Mengen an Speiseöl versetzt. Speiseöl wurde als flüssige Komponente ausgewählt, da es keines der Pulver löst, und in der Lebensmittelindustrie eine viel verwendete Ingredienz ist. Das Aufbringen der Flüssigkeit erfolgte im Pflugscharmischer über eine Zweistoffdüse der Bauart 0/61 Form 7-1, welche speziell für das Benetzen von Pulvern mit Flüssigkeiten konzipiert wurde [62]. Ein relativ niedriger Flüssigkeitsmassenstrom von 0.2 g/s wurde realisiert, um so eine lokale Überfeuchtung des Pulvers zu vermeiden

und eine gleichmäßige, homogene Beladung der Pulverpartikeln mit der Flüssigkeit zu gewährleisten. Der Feststoffmischer wurde mit einer Drehzahl von 290 Umdrehungen pro Minute betrieben, und es wurde für das Verdüsen des Öles ein Flüssigkeits/Luftverhältnis von  $3.5 \text{ m}^3 \text{ Luft/l Flüssigkeit}$  gewählt. Das Produkt wurde anschließend entnommen und mit einem Luftstrahlsieb bei einer Maschenweite von  $1 \text{ mm}$  abgesiebt. Der auf dem Sieb verbleibende Rückstand wird hier als Maß für die Agglomeration angesehen. Wird ab einem bestimmten Flüssigkeitsgehalt eine größere Rückstandsmenge erhalten, so ist definitionsgemäß bei diesem Flüssigkeitszusatz die kritische Produktfeuchte erreicht. Gleichzeitig kann die kritische Produktfeuchte gemäß der empirischen Gleichung 42 von Leuenberger [50] oder alternativ für poröse Partikeln unter Verwendung der Partikelporosität berechnet werden. Es wird dabei vorausgesetzt, dass das gesamte Hohlräumvolumen der Einzelpartikeln für die Flüssigkeit zugänglich ist und die Partikeln erst nach Sättigung des intrapartikulären Porensystemes zu agglomerieren beginnen. Da lediglich die Kieselsäureschüttung und das Gewürzpulver eine intrapartikuläre Porosität besitzen, beschränkt sich eine derartige Berechnung der maximal aufnehmbaren Flüssigkeitsmenge auch auf diese Pulverprodukte. Wird die Flüssigkeit über eine Agglomeration oder in Form eines dünnen Oberflächenfilmes gebunden, so ist eine solche einfache Abschätzung der kritischen Produktfeuchte nicht möglich. Abbildung 4.27 zeigt die Auftragung des Siebrückstandes über dem Sättigungsgrad der jeweiligen Pulverschüttung. Gleichzeitig sind die zu den berechneten Sättigungswerten korrespondierenden Flüssigkeitskonzentrationen der Pulver in die Abbildung eingetragen. Für die Berechnung der Sättigung wurde die im Zustand der Schüttdichte vorliegende Porosität verwendet.

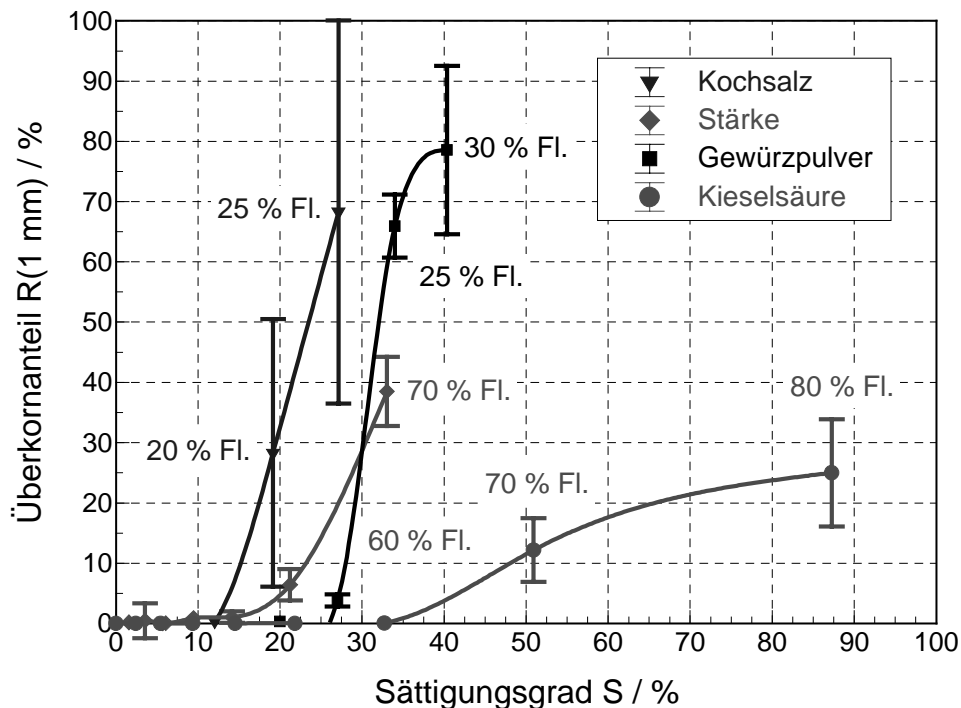


Abb. 4.27: Agglomeration verschiedener Pulver beim Zusatz von Speiseöl in Abhängigkeit von der Sättigung der Schüttung

Wie ersichtlich, setzt eine verstärkte Agglomeration der Pulver in Übereinstimmung mit Hoornaert et al. [38] erst ab einem kritischen Sättigungsgrad ein. Erklärt wird dieser Anstieg mit einer beginnenden Koaleszenz gebildeter Agglomerationskerne. Generell bestätigen die Resultate dieser Versuche die Ergebnisse von Kristensen und Schäfer [47], die zeigten, dass der Sättigungsgrad, ab welchem die Agglomeration eines Pulvers einsetzt, stark von den jeweiligen Pulvereigenschaften abhängt.

Für die Stärke und das Kochsalz liegt dieser kritische Sättigungsgrad im Bereich von 10 bis 15 %. Diese beiden Pulver weisen keine Partikelporosität auf. Beim Gewürzpulver, welches nur eine geringe Partikelporosität besitzt, liegt der kritische Sättigungsgrad dagegen bei 20-25 %. Die hochporöse Kieselsäure neigt demgegenüber erst bei höheren Sättigungsgraden von 30-50 % zu einer verstärkten Agglomeration, da sie eine nicht unerhebliche Menge an Flüssigkeit im Inneren der Partikeln zu binden vermag.

Offensichtlich liegen verschiedene Mechanismen der Flüssigkeitsbindung vor. Bei der Kieselsäure wird die Flüssigkeit fast ausschließlich in den intrapartikulären Porensystemen gespeichert. Im Fall der nicht porösen Stärke wird die zugesetzte Flüssigkeit durch Agglomeration gebunden. Beim Kochsalz hingegen wird die Flüssigkeit, in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Rye et al. [74], in den als Kapillaren wirkenden Rauigkeiten und Vertiefungen der Partikeloberfläche und als dünner Film auf der Feststoffoberfläche gespeichert.

Aus den Versuchen ergeben sich für die verschiedenen Pulver die in Tabelle 4.6 aufgelisteten und in Abb. 4.28 dargestellten kritischen Flüssigkeitsgehalte. Gleichzeitig wurde die theoretisch zur Agglomeration erforderliche Flüssigkeitsmenge unter Verwendung der Gleichung 42 berechnet. Im Gegensatz zu Leuenberger et al. [50] wird für die Berechnung nicht die über die Stampfdichte bestimmte, sondern die mittels Quecksilberporosimetrie gemessene Porosität verwendet. Für die Gleichgewichtsfeuchte wurde ein Wert von 0 angenommen, da es sich bei der Flüssigkeit um eine Ölkomponente und nicht um Wasser handelt. Für die Kieselsäure und das Gewürzpulver wurde zusätzlich die maximale Flüssigkeitsaufnahme mittels der intrapartikulären Porosität berechnet. Es bleibt festzustellen, dass die nach Leuenberger et al. [50] berechneten kritischen Flüssigkeitsgehalte mit den Messwerten eine gute Übereinstimmung zeigen. Gleichung 42 eignet sich damit offensichtlich für die Abschätzung der Flüssigkeitskapazität von Pulverprodukten. Für die porösen Kieselsäure- und Gewürzpartikel liefert eine Berechnung auf der Grundlage der Partikelporosität ein noch genaueres Ergebnis. Die gute Übereinstimmung der aus der Partikelporosität berechneten kritischen Produktfeuchte mit den experimentellen Ergebnissen lassen vermuten, dass das poröse Innere der Partikeln zu 100 % gesättigt wird. Dies stimmt mit den Ergebnissen des Kapitels 4.1.3 überein.

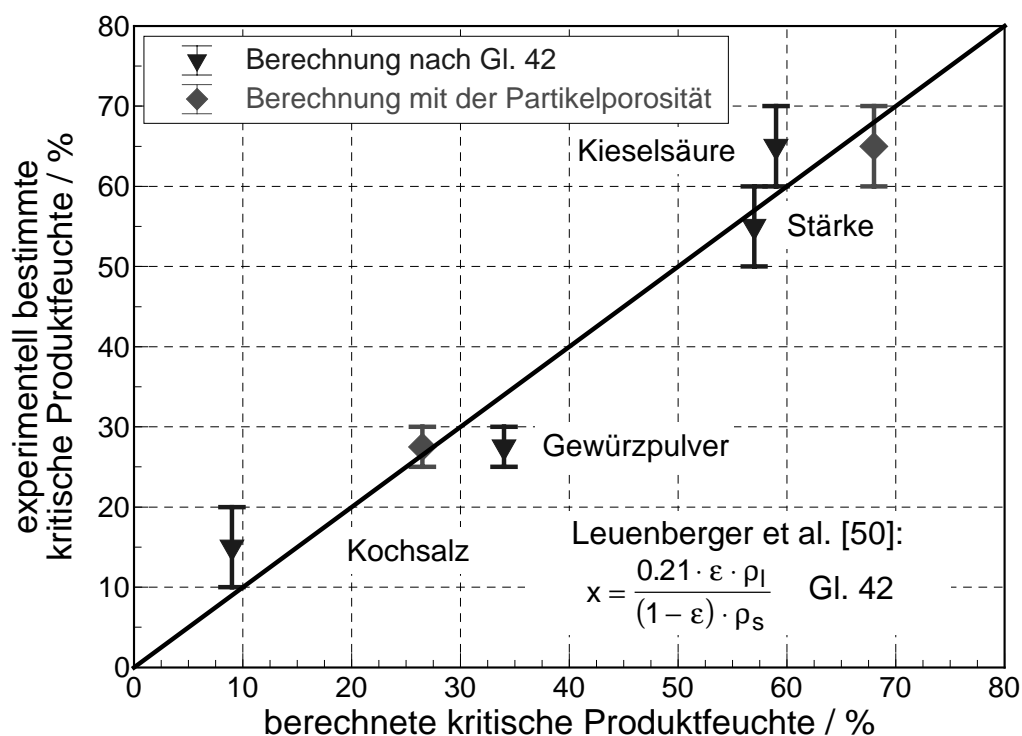


Abb. 4.28: Gegenüberstellung der berechneten und der gemessenen kritischen Produktfeuchten

Tabelle 4.6: Berechnete und gemessene kritische Flüssigkeitsgehalte, ab welchen eine Agglomeration auftritt

Pulverart	Kochsalz	Stärke	Gewürzpulver	Kieselsäure
gemessener kritischer Flüssigkeitsgehalt / %	10 - 15	50 - 60	25 - 30	60 - 70
Sättigungsgrad der Schüttung / %	12 - 19	14 - 21	27 - 34	33 - 51
Porosität lt. Quecksilberporosimetrie / -	0.50	0.91	0.74 (intrapart. 0.16; interpart. 0.58)	0.91 (intrapart. 0.53; interpart. 0.38)
Berechnung des kritischen Flüssigkeitsgehalts / %	9 (Gl. 42)	57 (Gl. 42)	34 (Gl. 42) 26 (aus der Partikelporosität berechnet)	59 (Gl. 42) 68 (aus der Partikelporosität berechnet)

Es ist zu überprüfen, ob auch schon unterhalb der kritischen Produktfeuchte eine partielle Agglomeration der Pulver auftritt. Möglicherweise bilden sich Agglomerate, welche kleiner als der entsprechende Trennkorn Durchmesser von 1 mm sind und die daher nicht bei der Luftstrahlsiebung erfasst werden. In diesem Zusammenhang wurden die Partikelgrößenverteilungen der befeuchteten Kieselsäure- und Stärkelpulver untersucht.

Eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen der Kieselsäure mittels Laserbeugung zeigt, dass sich die Partikelgröße der Kieselsäure bis zur kritischen Produktfeuchte nicht ändert. Werden die Ergebnisse der Kapitel 4.1.3 und 4.1.5 zugrundegelegt, so kann vermutet werden, dass bis zur Sättigung sämtliche, auf einzelne Kieselsäurepartikeln gelangende Flüssigkeit ins Innere adsorbiert wird. Der



bei den gegebenen geringen Porenradien sehr hohe Kapillardruck ist die treibende Kraft für den Flüssigkeitstransport in Richtung des Partikelinneren. Auf der Partikeloberfläche verbleiben lediglich geringe Flüssigkeitsreste in den Oberflächenrauigkeiten, und der sich in den Kapillaren einstellende Flüssigkeitsmeniskus ist gemäß Abbildung 2.4 konkav nach innen gewölbt. Daher trocknet die Feststoffoberfläche, wie in Abb. 4.24 gezeigt, fast vollständig aus. Somit steht bis zur Sättigung des intrapartikulären Porensystemes der Partikeln keine freie Flüssigkeit auf der Partikeloberfläche zur Ausbildung von Flüssigkeitsbrücken zur Verfügung. Erst wenn das poröse Innere der einzelnen Kieselsäurepartikel mit Flüssigkeit gesättigt ist, kann eine Agglomeration stattfinden.

Der von Schäfer [76] beobachtete lineare Zusammenhang zwischen der mittleren Partikelgröße und der Produktfeuchte kann nicht bestätigt werden. Offensichtlich gilt die von Schäfer aufgestellte Theorie nicht für poröse Partikel.

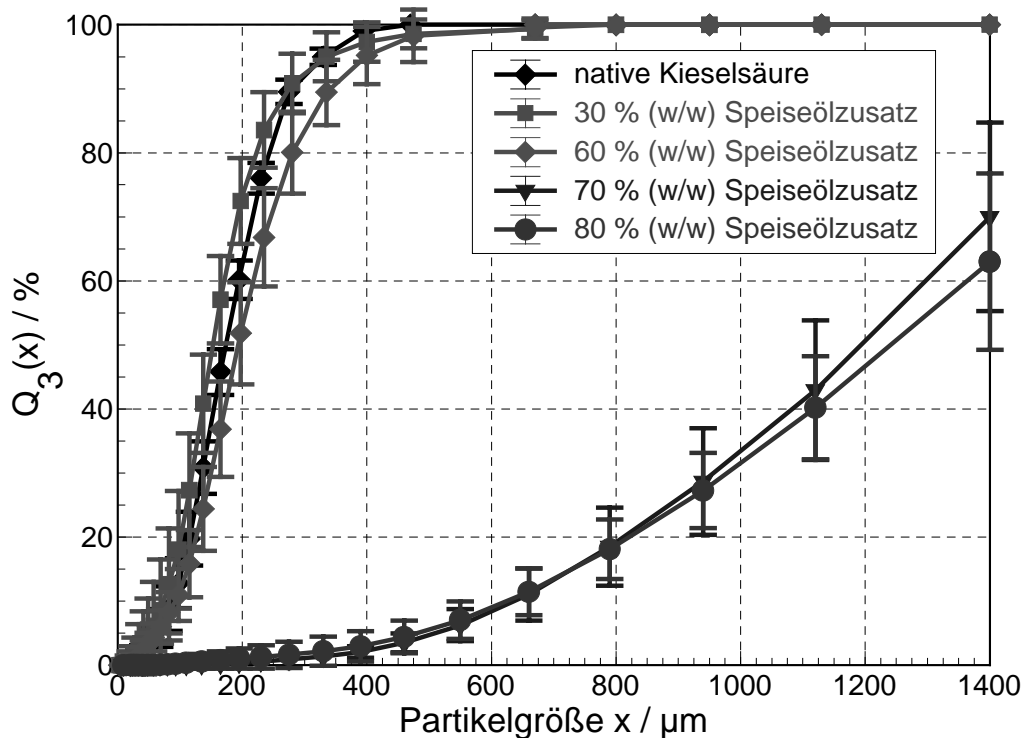


Abb. 4.29: Partikelgröße einer Kieselsäure mit unterschiedlichen Speiseölgehalten

Die Tatsache, dass unterhalb des kritischen Sättigungsgrades keine Agglomerationseffekte beobachtet werden, erstaunt zunächst. Sämtliche bisherigen Überlegungen gehen davon aus, dass die Tropfen gleichmäßig auf die Partikeln verteilt werden. In der Realität des Sprühprozesses verteilen sich die Flüssigkeitstropfen jedoch rein statistisch auf die bewegten Feststoffpartikeln. Daher wird es immer eine Reihe von Partikeln geben, welche von unterdurchschnittlich wenigen Tropfen getroffen werden, während einige Feststoffteilchen überfeuchtet werden. Dieser Vorgang müsste theoretisch zu einer teilweisen Agglomeration des Pulvers führen. Dies ist jedoch offensichtlich nicht der Fall. Ein möglicher Erklärungsansatz lautet, wie folgt: Bei der Kollision eines überfeuchteten Partikels, welches freie Flüssigkeit an der Oberfläche aufweist, mit einem nicht gesättigten Partikel kann es gemäß

Abbildung 2.21 zum Austrocknen der sich kurzzeitig ausbildenden Flüssigkeitsbrücke kommen. Dies ist in Anbetracht der geringen Durchmesser der intrapartikulären Poren sogar sehr wahrscheinlich, da in diesen engen Porenkanälen ein großer kapillarer Unterdruck herrscht. Dies führt möglicherweise zu einer Zerstörung der gebildeten Flüssigkeitsbrücke. Somit würde ein Austausch der Flüssigkeit zwischen einzelnen Partikeln stattfinden. Möglicherweise wurde deshalb unterhalb der kritischen Produktfeuchte keine Agglomeration der Partikeln beobachtet. Eine weitere Ursache mag der geringe Anteil an überfeuchteten Partikeln sein. Agglomeriert ausschließlich diese geringe Partikelanzahl, so ändert sich dadurch die Partikelgrößenverteilung kaum.

Bei der Stärke wird, wie bereits erwähnt die Flüssigkeit über eine Agglomeration gebunden. Dementsprechend ändert sich auch die Partikelgröße schon bei Zusatz geringer Flüssigkeitsmengen deutlich. Wie die Abb. 4.46 zeigt, bewirkt schon ein Zusatz von 30 % Speiseöl eine über 50 %ige Zunahme der mittleren Partikelgröße. Beim Stärkepulver ändert sich demnach auch schon bei unterkritischen Flüssigkeitsgehalten die Partikelgröße merklich.

Wie gezeigt, spielt die Partikelporosität für den betrachteten Prozess eine große Rolle. Schüttungen aus porösen Einzelpartikeln können größere Mengen an Flüssigkeit aufnehmen, ohne dass dabei zwingend eine Veränderung der Partikelgröße stattfinden muss. Dessen ungeachtet können auch agglomerierende Pulver wie die Stärke eine größere Menge an Flüssigkeit binden obgleich ihr eine ausgeprägte Partikelporosität fehlt. Voraussetzung ist dabei jedoch, dass die agglomerierenden Partikeln Hohlräume bilden, in welchen größere Flüssigkeitsmengen gespeichert werden können. Das Hohlraumvolumina dieser Agglomerate korreliert dabei vermutlich mit der Schütt- oder Stampfdichte der nativen Pulver, so dass es durchaus sinnvoll erscheint diese Dichten, wie von Leuenberger [50] vorgeschlagen, zur Berechnung der Flüssigkeitskapazität der Pulver zu verwenden. Die Stampf- und Schüttdichte hängt ihrerseits wiederum von der Partikelform, sowie einer Reihe weiterer Partikeleigenschaften ab.

Der für die Agglomeration kritische Flüssigkeitsgehalt kann dabei jedoch in Abhängigkeit von der Partikelgröße variieren. Neben der Partikelporosität und der Partikelform spielt nach Ennis [25] und Tardos [89] auch die Partikelmasse für die Agglomeration eine bedeutende Rolle. Wie die von diesen beiden Autoren definierte Stokes-Zahl (Gl. 38) impliziert, führen kleinere Partikeln infolge ihrer geringeren kinetischen Energie zu größeren Agglomeraten und damit zu einem größeren Anteil an Partikeln mit einem Durchmesser, welcher über 1 mm liegt. Um dies zu überprüfen, wurden drei der verwendeten Kochsalzfraktionen mit 15 % Speiseöl beaufschlagt. Die gröbste dieser Salzfraktionen (Salzfraktion 5) verfügte nach dem Einsprühen des Öles über einen wesentlich geringeren Siebrückstand ( $R(1\text{ mm}) = 0.3\%$ ) als die feinere Kochsalzfraktion 1, welche einen Rückstand von 39 % lieferte. Die mittlere Partikelmasse der Fraktion 5 ist um den Faktor 17 größer als die der Kochsalzfraktion 1. Folglich ergibt sich für die Koaleszenz auch eine um den Faktor 17 höhere Stokes-Zahl. In Abhängigkeit von der von Tardos et al. [89] für die

Agglomeratzerstörung definierten Stokes-Zahl resultiert daraus eine wesentlich größere mittlere Agglomeratgröße.

#### 4.2.1.2 Fließfähigkeit von mit unterschiedlichen Mengen an Flüssigkeit angereicherten Pulvern

Wie bereits dargelegt, spielt die Fließfähigkeit der mit Flüssigkeit versetzten Pulver für deren Weiterverarbeitung eine große Rolle. Die Effizienz von Abpack- und Dosierprozessen hängt in hohem Maße von der Rieselfähigkeit der Pulverschüttungen ab. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, welche Rieselfähigkeit verschiedene Pulver bei unterschiedlichen Flüssigkeitsgehalten aufweisen. Dahingehend wurden die Fließsorte der in Kapitel 4.2.1.1 aufgezählten Pulverprodukte bei einer Anscherbelastung von 2100 Pa mit dem Ringschergerät bestimmt.

Es zeigt sich, dass die Fließsorte sämtlicher Pulver mit Ausnahme der Kieselsäure infolge der Flüssigkeitszugabe nahezu parallel verschoben werden, d.h. bei einer gegebenen Normalspannung sind immer größer werdende Schubspannungen erforderlich, um das Produkt zum Fließen zu veranlassen. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen diverser Autoren überein [17, 67, 90, 91]. Die von Tenou und Vasseur [91] beschriebene mögliche Verbesserung der Fließfähigkeit verschiedener Pulverprodukte konnte nicht beobachtet werden. Der von einigen Autoren [17, 91] erwähnte, bei höheren Normalbelastungen auftretende „Schmiereffekt“ der Flüssigkeit konnte ebenfalls nicht bestätigt werden. Jedoch bestätigt sich die von Plinke et al. [67] gemachte Beobachtung, dass es Produkte gibt, deren Fließfähigkeit durch ein Absenken des Flüssigkeitsgehaltes nicht mehr weiter verbessert werden kann. Ein derartiges Verhalten zeigt die Kieselsäure bei Flüssigkeitsgehalten von bis zu 60 %. Die deutlichste Verschlechterung der Rieselfähigkeit war, mit Ausnahme der Kieselsäure, bei allen Pulvern schon nach Zusatz geringer Flüssigkeitsmengen zum trockenen Produkt zu beobachten. Es kann angenommen werden, dass sich ein dünner Flüssigkeitsfilm ausbildet, der zu einem verbesserten Haften der Partikeln führt. Dies wurde auch bei dem aus porösen Partikeln bestehenden Gewürzpulver festgestellt. Bei diesem Pulver wird die Feuchte demnach nicht wie bei der Kieselsäure zu 100 % ins Partikelinnere absorbiert. Dies hängt möglicherweise mit der geringeren und von Partikel zu Partikel stark variierenden Partikelporosität zusammen. Wohingegen die porösen Kieselsäurepartikeln bis zum Erreichen eines kritischen Flüssigkeitsgehaltes von 70 % keine Verschlechterung der Fließfähigkeit zeigen. Die Flüssigkeit wird offensichtlich weitgehend in das Partikelinnere adsorbiert und die Partikeloberfläche trocknet regelrecht aus.

Bei sämtlichen Pulvern ist nach Überschreiten der in Kapitel 4.2.1.1 bestimmten kritischen Produktfeuchte eine deutliche, sprunghafte Verschlechterung der Fließ-eigenschaften zu beobachten. Ab dieser Produktfeuchte liegt vermehrt freie Flüssigkeit auf der Partikeloberfläche vor. Diese kann zwischen den einzelnen Partikeln zur Ausbildung von Flüssigkeitsbrücken, welche die Fließfähigkeit nachteilig be-

einflussen, führen. Dieser Befund korreliert mit einer optisch zu beobachtenden, deutlichen Verschlechterung der Rieselfähigkeit der feuchten Pulver.

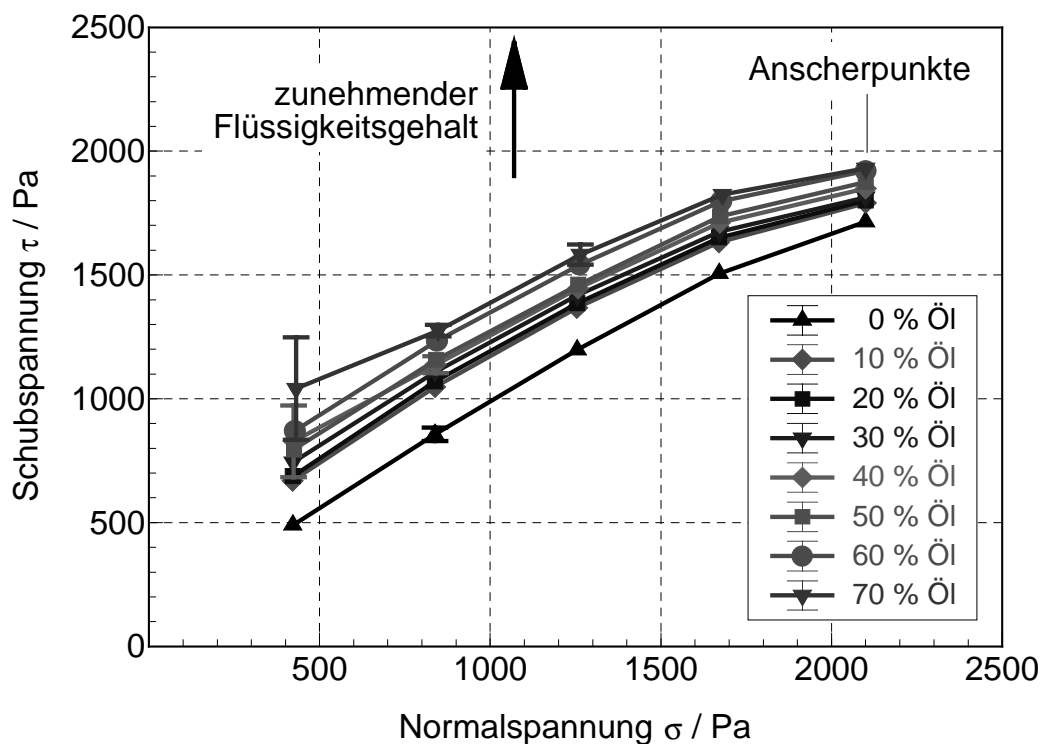


Abb. 4.30: Fließorte eines mit unterschiedlichen Mengen an Speiseöl versetzten Stärkepulvers

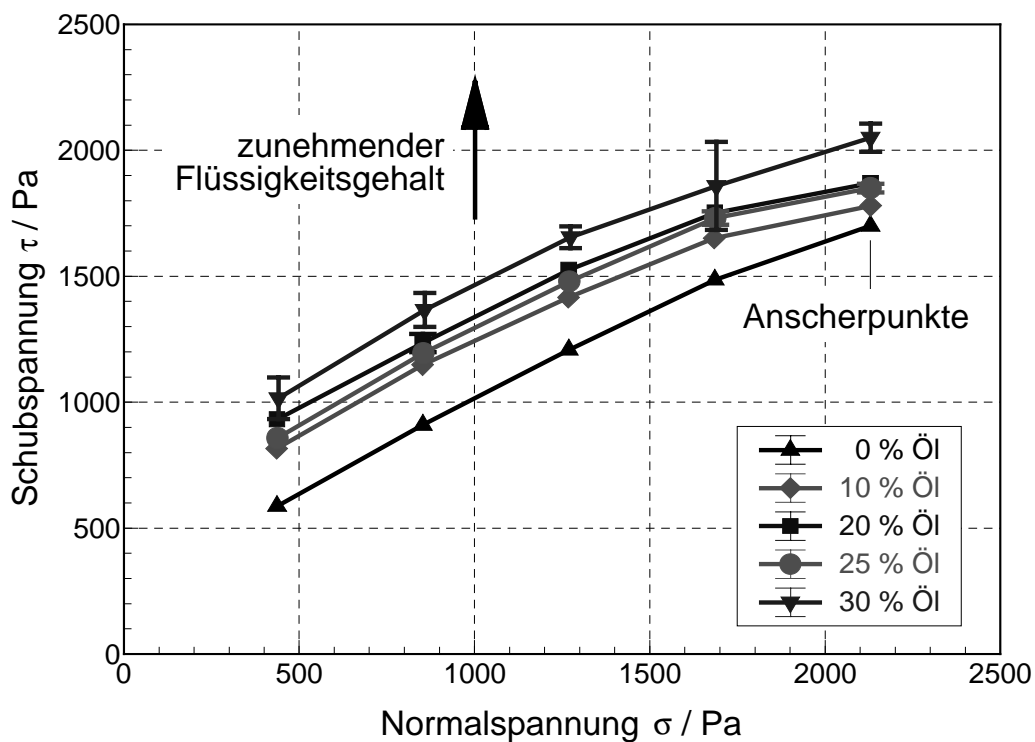


Abb. 4.31: Fließorte eines mit unterschiedlichen Mengen an Speiseöl versetzten Gewürzpulvers

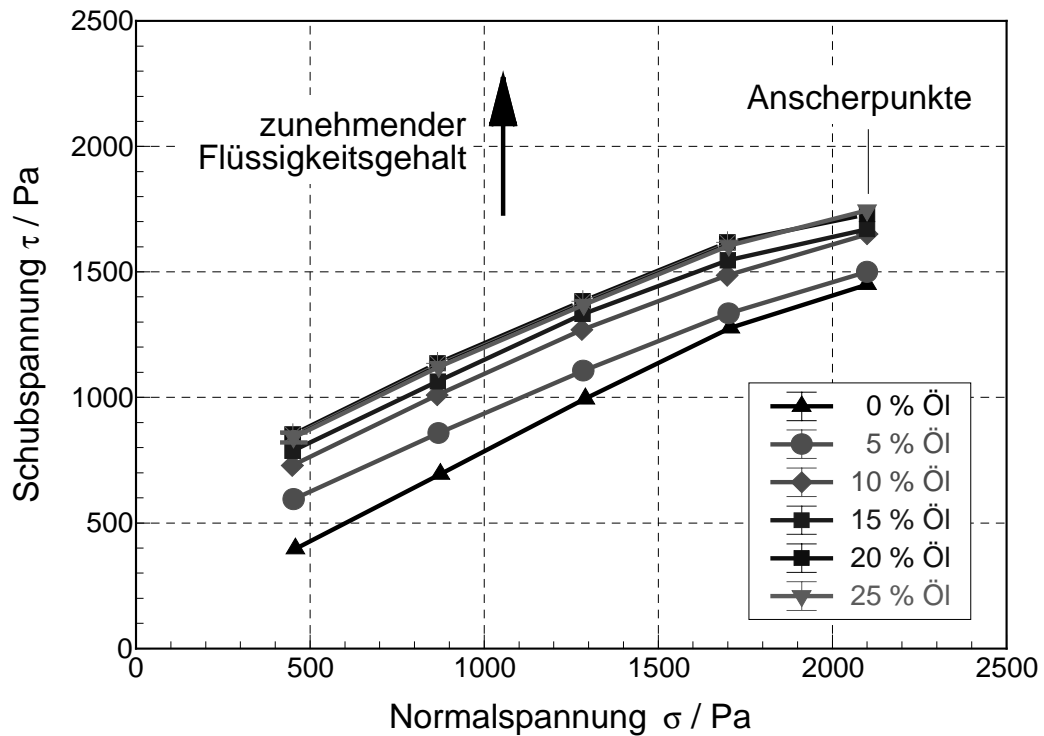


Abb. 4.32: Fließorte von mit unterschiedlichen Mengen an Speiseöl versetztem Kochsalz

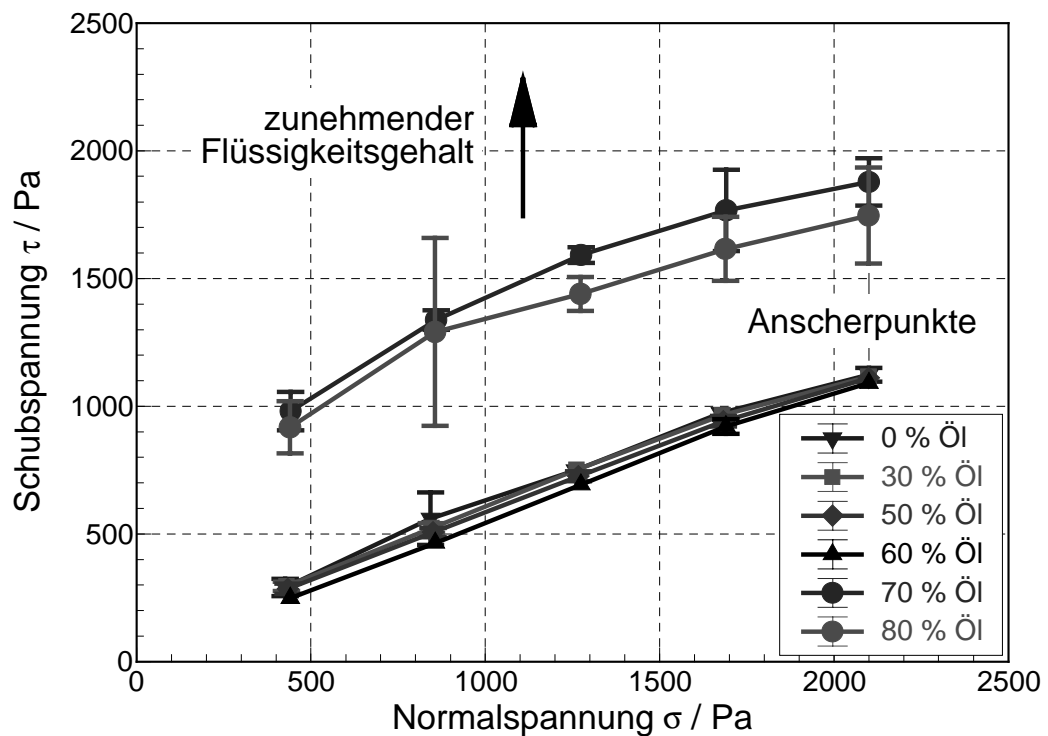


Abb. 4.33: Fließorte von mit unterschiedlichen Mengen an Speiseöl versetzter Kieselsäure

Der Fließfaktor sämtlicher Pulver, mit Ausnahme der Kieselsäure, nimmt mit steigendem Flüssigkeitsgehalt ab. Wird die kritische Produktfeuchte erreicht, so sinkt der Fließfaktor unter einen Wert von 2. Gemäß Jenicke [40] sind die Produkte damit als sehr kohäsiv einzustufen.

Neben dem Fließfaktor wurde die Kohäsion der Produkte in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsgehalt bestimmt. Ergänzend wurde für drei der Pulver eine Berechnung der Kohäsion in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsgehalt nach Plinke [67] durchgeführt. Wie die Abbildung 4.34 veranschaulicht, konnte für die Stärke und das Kochsalz mittels der von Plinke et al. [67] aufgestellten empirischen Gleichung 36 die Abhängigkeit der Kohäsion von der Produktfeuchte näherungsweise beschrieben werden. Für das Gewürzpulver ergibt sich eine wesentlich schlechtere Anpassung der berechneten Verläufe an die Messwerte. Hier ist auch schon beim nativen Gewürzpulver eine nicht zu vernachlässigende Kohäsion gegeben. Dabei ist zu beachten, dass das Gewürzpulver schon im nativen Zustand einen gewissen Ölgehalt besitzt. Hinzu kommt die Oberflächenrauigkeit der Gewürzpartikeln, welche zu einer formschlüssigen Verbindung einzelner Partikeln führen kann. Daher ist eine Kohäsion auch beim nativen Pulver zu erwarten gewesen. Eine schon im nativen Zustand auftretende Kohäsion ist in Gleichung 36 nicht vorgesehen. In Verbindung mit der Gleichung 36 wurden geeignete pulverspezifische Konstanten  $K$  für die Anpassung der Berechnung an die Messwerte verwendet. Diese Konstanten variieren relativ stark. Für die Kieselsäure gilt der von Plinke vorgegebene Zusammenhang nicht. Daher kann vermutet werden, dass die von Plinke mit dem Anspruch der Allgemeingültigkeit angegebene empirische Gleichung 36 nur für nicht poröse und im nativen Zustand nicht kohäsive Pulverpartikeln gilt.

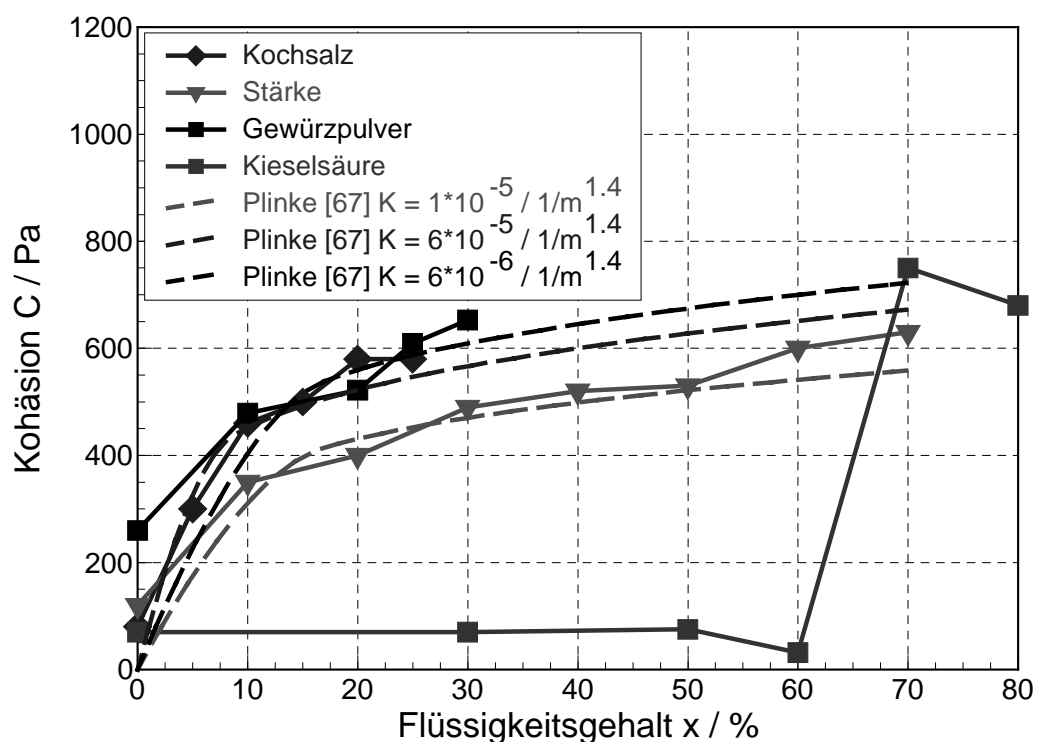


Abb. 4.34: Kohäsion der mit Öl versetzten Pulverprodukte

Die Abbildungen 4.35 bis 4.42 zeigen die elektronenmikroskopische Aufnahmen der unterschiedlichen, mit verschiedenen Flüssigkeitsanteilen versetzten Pulver. Gegen-

übergestellt sind jeweils die Aufnahmen einer unter-, bzw. übersättigten Pulvercharge.

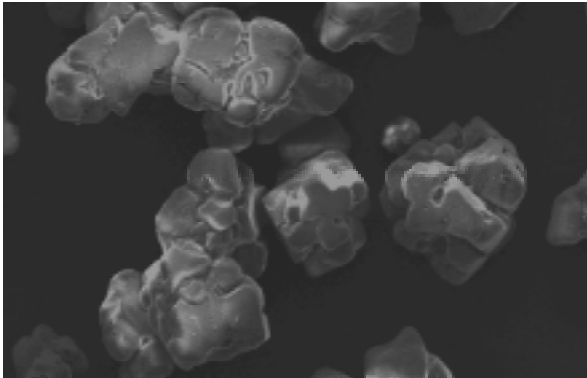


Abb. 4.35: Kochsalz mit 5 % Speiseöl

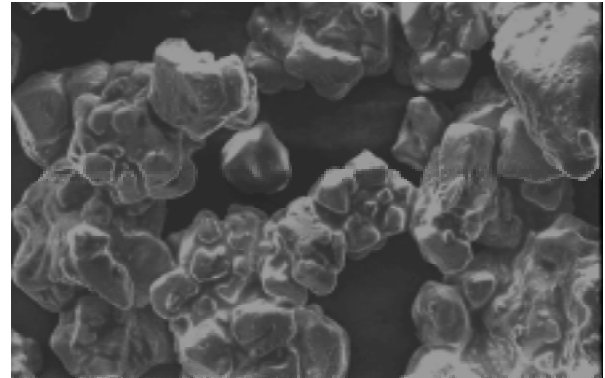


Abb. 4.36: Kochsalz mit 15 % Speiseöl

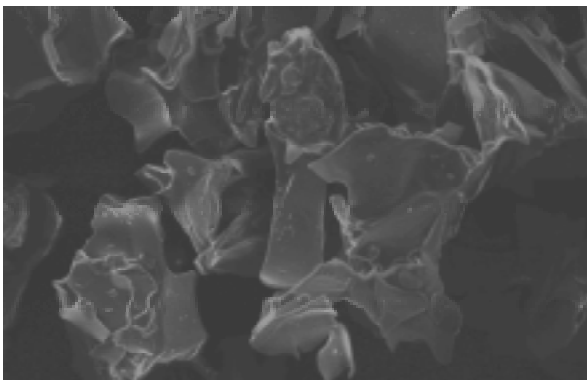


Abb. 4.37: Stärke mit 40 % Speiseöl

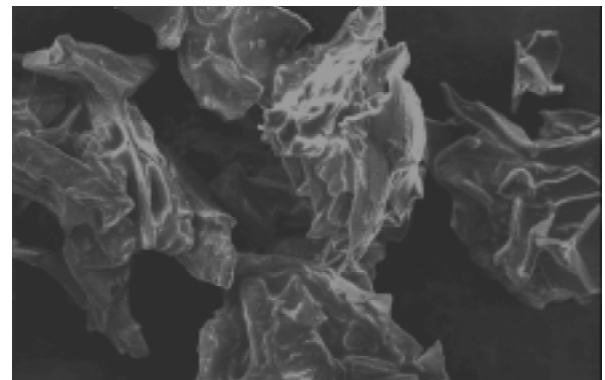


Abb. 4.38: Stärke mit 60 % Speiseöl

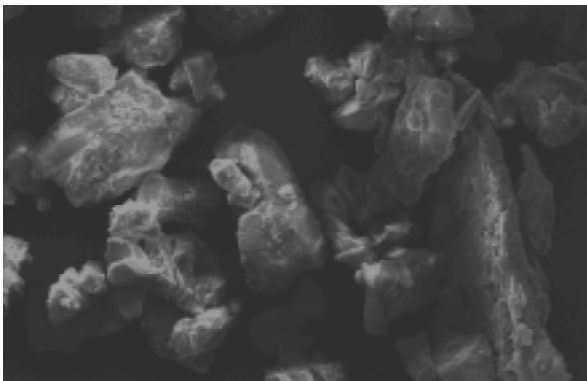


Abb. 4.39: Gewürzpulver mit 10 % Speiseöl

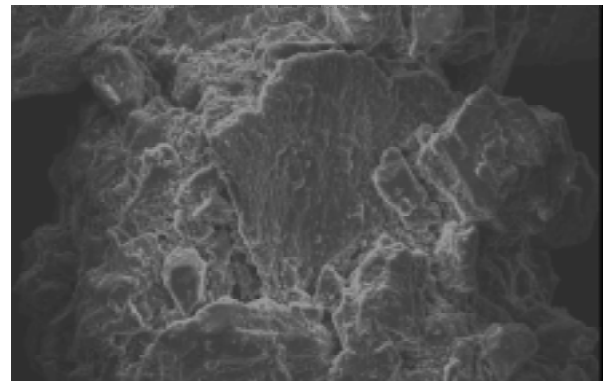


Abb. 4.40: Gewürzpulver mit 30 % Speiseöl

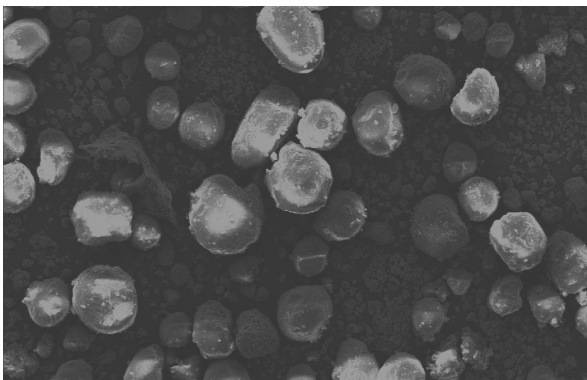


Abb. 4.41: Kieselsäure mit 60 % Speiseöl

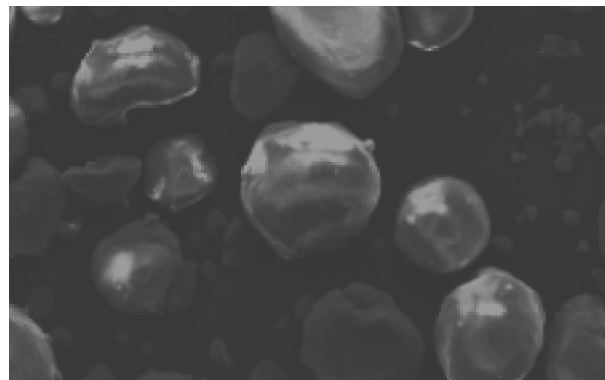


Abb. 4.42: Kieselsäure mit 70 % Speiseöl

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Pulverprodukte nach Überschreiten der kritischen Flüssigkeitskonzentration verstärkt zu agglomerieren beginnen bzw. eine feuchte Partikeloberfläche aufweisen. Teilweise ist, wie im Fall des Kochsalzes und der Kieselsäure, die Ausbildung eines dickeren Flüssigkeitsfilmes auf der Feststoffoberfläche zu beobachten. Weiterhin wird die Struktur der gebildeten Stärkeagglomerate deutlich. Die Partikel lagern sich zu größeren Aggregaten zusammen. In den Hohlräumen dieser Agglomerate können größere Flüssigkeitsmengen unter Minimierung der freien Flüssigkeitsoberfläche eingeschlossen werden, so dass selbst bei einem Flüssigkeitsgehalt von 60 % diese Stärkeagglomerate vereinzelt vorliegen. Die Kieselsäure behält demgegenüber bis zum Überschreiten der kritischen Produktfeuchte ihre originäre Partikelstruktur und -größe bei. Die Flüssigkeit wird in diesem Fall in den intrapartikulären Porensystemen gespeichert.

#### **4.2.2 Einfluss der Flüssigkeitseigenschaften auf die Partikelgröße und die Fließfähigkeit der Produkte**

Fraglich ist, welchen Einfluss die Eigenschaften der Flüssigkeit auf die Partikelgröße und die Fließfähigkeit der Endprodukte besitzen. Dabei muss zwischen der aus porösen Einzelpartikeln bestehenden Kieselsäure und den nicht porösen Kochsalz- und Stärkepulvern unterschieden werden.

Bei der Kieselsäure kann die Flüssigkeit, wie gezeigt, in das Innere der Partikeln penetrieren. Daher müssten bei diesem Pulverprodukt die Viskosität, der Kontaktwinkel und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bei vollständiger Penetration der Tropfen keinen Einfluss auf die Pulvereigenschaften Fließfähigkeit und die Partikelgröße besitzen. Es ist zu erwarten, dass das feuchte Pulver bei Unterschreiten der kritischen Produktfeuchte und gleichmäßiger Beaufschlagung mit Flüssigkeit ähnliche Eigenschaften wie die native Kieselsäure aufweist. Als Ursache für eventuell beobachtete Agglomerationseffekte kommt die vergleichsweise langsame Penetration viskoser Flüssigkeiten in das Partikelinnere in Frage. In Abhängigkeit von der Viskosität kann der Penetrationsprozess u.U. sehr lange dauern und somit eine Agglomeration ermöglichen. Eine zu langsame Tropfenpenetration kann durch das Erzeugen kleiner Tropfen vermieden werden. Abgesehen vom geringen Tropfenvolumen, welches zu einer geringen Penetrationszeit führt, beschleunigt der zunehmende Laplacedruck dieser Tropfen den Penetrationsvorgang.

Da die Tropfenpenetration möglicherweise einen Einfluss auf die Produktqualität hat, wurden die Penetrationszeiten verschiedener Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Tropfengröße berechnet. Abbildung 4.43 zeigt die für die Penetration in einzelne Kieselsäurepartikeln erforderliche Zeit. Für die hydrophobierte Kieselsäure ergibt sich ein kritischer Tropfendurchmesser von 46  $\mu\text{m}$ . Größere Tropfen vermögen nicht in die porösen Partikeln dieses Pulvers zu penetrieren.

Eine Berechnung der Penetrationszeiten erfordert die Kenntnis des Durchmessers der auf der Partikeloberfläche aufliegenden Tropfen  $r_t$ . Wie bereits erwähnt, ist man diesbezüglich auf eine Schätzung angewiesen. Eine ausreichend genaue Be-



rechnung dieses Wertes aus dem Kontaktwinkel und dem Tropfenvolumen ist aufgrund der Rauigkeit und der Porosität der Partikeloberfläche nicht möglich. Für die Berechnung gemäß der Gleichung 35 wurden daher folgende Annahmen gemacht: Zum einen sei der Durchmesser der liegenden Tropfen, gemäß den Ergebnissen des Kapitels 4.1.4, bei benetzenden Systemen ungefähr doppelt so groß wie der Durchmesser des schwebenden Flüssigkeitstropfens. Dieses Verhältnis entspricht in etwa den experimentellen Ergebnissen des Kapitels 4.1.5. Für das Durchfeuchten der hydrophobierten Kieselsäure mit Wasser wird angenommen, dass der Durchmesser des liegenden Tropfens in etwa halb so groß wie der Durchmesser des auf der Partikeloberfläche anhaftenden Flüssigkeitstropfens ist. Wie der Abb. 4.43 zu entnehmen ist, liefert die Berechnung für das relativ viskose Speiseöl und das geschmolzene Rinderfett eine Penetrationszeit, welche in Abhängigkeit von der Tropfengröße durchaus im Bereich von Sekunden oder gar Minuten liegen kann.

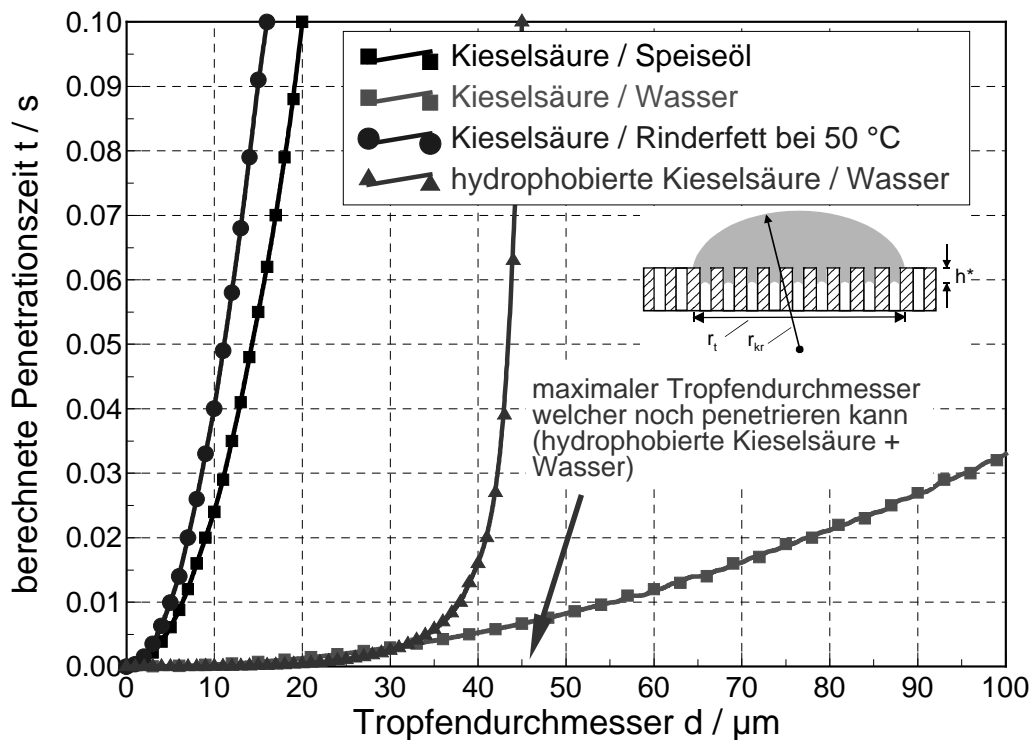


Abb. 4.43: Für die Penetration von Tropfen verschiedener Flüssigkeiten in einzelne Kieselsäurepartikeln berechnete Zeiten

Für das Benetzen der Kieselsäurepartikeln mit der 0.5 %igen Xanthanlösung errechnen sich geringere Penetrationszeiten als für reines Wasser. Dies zeigt auch schon die Grenzen einer regressiven Anpassung der Viskosität auf. Die Abhängigkeit der Viskosität vom Schergefälle wurde für einen Schergefällebereich von 0-500  $1/\text{s}$  vorgenommen. Da in diesem Fall, bedingt durch die geringen Porenradien, wesentlich höhere Scherraten vorliegen, besitzt offensichtlich die für die Berechnung der Zähigkeit regressiv ermittelte Gleichung in Abb. 4.16 keine Gültigkeit. Demgegenüber stößt die Bestimmung der Abhängigkeit der Viskosität vom Schergefälle bei hohen Scherraten an messtechnische Grenzen, da sich hier die Viskosität nur geringfügig ändert.

Abb. 4.43 veranschaulicht, dass bei Tropfendurchmessern, welche unter  $20\ \mu\text{m}$  liegen, sich Penetrationszeiten von unter  $0.1\ \text{s}$  berechnen. Werden also ausreichend kleine Flüssigkeitstropfen erzeugt, so können auch viskosere Flüssigkeiten wie die verwendeten Fette und Öle in relativ kurzer Zeit in das Partikelinnere penetrieren. Wird die Flüssigkeit in Form von großen Tropfen zugesetzt, so ergeben sich u.U. sehr lange Penetrationszeiten, welche eine Agglomeration des Pulvers erleichtern. Zusätzlich benötigt das in Abbildung 2.21 dargestellte Austrocknen von gebildeten Flüssigkeitsbrücken infolge einer verlangsamten Penetration der Flüssigkeit eine erheblich längere Zeit. Bei viskoseren Flüssigkeiten müsste demnach ein deutlicher Einfluss der Tropfengröße auf die Partikelgrößenverteilung zu beobachten sein.

Bei der nicht benetzenden Kieselsäure (Sipernat D 17,  $\Theta$  mit Wasser  $120^\circ$ ) können theoretisch Wassertropfen, welche größer als  $46\ \mu\text{m}$  sind, nicht in die Poren der Partikeln eindringen. Somit verbleibt die Flüssigkeit auf der Partikeloberfläche in Form von großen, sphärischen Tropfen haften. Bei derartigen Systemen ist daher mit Kollisionen einzelner, zwischen den Feststoffpartikeln liegender Tropfen zu rechnen. Es bilden sich zunehmend größere Flüssigkeitstropfen, und im Extremfall entmischt sich das Flüssigkeits/Feststoffsystem wieder vollständig. Wird die Flüssigkeit fein genug zerstäubt, so können möglicherweise, wie in Kapitel 4.1 gezeigt, auch Pulverpartikeln mit nicht benetzenden Flüssigkeiten durchfeuchtet werden. D.h., unabhängig von den Benetzungseigenschaften und der Viskosität der flüssigen Phase, kann nahezu jede Flüssigkeit jedes Pulver benetzen, bzw. einzelne Pulverpartikeln durchfeuchten, sofern eine ausreichend feine Zerstäubung erfolgt. Zu beachten ist, dass bei Kontaktwinkeln von über  $90^\circ$  stets ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen außerhalb der Kapillaren verbleibt. Tritt dieser Flüssigkeitsrest mit größeren Flüssigkeitsvolumina, welche sich außerhalb der Partikeln befinden, in Kontakt, so kann die stattfindende Koaleszenz zu einem abermaligen Rückzug der Flüssigkeit aus dem Partikelinneren führen.

Im Gegensatz zur Kieselsäure müssten die Flüssigkeitseigenschaften im Fall der nicht porösen Stärkepartikeln sehr wohl einen Einfluss auf die Beschaffenheit des Endproduktes aufweisen. Eine Tropfenpenetration in einzelne Partikeln spielt bei diesem Produkt aufgrund einer fehlenden Partikelporosität keine Rolle. Möglicherweise ist hier der Penetrationsvorgang in die interpartikulären Poren der Agglomerate von Bedeutung. Die Größe und Stabilität der gebildeten Agglomerate hängt sowohl von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit [73], als auch von der Viskosität der flüssigen Phase [25, 26, 89] ab. Die Eigenschaften der Flüssigkeit bestimmen in diesem Fall die Stabilität der sich schon bei geringen Flüssigkeitsmengen ausbildenden Flüssigkeitsbrücken und damit auch die Fließfähigkeit und Partikelgröße der Produkte.

Um diese Überlegungen zu überprüfen, wurden Kieselsäure und Stärke, wie in Kapitel 4.2.1.1 beschrieben, über eine Zweistoffdüse Modell 0/61 mit verschiedenen benetzenden und zum Teil erstarrenden Flüssigkeiten (jeweils 30 %) versetzt und die Fließfähigkeit und die Partikelgröße der Endprodukte untersucht. Das Rinderfett

wurde dabei bei einer Temperatur von 150 °C eingedüst, um so ein Erstarren der Fettkomponente zu vermeiden.

Die Abb. 4.44 und 4.45 zeigen die Partikelgrößenverteilungen und die Fließsorte der mit verschiedenen Flüssigkeiten angereicherten Kieselsäurepulver.

Es ist ersichtlich, dass die Partikelgrößenverteilung der befeuchteten Kieselsäurepulver sich, wie erwartet, so gut wie nicht von der Verteilung des nativen Pulvers unterscheiden. Lediglich die Partikelgröße der mit Rinderfett und der 0.5 %igen Xanthanlösung versetzten Kieselsäureprodukte weichen von der Verteilung des nativen Pulvers ab. Jedoch sind diese Unterschiede als sehr gering einzustufen. Damit bestätigt sich die Vermutung, dass bei porösen Pulverpartikeln die Flüssigkeitseigenschaften bei feiner Zerstäubung und gleichmäßiger Verteilung der Flüssigkeit in der Schüttung keinen merklichen Einfluss auf die Partikelgröße des Endproduktes haben. Gleiches gilt, wie Abb. 4.45 zeigt, auch für die Fließfähigkeit der Pulver. Da die zugesetzte Flüssigkeitsmenge sich größtenteils im Inneren der Partikeln befindet, vermag sie die Fließfähigkeit der Pulver nicht nachteilig zu beeinflussen. Auf der Feststoffoberfläche bleiben allenfalls in den vorhandenen Rauigkeiten Flüssigkeitsreste zurück. Die Flüssigkeitsmenisken wölben sich, wie in Abb. 2.4 dargestellt, in den Partikelporen konkav nach innen, so dass so gut wie keine Flüssigkeitsreste außerhalb der Poren verbleiben, und eine weitgehend trockene Partikeloberfläche vorliegt.

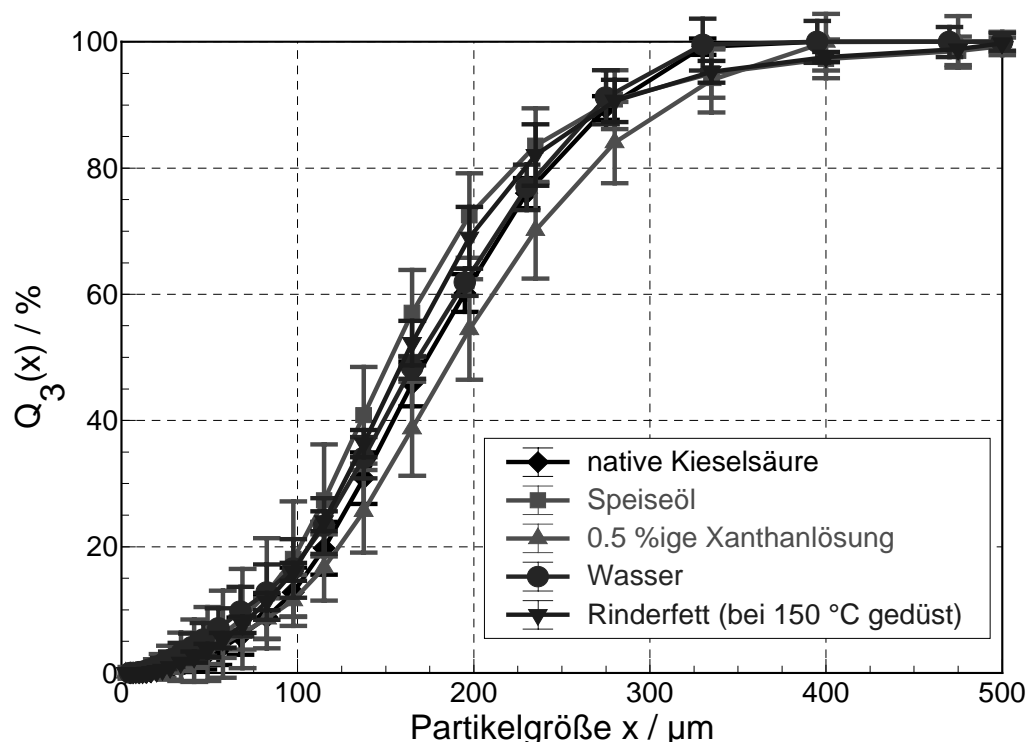


Abb. 4.44: Partikelgrößenverteilung eines mit verschiedenen Flüssigkeiten angereicherten Kieselsäurepulvers (Flüssigkeitsgehalt jeweils 30 %)

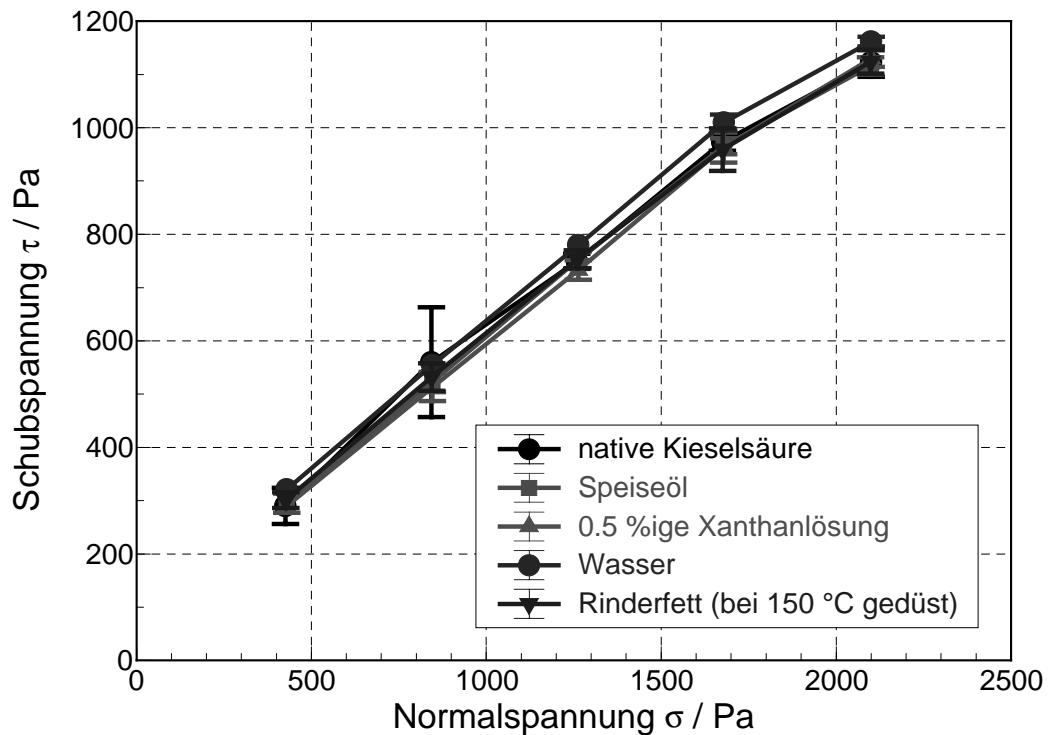


Abb. 4.45: Fließorte eines mit verschiedenen Flüssigkeiten angereicherten Kieselsäurepulvers (Flüssigkeitsgehalt jeweils 30 %)

Anders stellen sich die Verhältnisse beim Zusatz von verschiedenen Flüssigkeiten zu nichtporösen Pulverpartikeln dar. Werden beispielsweise Speiseöle oder erstarrendes Rinderfett einem Stärkepulver zugesetzt, so ändern sich die Partikelgrößenverteilung, sowie die Fließfähigkeit des Pulvers in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Flüssigkeit (Abb. 4.46 und 4.47). Die beiden genannten Flüssigkeiten wurden ausgewählt, da sie die Stärke im Gegensatz zu Wasser und Glycerin nicht lösen. Bei Zugabe von 30 % Speiseöl über eine Zweistoffdüse nimmt die mittlere Partikelgröße der Stärke deutlich zu. Gleiches gilt für das erstarrende Rinderfett bei welchem die stattfindende Agglomeration noch ausgeprägter ist. Vermutlich haften die Partikeln beim Kontakt von mit Rinderfett benetzten Stellen stärker aneinander, wie dies bei Zusatz des Speiseöles der Fall ist. Hierfür sind möglicherweise die beim erstarrten Rinderfett größeren viskosen Kräfte zwischen den einzelnen Feststoffpartikeln verantwortlich. Augenscheinlich hat die Art der zugegebenen Flüssigkeit bei der Stärke einen großen Einfluss auf die Partikelgröße des Pulvers.

Die Auswertung entsprechender Scherversuche zeigt, dass sich die Fließfähigkeit der Stärke infolge des Flüssigkeitszusatzes erheblich verschlechtert. Ein signifikanter Einfluss der Art der verwendeten Flüssigkeit ist dabei erst im Bereich höherer Normalspannungen festzustellen. Bei höheren Normalbelastungen ist das mit Speiseöl versetzte Stärkepulver besser fließfähig als das mit Rinderfett angereicherte Pulver. Dies gilt auch für den Anscherpunkt, d.h., für diejenige Normalbelastung, ab welcher das Pulver zu fließen beginnt. Damit beeinflussen die Flüssigkeitseigenschaften auch die Fließfähigkeit des feuchten Pulvers.

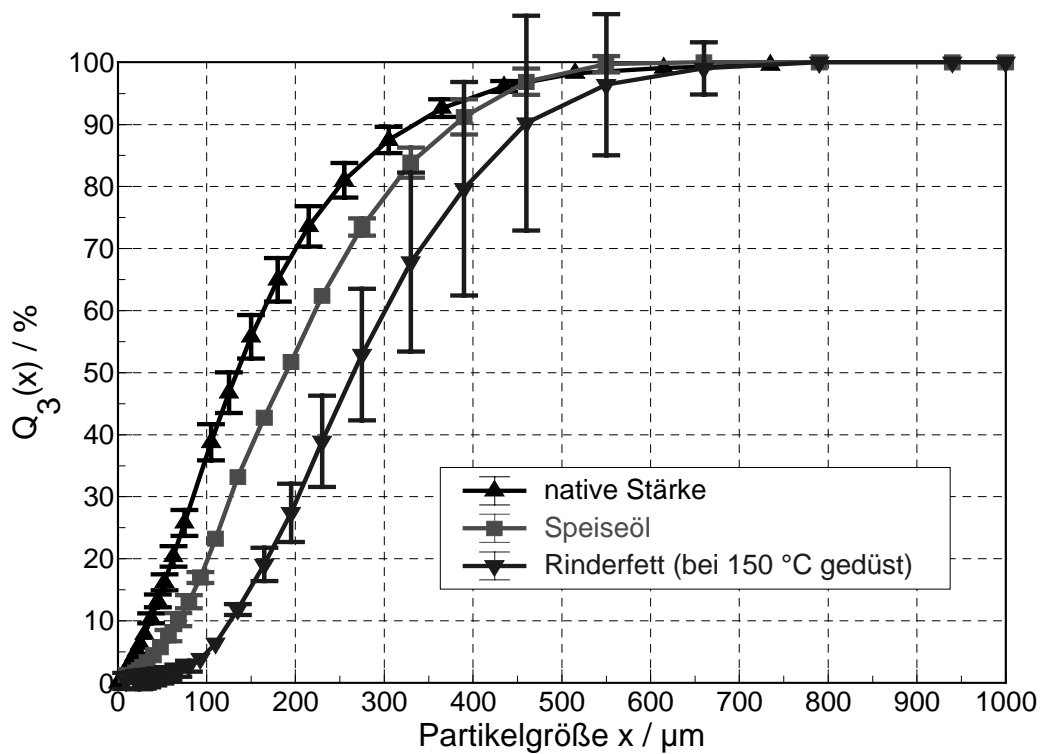


Abb. 4.46: Partikelgrößenverteilung eines mit verschiedenen Flüssigkeiten angereicherten Stärkepulvers (Flüssigkeitsgehalt jeweils 30 %)

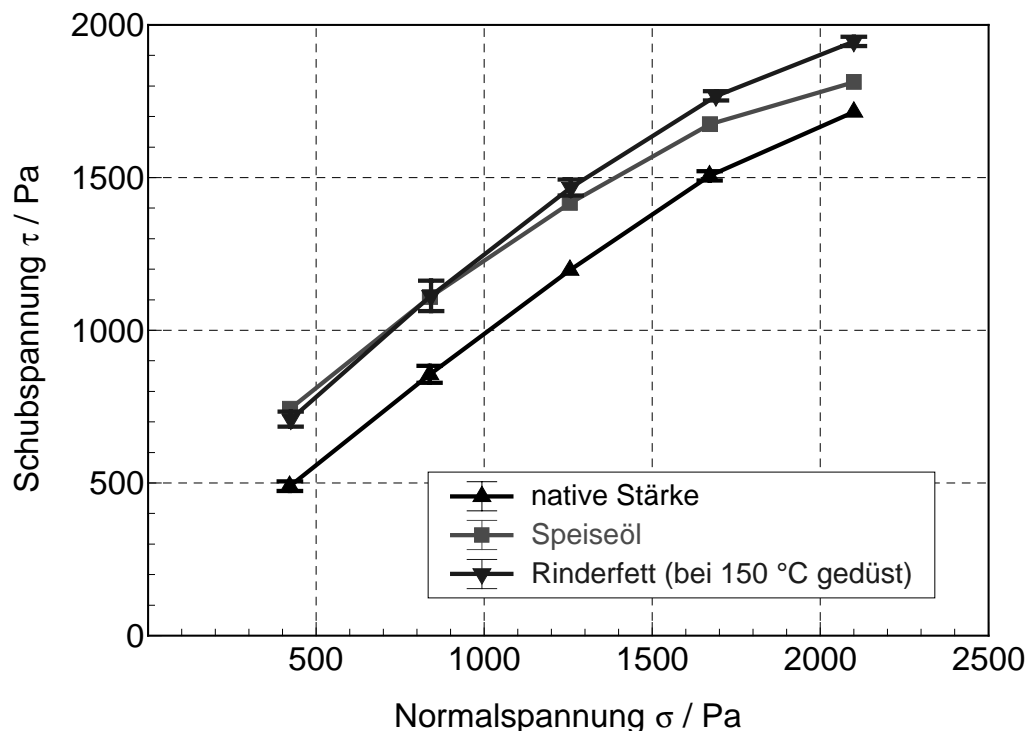


Abb. 4.47: Fließorte eines mit zwei unterschiedlichen Flüssigkeiten angereicherten Stärkepulvers (Flüssigkeitsgehalt jeweils 30 %)

Für die Qualität einiger Produkte spielen die Benetzungseigenschaften der Flüssigkeit und die Art, wie sie aufgebracht wird, eine elementare Rolle. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn die Flüssigkeit nicht benetzend ( $\Theta > 90^\circ$ ) ist. In Kapitel 4.1 wurde gezeigt, dass auch nicht benetzende Flüssigkeiten in einzelne Poren einzudringen

vermögen, sofern sie nur in Form ausreichend kleiner Tropfen auf die Pulverpartikeln auftreffen. Um dies zu überprüfen wurde ein hydrophobiertes und agglomeriertes Kieselsäurepulver (Sipernat D 17) mit einer blau angefärbten Wasserlösung besprüht. Die hydrophobierte agglomerierte Kieselsäure besitzt, gemäß der Quecksilberporosimetrie, Partikelporen mit einem mittleren Porendurchmesser von  $23\ \mu\text{m}$ . Als Düse wurde eine Zweistoffdüse Modell 970 verwendet. Der Flüssigkeitsdurchsatz betrug  $0.4\ \text{g/s}$  und ein Luft/Flüssigkeitsverhältnis von  $3.5\ \text{m}^3/\text{l}$  wurde realisiert. Mit einem Dual Phasen Doppler Anemometer der Firma *Dantec / Erlangen* wurde die Tropfengrößenverteilung bestimmt (vgl. Abb. 4.48). Wie aus Abbildung 4.48 ersichtlich ist, liegt bei den gewählten Zerstäubungsbedingungen 90 % des gesamten Flüssigkeitsvolumens in Form von Tropfen, welche einen Durchmesser von unter  $20\ \mu\text{m}$  aufweisen (vgl. Abb. 4.48) vor. Im Vergleich dazu wurde der hydrophobierten Kieselsäure die gleiche Menge an Wasser (30 %) in Form eines Kontinuums zugesetzt. In beiden Versuchen wurde der Feststoffmischer bei einer Drehzahl von 290 Umdrehungen pro Minute 3 Minuten lang betrieben.

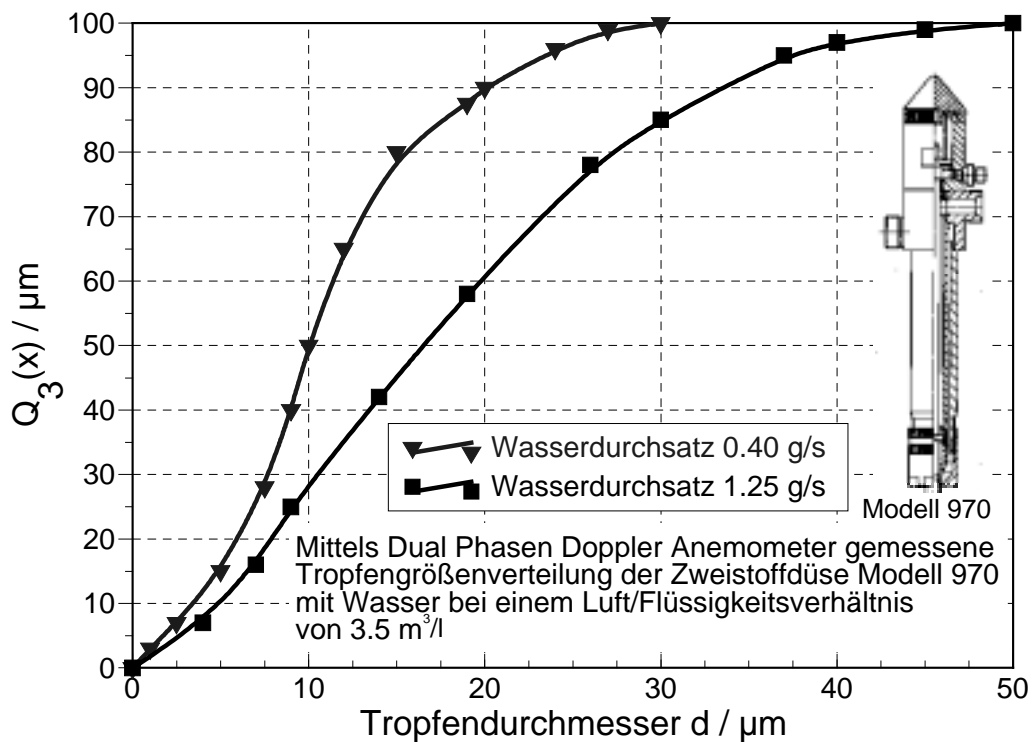


Abb. 4.48: Tropfengrößenverteilung beim Eindüsen von Wasser in eine Schüttung der hydrophobierten Kieselsäure (Sipernat D 17; Zweistoffdüse Modell 970)

Die Abbildungen 4.49 bis 4.52 zeigen die Produkte dieser Versuche unmittelbar nach dem Mischprozess bzw. nach einer weiteren Mischzeit von drei Minuten. Gemäß Gleichung 19 kann ein Wassertropfen in das poröse Innere der hydrophobierten Kieselsäurepartikeln nur dann eindringen, wenn sein Durchmesser kleiner als  $46\ \mu\text{m}$  ist. Beim Verdüsen wird somit das gesamte Flüssigkeitsvolumen ausreichend fein zerstäubt um in die Partikelporen eindringen zu können. Theoretisch müsste somit ein Durchfeuchten der Partikeln mit Wasser möglich sein. Diese Hypothese wurde experimentell verifiziert. Wird die Flüssigkeit aufgesprüht, so absorbiert die

hydrophobierte Kieselsäure fast die gesamte Flüssigkeitsmenge. Dementsprechend waren auch bei einer mikroskopischen Untersuchung keine blauen Tropfen auf der Feststoffoberfläche oder im Pulver zu erkennen. Das Pulver schimmerte lediglich schwach bläulich. Wird demgegenüber die Flüssigkeit als Kontinuum zugegeben, so sind auch nach 2 Minuten Mischzeit noch große blaue Flüssigkeitstropfen in der ansonst weißen Pulverschüttung sichtbar. Diese Tropfen sinken infolge der Schwerkraft im fertigen Produkt stets auf den Boden der Schüttung ab, so dass aus diesem Grunde auf eine Beurteilung der Fließfähigkeit über Scherversuche, sowie eine Partikelgrößenbestimmung, verzichtet wurde. Die Scherversuche würden lediglich die Fließfähigkeit der reinen Kieselsäure widerspiegeln, während die Partikelgrößenbestimmung, bedingt durch die Produktinhomogenität, stark differierende Einzelmessungen liefern würde. Werden die beiden unterschiedlichen Produkte weiter gemischt, so bilden sich im besprühten Produkt einzelne feine, farblose Tropfen, welche maximal 1/3 des gesamten zugesetzten Flüssigkeitsvolumens ausmachen. Das Produkt, welches über eine Kontinuumszugabe der Flüssigkeit erzeugt wurde, zeigte demgegenüber keine Veränderung. Die gesamte Flüssigkeit lag weiterhin in Form großer, zum Teil entfärbter Flüssigkeitstropfen vor.



Abb. 4.49: Hydrophobierte Kieselsäure, auf welche 30 % angefärbtes Wasser aufgesprüht wurde; unmittelbar nach dem Sprühvorgang

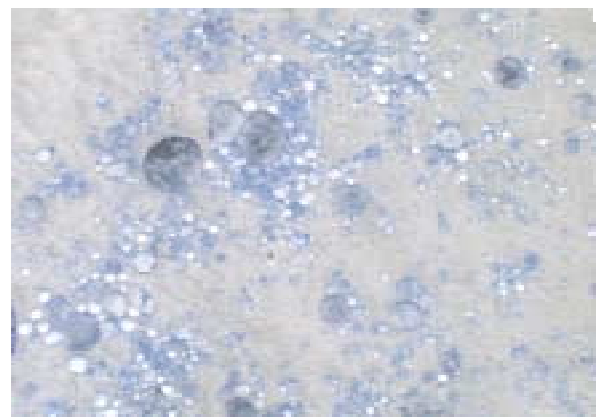


Abb. 4.50: Hydrophobierte Kieselsäure, zu welcher 30 % angefärbtes Wasser als Kontinuum zugegeben wurde; unmittelbar nach dem Mischprozess

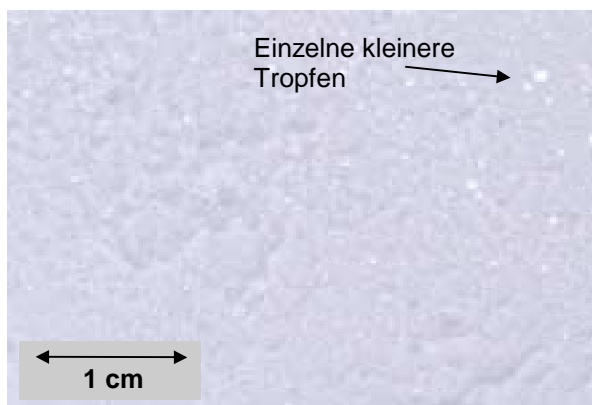


Abb. 4.51: Hydrophobierte Kieselsäure, auf welche 30 % angefärbtes Wasser aufgesprüht wurde; nach 3 weiteren Minuten Mischzeit



Abb. 4.52: Hydrophobierte Kieselsäure, zu welcher 30 % angefärbtes Wasser als Kontinuum zugegeben wurde; nach 3 weiteren Minuten Mischzeit

Offensichtlich ist es in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen gelungen, durch feines Zerstäuben der wässrigen Flüssigkeit diese in die intrapartikulären Kapillaren der Pulverpartikel zu befördern. Dieses Ergebnis bestätigt eine lichtmikroskopische Untersuchung der Proben, bei welcher keine Flüssigkeitstropfen identifiziert werden konnten. Damit wäre die in 4.1 für einzelne Kapillaren bewiesene Hypothese der Möglichkeit des Durchfeuchtens nicht benetzender Systeme auch für Pulverprodukte verifiziert. Bei einer Zugabe der Flüssigkeit in Form größerer Tropfen oder im Extremfall, wie hier praktiziert, in Form eines Kontinuums, vermag die Flüssigkeit nicht in die Partikeln zu penetrieren. Es bildeten sich in Abhängigkeit vom Schergefälle im Mischer größere, stabile Tropfen aus. Beim Produkt, welches durch Besprühen des Pulvers mit Wasser hergestellt wurde, sind nach weiterem Bewegen der Pulverschüttung einzelne, zwischen den Partikeln liegende Tropfen zu erkennen. Dieser Befund kann, wie folgt, erklärt werden: Wie in Abbildung 2.3 gezeigt, verbleibt bei der Penetration einer nicht benetzenden Flüssigkeit in die Partikelporen theoretisch ein gewisses Flüssigkeitsvolumen außerhalb der Kapillaren. Kollidiert dieses Flüssigkeitsvolumen im anschließenden Mischvorgang mit einem größeren Tropfen, so wird die sich im Poreninneren befindliche Flüssigkeit unter der Wirkung des negativen Kapillardruckes aus den Poren heraus gedrückt. Je öfter befeuchtete Partikeln mit einzelnen größeren Tropfen kollidieren, desto stärker ist die Entfeuchtung der Partikeln, und desto größere Tropfen bilden sich aus. Andererseits kann zum Teil auch eine Koaleszenz von größeren, außerhalb der Poren liegenden Tropfen, welche nicht in der Lage waren in das Partikelinnere zu penetrieren, für die Ausbildung dieser sichtbaren Tropfen verantwortlich sein.

### **4.3 Einfluss der Anlagenparameter auf die Agglomeration der Pulverprodukte**

Für den Vorgang des Benetzens von Pulvern mit Flüssigkeiten spielt sicherlich auch die verwendete Anlagentechnik eine Rolle. An dieser Stelle soll ausschließlich auf die Art der Flüssigkeitszugabe und die damit verbundenen Zugabevorrichtungen, wie verschiedene Düssysteme, eingegangen werden, da diese vermutlich den größten Einfluss auf die Qualität der hergestellten Produkte haben. Als Feststoffmischer kann jeglicher Mischer, welcher in der Lage ist, das Pulver ausreichend zu fluidisieren, eingesetzt werden.

Denkbar ist der Einsatz von Ein- und Zweistoffdüsen unterschiedlicher Bauart, sowie eine Zugabe der Flüssigkeit in Form eines Kontinuums. Die Kieselsäure wurde unter Verwendung der in Tabelle 3.16 aufgelisteten 3 verschiedenen Düsentypen und über eine Zugabe der Flüssigkeit als Kontinuum mit 30 % Speiseöl bzw. 30 % einer 0.5 %igen Xanthanlösung angereichert. In gleicher Weise wurde ein Stärkepulver mit 30 % Speiseöl versetzt. Ein Zusatz der Xanthanlösung zur Stärkeschüttung erscheint in Anbetracht der stärkelösenden Eigenschaften des Wasseranteiles wenig sinnvoll. Bei Verwendung der Düsen wurde auf die Einhaltung eines vergleichbaren Flüssigkeitsmassenstromes von 0.3-0.4 g/s geachtet. Die Partikelgrößenverteilung der erhaltenen Produkte wurde bestimmt, da diese bei einer partiellen, ungleichmäßigen



Agglomeration als ein Maß für die Homogenität der Flüssigkeitsverteilung im Pulver angesehen werden kann. Die Abb. 4.53 bis 4.54 stellen die Ergebnisse dieser Versuchsreihe dar.

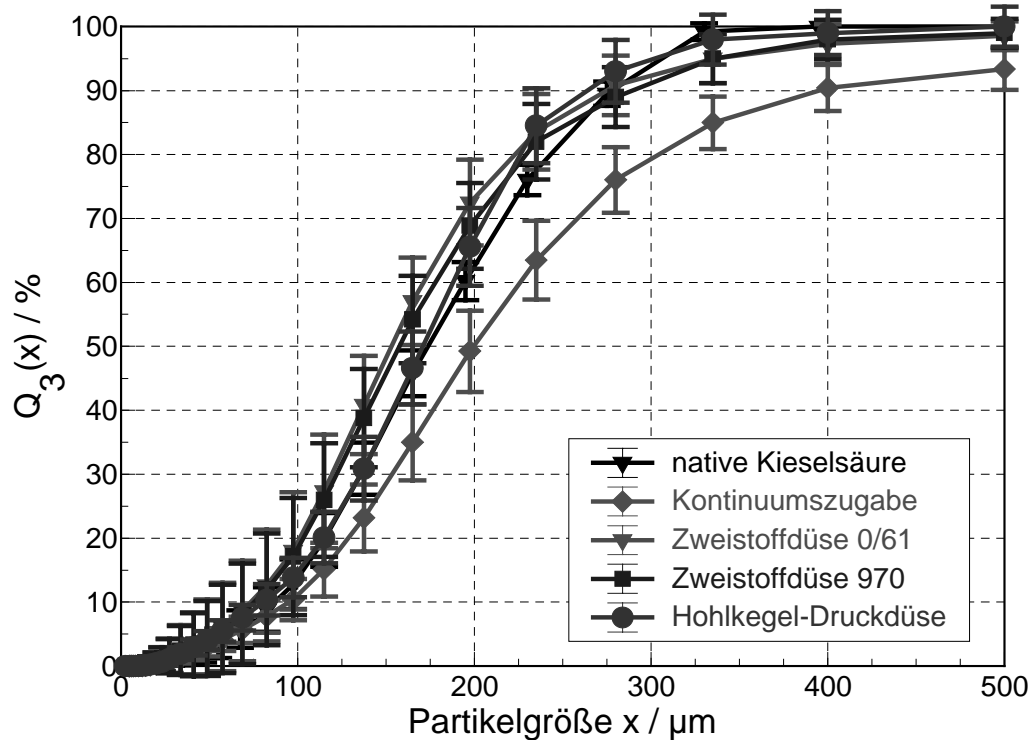


Abb. 4.53: Partikelgrößenverteilungen von mit 30 % Speiseöl versetzten Kieselsäurepulvern bei unterschiedlicher Flüssigkeitszugabe

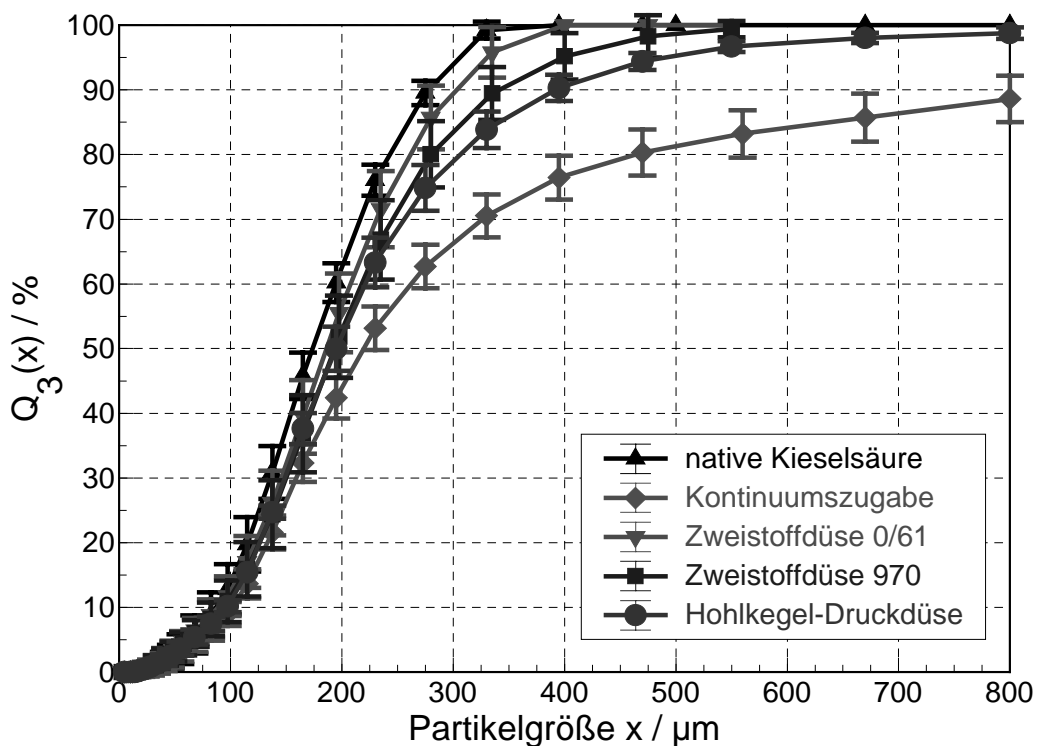


Abb. 4.54: Partikelgrößenverteilungen von mit 30 % 0.5 %iger Xanthanlösung versetzten Kieselsäurepulvern bei unterschiedlicher Flüssigkeitszugabe

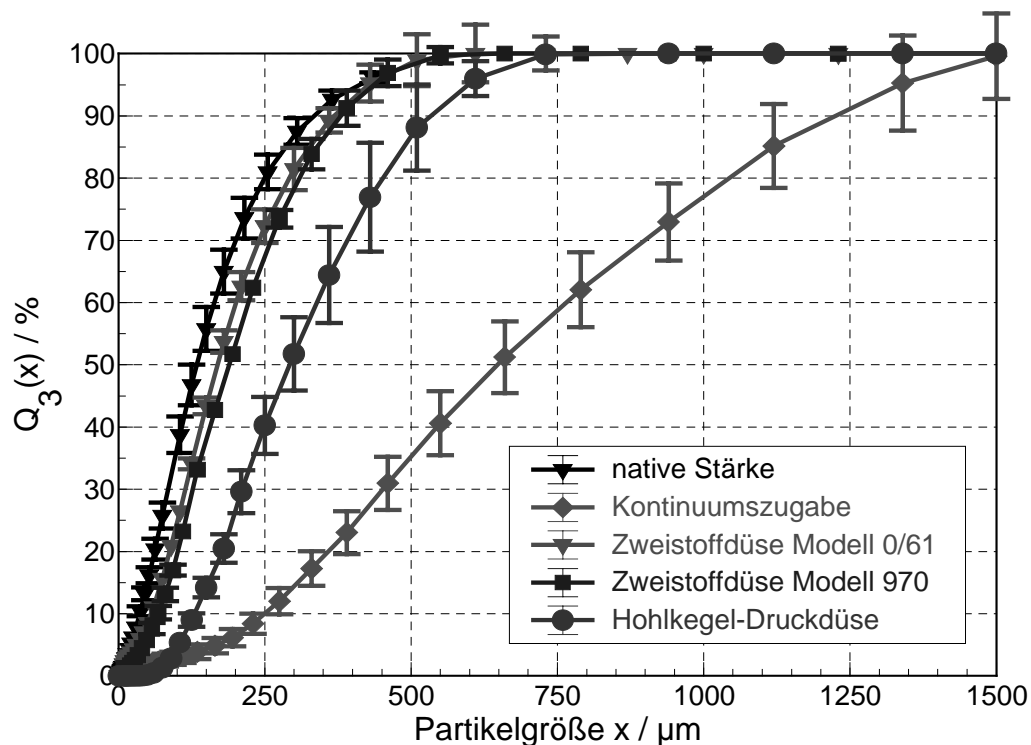


Abb. 4.55: Partikelgrößenverteilungen von mit 30 % Speiseöl versetzten Stärkempulvern bei unterschiedlicher Flüssigkeitszugabe

Es ist ersichtlich, dass beim Anreichern der Kieselsäure mit Speiseöl (vgl. Abb. 4.53) die Art der Zugabe nur im Fall einer Kontinuumszugabe einen signifikanten Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung der Endprodukte hat. Die Zugabe der Flüssigkeit über verschiedene Düssysteme, welche neben einer unterschiedlichen Kontaktfläche zwischen flüssiger und fester Phase auch stets mit dem Erzeugen unterschiedlicher Tropfengrößen verbunden ist, hat keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelgröße der Endprodukte. Da die Flüssigkeit eine relativ niedrige Viskosität besitzt und benetzend ist, spielt es offensichtlich keine Rolle, mit welcher Tropfengröße die flüssige Phase mit den Pulverpartikeln in Kontakt gebracht wird. Da keine Änderung der Partikelgröße zu beobachten ist, muss angenommen werden, dass entweder die Penetrationszeit für die Bildung der Flüssigkeitsbrücken zu kurz ist, oder die Flüssigkeitsbrücken zwar ausgebildet, dann aber wieder zerstört werden. Für eine Zerstörung ist möglicherweise die Scherbeanspruchung in der fluidisierten Pulverschüttung in Verbindung mit der hohen kinetischen Energie der Partikeln verantwortlich [25, 89]. Beim Kontakt eines gesättigten mit einem ungesättigten Partikel kann es aber auch, wie in Abb. 2.21 dargestellt, zur Austrocknung gebildeter Flüssigkeitsbrücken bzw. zu einem Flüssigkeitsaustausch kommen.

Wird nun anstatt des Speiseöles die viskosere 0.5 %ige Xanthanlösung verwendet, so ist eine deutliche Einflussnahme der Zugabeart auf die Partikelgrößenverteilung zu verzeichnen. Wie beim niederviskosen Speiseöl ergibt die Kontinuumszugabe der Xanthanlösung ein wesentlich gröberes Endprodukt als ein Verdüsen der Flüssigkeit. Dabei kann die Agglomeratbildung, wie in Abbildung 2.19 illustriert, ablaufen. Aber auch zwischen den einzelnen Düsen kann durchaus differenziert werden. Die Hohl-

kegel-Druckdüse liefert einen im Vergleich zu den beiden Zweistoffdüsen erhöhten Anteil an Grobput. Die Einstoffdüse ist offensichtlich nicht mehr in der Lage, ausreichend kleine Tropfen zu generieren bzw. die gebildeten Tropfen in der Flüssigkeit zu verteilen. Die erzeugten größeren Tropfen benötigen relativ lange, um in die Partikelporen zu penetrieren, so dass die Flüssigkeit eine längere Zeitspanne an der Partikeloberfläche verbleibt und ein Anhaften weiterer Partikeln erfolgen kann. Infolge der höheren Viskosität der verwendeten Hydrokolloidlösung sind die sich ausbildenden Flüssigkeitsbrücken zudem stabiler als beim Speiseöl und ein Austrocknen gebildeter Flüssigkeitsbrücken eine verhältnismäßig lange Zeit. Als am vorteilhaftesten erweist sich die neu entwickelte Zweistoffdüse 0/61, welche eine im Vergleich zum Rohstoff nahezu unveränderte Partikelgrößenverteilung erzeugt. Dies mag daran liegen, dass diese Düse bei gleichen Betriebsbedingungen geringere mittlere Tropfengrößen als die beiden anderen verwendeten Düsen erzeugt. Weiterhin ist bei dieser Düse eine größere Kontaktfläche zwischen dem Aerosol und der bewegten Pulverschüttung gegeben, da hier der Sprühkegel einen Winkel von  $90^\circ$  besitzt. Dies verhindert ein Überfeuchten einzelner Pulverpartikeln

Ähnlich liegen die Verhältnisse im Fall des Anreicherns der Stärke mit Speiseöl. Eine Zugabe der Flüssigkeit über eine Einstoffdüse oder gar als Flüssigkeitskontinuum ergibt einen stark erhöhten Grobputanteil. Im Gegensatz zur Kieselsäure kann hier kein so effektiver Austausch von Flüssigkeit zwischen einzelnen Partikeln erfolgen. D.h. überfeuchtete Partikeln bilden stabile Agglomerate. Zusätzlich begünstigt die geringe Partikelmasse der Stärke die Agglomeration [89]. Somit erweisen sich auch hier die Zweistoffdüsen zum Vermeiden von Agglomerationseffekten als am geeignetsten.

Fraglich ist, ob neben diesen rein qualitativen Ergebnissen ein quantitativen Zusammenhang zwischen der Tropfen- und der Agglomeratgröße existiert. Ein Vergleich der gemessenen Agglomeratgrößen mit der von Waldie [95] und in ähnlicher Form auch von Schaafsma et al. [75] aufgestellten Beziehung zwischen Tropfen- und Agglomeratgröße (Gl. 37) ist schwierig. Sowohl Waldie [95] als auch Schaafsma et al. [75] haben diesen Zusammenhang für die Agglomeration in der pneumatischen Wirbelschicht gefunden, während in diesem Fall eine Mischeragglomeration stattgefunden hat. Gemäß Kristensen und Schaefer [47] ist die Agglomeration in schnelllaufenden Mischern unabhängig von der Tropfengröße der eingebrachten Flüssigkeit. Ein Vergleich der Partikelgrößenverteilungen der, mit der Zweistoffdüse Modell 970 bzw. der Hohlkegel-Druckdüse hergestellten Stärkepolver stellt diese Theorie in Frage. Bei vergleichbarem Winkel des Sprühkegels, gleichem Flüssigkeitsmassenstrom aber augenscheinlich unterschiedlicher Tropfengröße kann mit der Zweistoffdüse ein deutlich feineres Produkt erzeugt werden. Es kann angenommen werden, dass die Zweistoffdüse geringere mittlere Tropfengrößen als die Hohlkegel-Druckdüse erzeugt. Ob der beobachtete Unterschied zwischen den beiden Partikelgrößenverteilungen auch tatsächlich auf die Tropfengröße zurückzuführen ist, kann erst nach einer eingehenden Charakterisierung der erzeugten Sprühkegel beurteilt werden.

Wie gezeigt ist bei zur Agglomeration neigenden Pulvern unbedingt die Verwendung von Zweistoffdüsen anzuraten. Nur so kann eine gleichmäßige und homogene Verteilung der flüssigen Phase in der Schüttung erfolgen und eine verstärkte, partielle Agglomeration vermieden werden.

Abschließend sei vermerkt, dass auch die Position der Düse im Mischaggregat einen Einfluss auf die Agglomeration des Produktes haben kann. Diese Problematik soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht weiter erörtert werden.

#### **4.4 Einfluss der Prozessparameter auf die Agglomeration und Fließfähigkeit der Pulverprodukte**

Neben den stofflichen Einflussgrößen und den Anlagenparametern spielen die Prozessvariablen eine große Rolle für die Qualität der erhaltenen Produkte.

Dabei sind vermutlich in erster Linie folgende Einflussgrößen relevant:

- Temperatur der Flüssigkeit (vor allem bei erstarrenden Flüssigkeiten)
- Flüssigkeitsmassenstrom
- Gasmassenstrom (bei Zweistoffdüsen)
- Intensität der Fluidisierung des Pulvers
- Füllgrad der Mischaggregate

Sicherlich spielt von Fall zu Fall auch die Mischzeit des Pulvers hinsichtlich der sich einstellenden Partikelgrößenverteilung und Fließfähigkeit der Produkte eine Rolle. Diese Einflussgröße soll jedoch weitgehend unberücksichtigt bleiben.

Die Abhängigkeit der Agglomeration und Fließfähigkeit von den genannten Prozessparametern wurde sowohl praktisch über entsprechende Experimente als auch rein theoretisch unter Verwendung des in Kapitel 2.4.2.4 beschriebenen Modells untersucht.

##### **4.4.1 Temperaturabhängigkeit der Agglomeration und Fließfähigkeit bei Zusatz erstarrender Flüssigkeiten**

Neben der technischen Vorrichtung zur Flüssigkeitszugabe spielt bei erstarrenden Flüssigkeiten, wie aufgeschmolzene tierische und pflanzliche Fette, die Temperatur bei der die Flüssigkeit zugesetzt wird für die Produktqualität eine Rolle. Mit Fett versetzte Produkte, es handelt sich in erster Linie um Trockensoßen und -suppen, zeigen oftmals eine verschlechterte Fließfähigkeit nach Zusatz der Fettfraktionen und enthalten z.T. einen stark erhöhten Anteil grober Partikeln. Bei derartigen Produkten kann oft eine kontrollierte, gleichmäßige Agglomeration des Feingutes durchaus von Vorteil sein. Die mit der Agglomeration verbundene Zunahme der mittleren Partikelgröße vermag in einigen Fällen die Fließfähigkeit des Produktes erheblich zu verbessern. Dabei muss jedoch in der Regel ein nicht unerheblicher Anteil an Partikeln mit einem Durchmesser von über 1 mm in Kauf genommen werden. Ggf. muss das Produkt abgeseibt werden. Eine derartige komplette Agglomeration der gesamten Schüttung ist von der unerwünschten, partiellen und ungleichmäßigen

Agglomeration eines Teiles des Pulvers zu unterscheiden. Grundsätzlich kann auch hier ein vollständigeres Eindringen der Flüssigkeiten in poröse Einzelpartikeln zu einer verbesserten Fließfähigkeit führen. Zur Agglomeration und Penetration der Flüssigkeit ist es erforderlich, dass die Fettfraktion in Form ausreichend heißer und kleiner Tropfen auf die Pulverschüttung aufgedüst wird. Die Tropfen müssen dabei mindestens so viel Wärme besitzen, dass sie, ungeachtet der Wärmeübergänge, beim Auftreffen auf die Feststoffoberfläche noch für eine bestimmte Zeit flüssig bleiben. Nur so kann das für die Agglomeration wichtige Spreiten der Flüssigkeit auf der Feststoffoberfläche stattfinden. Aber auch für die Penetration einzelner Tropfen in die Partikeln ist eine höhere, über dem Schmelzpunkt liegende Flüssigkeitstemperatur erforderlich.

Dahingehend wurden ein Gewürzpulver und eine Kieselsäure mit 20 bzw. 30 % Rinderfett bei unterschiedlichen Temperaturen mit einer Zweistoffdüse (Modell 970) besprüht. Die Fettfraktion sowie die zum Verdüsen verwendete Luft wurden auf 45 bzw. 150 °C erhitzt. Die Partikelgrößenverteilung und die Fließsorte der Kieselsäureprodukte und des Gewürzpulvers sind in den Abb. 4.56 und 4.57 gezeigt.

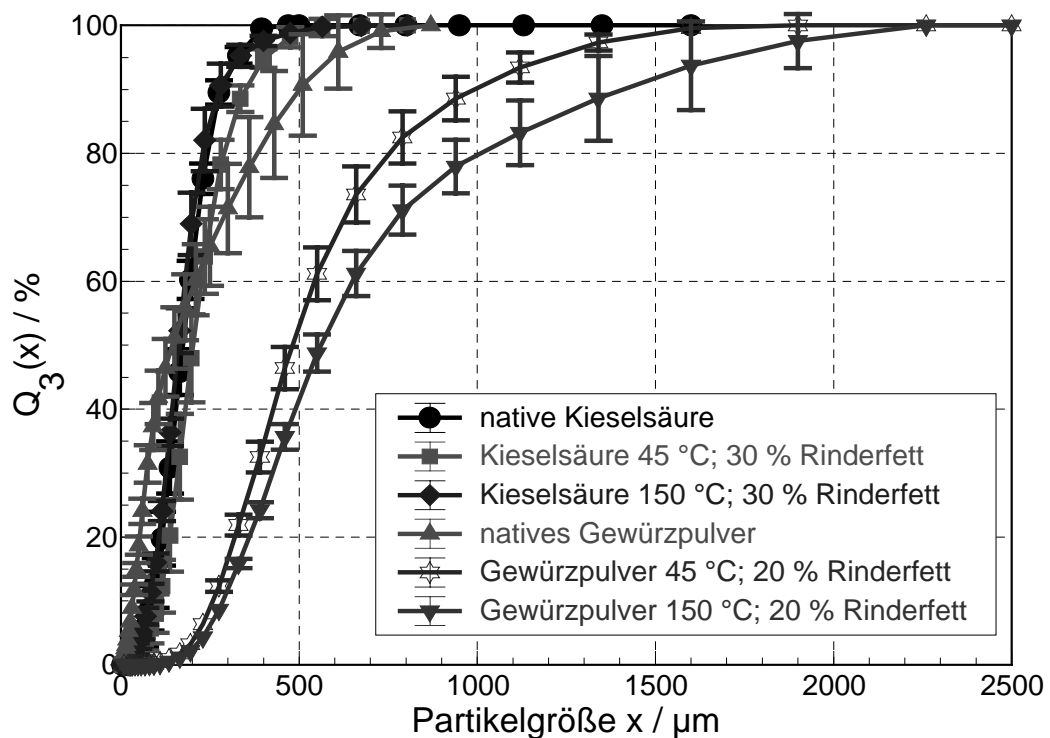


Abb. 4.56: Partikelgrößenverteilungen von bei unterschiedlichen Temperaturen mit jeweils 30 % Rinderfett versetzten Pulvern

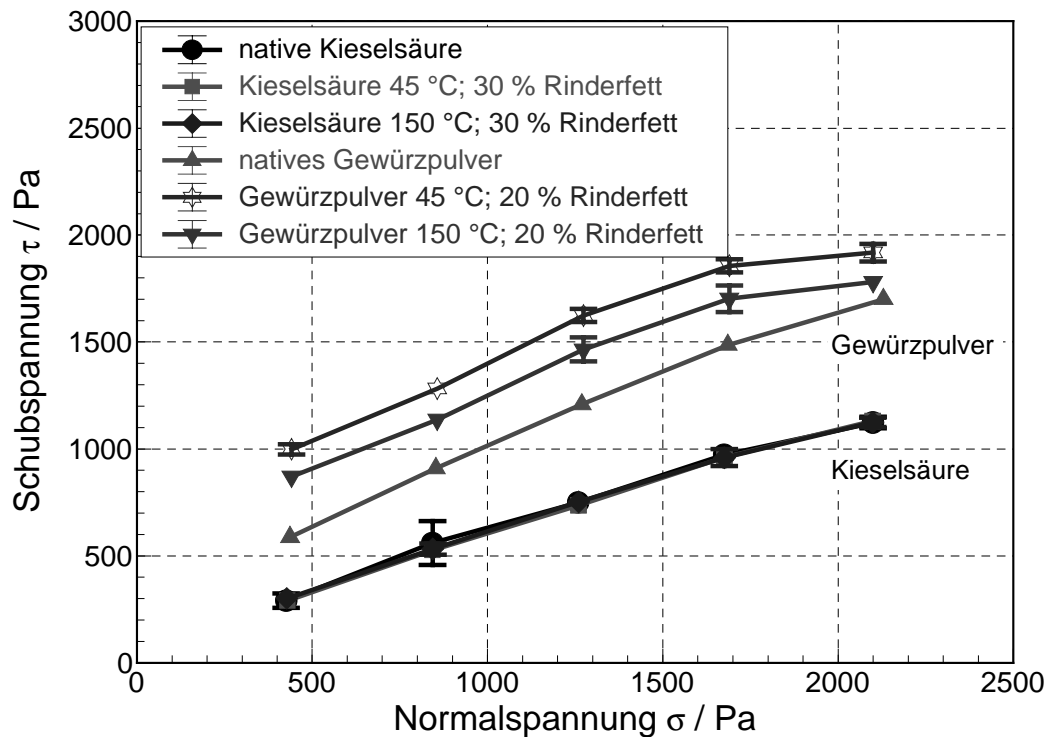


Abb. 4.57: Fließorte von bei verschiedenen Temperaturen mit jeweils 30 % Rinderfett versetzten Pulvern

Bei Zusatz der Fettfraktion zur Kieselsäure ist weder eine signifikante Verschlechterung der Fließfähigkeit noch eine deutliche Änderung der Partikelgröße zu verzeichnen. Wird das Rinderfettes bei einer Temperatur von 45 °C in das bewegte Schüttgut eingedüst, so ändert sich die mittlere Partikelgröße nur geringfügig. Wie die unveränderte Partikelgrößenverteilung vermuten lässt, penetriert die flüssige Fettkomponente fast vollständig in die Partikelporen. In Anbetracht der kurzen Penetrationszeiten (vgl. Abb. 4.43) reicht eine Temperatur von 45 °C offensichtlich aus, die Fetttropfen während ihres Eindringens in die Feststoffmatrix ausreichend lange flüssig zu halten.

Anders liegen die Verhältnisse beim Anreichern des Gewürzpulvers mit Rinderfett. Bei Zusatz der Fettfraktion nimmt die mittlere Partikelgröße zu. Je heißer das Fett zugegeben wird, desto ausgeprägter ist die Agglomeration des Pulvers. Gleichzeitig verteilt sich die Flüssigkeit besser in der Pulverschüttung und eine Penetration in einzelne poröse Partikeln ist erleichtert. Beide Effekte kommen grundsätzlich als Ursache für die verbesserte Fließfähigkeit des mit heißem Fett versetzten Produktes in Frage.

#### 4.4.2 Einfluss des Flüssigkeitsmassenstromes durch die Düse auf die Agglomeration

Ein wichtiger Einflussfaktor auf die partielle Agglomeration des Pulvers, welche im Bereich des Sprühkegels stattfindet, ist vermutlich der Flüssigkeitsdurchsatz durch die Düse. Wird der Flüssigkeitsmassenstrom gesteigert, so scheiden sich pro Partikel im Düsenstrahl eine größere Anzahl von Tropfen ab. Damit steigt theoretisch

die Gefahr einer Überfeuchtung der sich im Sprühkegel befinden Pulverteilchen. In diesem Zusammenhang wurden Stärke und das Gewürzpulver bei einem variierenden Flüssigkeitsmassenstrom mit 30 bzw. 20 % Speiseöl versetzt.

Die in den Versuchen hergestellten Pulver wurden anschließend mittels einer Luftstrahlsiebung mit einer Maschenweite von 1 mm auf vorhandene Agglomerate überprüft. Der auf dem 1 mm Sieb verbleibende Rückstand wird definitionsgemäß als agglomerierter Anteil des Produktes angesehen. Ergänzend erfolgte eine Bestimmung des Flüssigkeitsgehalt des Rückstandes nach Weibull-Stoldt [60]. Die Flüssigkeitszugabe erfolgte über eine Zweistoffdüse vom Typ 970. Gleichzeitig wurde eine Berechnung der Agglomeration bei variierenden Flüssigkeitsdurchsätzen der Düse unter Verwendung des in Kapitel 2.4.2.4 vorgestellten Modells durchgeführt. Tabelle 4.7 zeigt die für die Versuche gewählten und die der Berechnung zugrundeliegenden Einstellungen bzw. Parameter:

Tabelle 4.7: Versuchsparameter bzw. Ausgangswerte für die Berechnung

Parameter	Ölzusatz zur Stärke	Ölzusatz zum Gewürzpulver
Flüssigkeitsmassenstrom / g/s	0.6 - 100	0.2 - 100
zugesetzte Speiseölmenge (bezogen auf die Gesamtmasse) / %	30	20
vorausgesetzte Grenzfeuchte, ab welcher das Pulver agglomeriert x / %*	0.55	0.28
mittlere Partikelgröße $d_p$ / $\mu\text{m}$	150	143
Luftgeschwindigkeit an der Düsenöffnung u / m/s	84.8	84.8
mittlere Tropfengröße $d_t$ / $\mu\text{m}$	50	50
Mischerdrehzahl n / 1/min	290	290
aus der Mischerdrehzahl berechnete radiale Partikelgeschwindigkeit $v_r$ / m/s	2.88	2.88
geschätzte Porosität $\varepsilon_w$ des fluidisierten Pulvers vor der Düse bei einem Füllgrad von 50 % / -	0.97	0.70
Füllgrad des Mixers / %	50	50
Durchmesser der Düsenbohrung d / $\mu\text{m}$ Zweistoffdüse Modell 970	1250	1250

\* Werte gemäß Kapitel 4.1.1

In den Abbildungen 4.58 und 4.59 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe dargestellt.

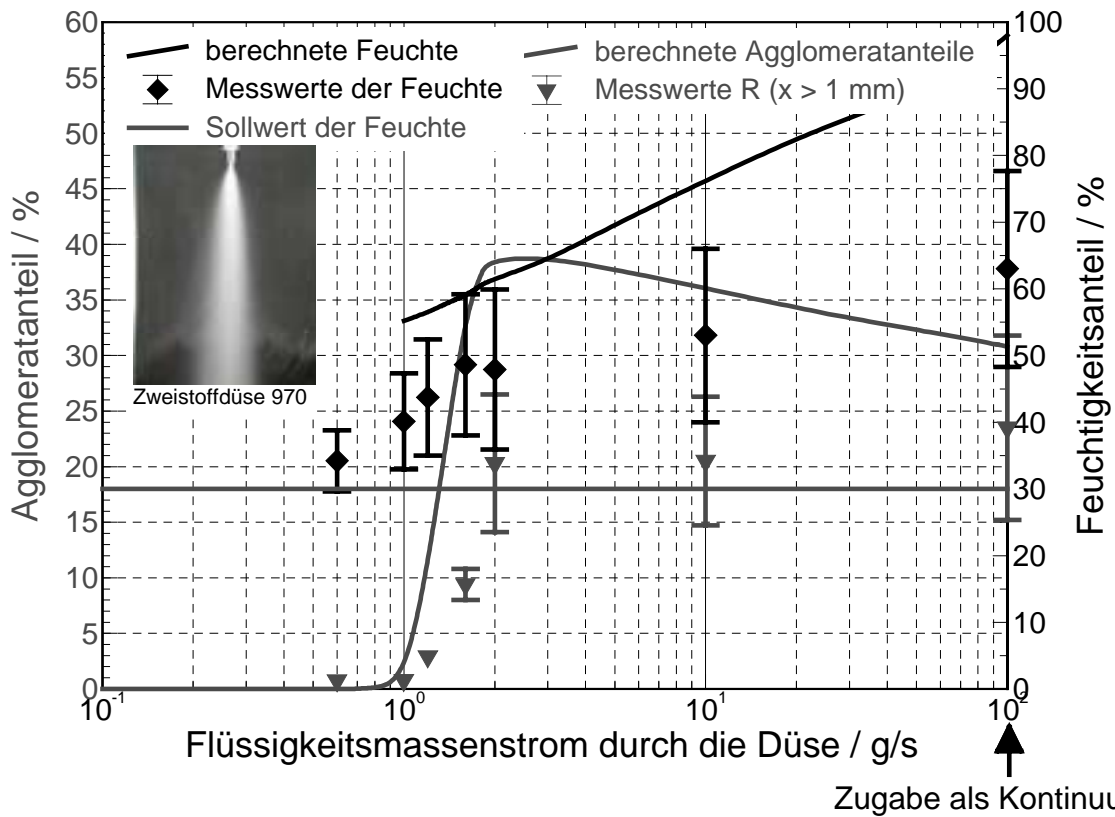


Abb. 4.58: Einsprühen von 30 % Speiseöl in eine Stärkeschüttung; Mischerdrehzahl  $n = 290$  1/min; Vergleich der berechneten Agglomeratanteile und Agglomeratfeuchte mit Messwerten bei Variation des Flüssigkeitsmassenstromes durch die Düse

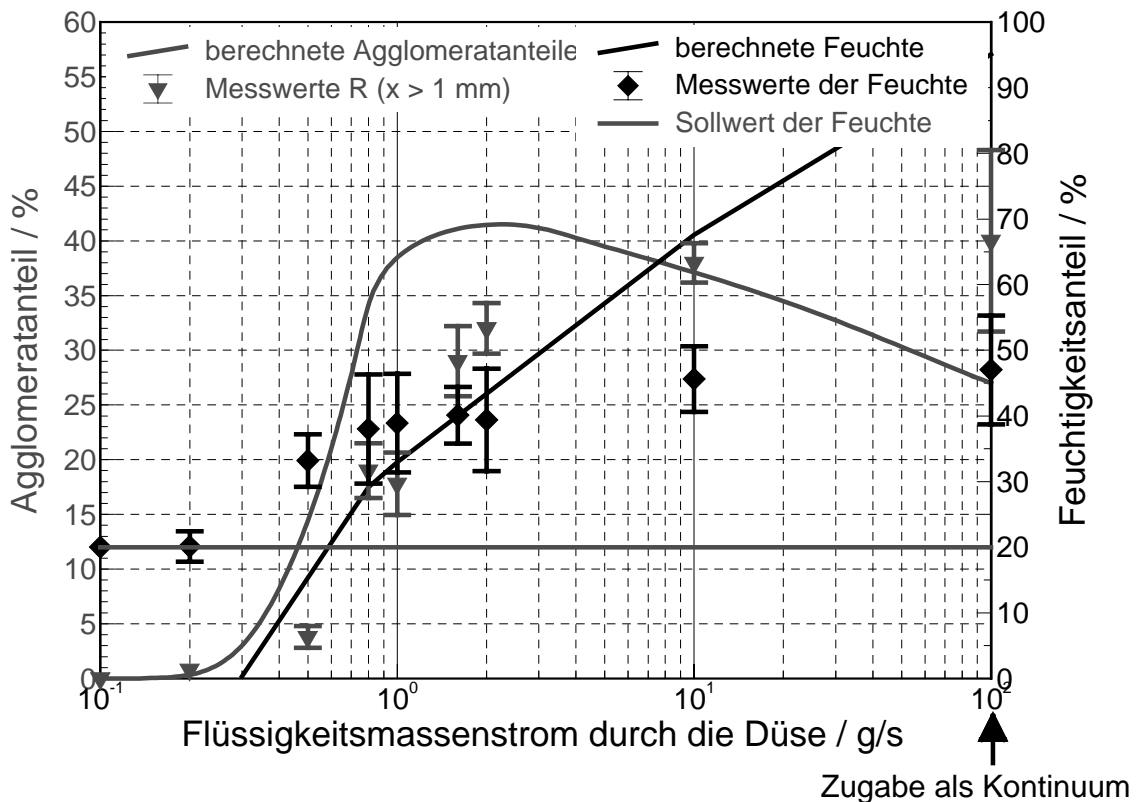


Abb. 4.59: Einsprühen von 20 % Speiseöl in eine Gewürzpulverschüttung; Mischerdrehzahl  $n = 290$  1/min; Vergleich der berechneten Agglomeratanteile und Agglomeratfeuchte mit Messwerten bei Variation des Flüssigkeitsmassenstromes durch die Düse



Gemäß der Modellierung existiert ein pulver- und anlagenspezifischer Flüssigkeitsdurchsatz, unterhalb welchem keine Agglomeration auftritt. Auch im Rahmen der Versuche wurde für beide Pulver ein kritischer Flüssigkeitsdurchsatz festgestellt. Ab diesem Flüssigkeitsdurchsatz wurde ein größerer Anteil an Partikeln, welche größer als 1 mm und einen erhöhten Flüssigkeitsgehalt aufweisen, erhalten. Die gemessenen Agglomeratanteile liegen jedoch deutlich unterhalb der berechneten Werte. Bei der Diskussion dieser Unterschiede ist zu berücksichtigen, dass in die Modellierung die Scherbeanspruchung im Mischaggregat nicht eingeht. Diese Scherbeanspruchung der Agglomerate im Mischer führt möglicherweise zum Zerschneiden von gebildeten Agglomeraten. Zudem setzt die Modellierung voraus, dass beim Überschreiten der kritischen Produktfeuchte schlagartig 100 % des überfeuchteten Produktes agglomerieren. Wie Abb. 4.27 zeigt, ist dies nicht der Fall. In Abhängigkeit von der Produktfeuchte agglomeriert immer nur ein bestimmter Anteil der überfeuchteten Pulverpartikeln. Daher kann dieses Modell auch nicht zur exakten Berechnung des Agglomerationsgrades Anwendung finden. Wird die Geschwindigkeit der Flüssigkeitszugabe über den für die Agglomeration kritischen Wert hinaus weiter gesteigert, so liefert die Modellrechnung eine höhere Feuchte der Agglomerate. Gleichzeitig sinkt der berechnete Anteil an agglomeriertem Produkt. Dieser Anstieg der Agglomeratfeuchte wird, wenn auch schwächer ausgeprägt, durch die Experimente bestätigt. Die theoretisch zu beobachtende abermalige Abnahme der Agglomeratmasse bei einer weiteren Steigerung des Flüssigkeitsdurchsatzes durch die Düse wurde nicht festgestellt. Dies liegt vermutlich daran, dass die Sättigung der zunächst gebildeten sehr feuchten Agglomerate, wie in Abbildung 2.19 gezeigt, durch Einwandern von Feststoffpartikeln in die Agglomerate abnimmt. Gleichzeitig nimmt dadurch die agglomerierte Masse zu. Diese in der bewegten Pulverschüttung stattfindenden Vorgänge werden bei der Modellierung nicht berücksichtigt. Dies führt zu den bei höheren Flüssigkeitsdurchsätzen beobachteten Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten. Einer Reduzierung des Überkornanteiles durch eine Verringerung des Flüssigkeitsdurchsatzes durch die Düse sind jedoch Grenzen gesetzt. Bei zu geringen Flüssigkeitsdurchsätzen resultieren längere, u.U. nicht mehr akzeptable Prozesszeiten.

#### **4.4.3 Einfluss der Mischerdrehzahl auf die Agglomeration**

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Mischerdrehzahl untersucht. Die für die Versuche bzw. die Berechnung relevanten Parameter wurden bereits in Tabelle 4.7 aufgelistet. Kritisch ist, dass die Mischerdrehzahl nicht nur Einfluss auf die Menge der in den Sprühkegel gelangenden Partikeln hat, sondern auch die Scherbeanspruchung im fluidisierten Pulver bestimmt. In die Modellierung geht lediglich der Einfluss der Drehzahl auf die Partikelgeschwindigkeit ein.

Versuche mit zu geringen Mischerdrehzahlen führen zu stark abweichenden Ergebnissen, da hier die für die Modellierung vorausgesetzte Fluidisierung des Pulvers im Pflugscharmischer nicht mehr gegeben ist.

Dementsprechend beträgt die minimale Drehzahl 100 1/min, während eine Maximaldrehzahl von 290 1/min realisiert wurde. Die folgenden Abbildungen 4.60 und 4.61 zeigen die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

Es zeigt sich, dass beim Produkt Stärke hohe Drehzahlen und damit verbunden hohe Partikelgeschwindigkeiten den agglomerierten Anteil sowie die Agglomeratfeuchte wirksam zu reduzieren vermögen. Dieser Effekt ist möglicherweise z.T. auch der bei höheren Drehzahlen erhöhten Scherbeanspruchung im Mischer zuzuschreiben. Ein mit diesem experimentellen Befund übereinstimmendes Ergebnis liefert auch die Modellierung. Die für Stärke experimentell ermittelten Agglomerationsgrade sind abermals, aufgrund der genannten Gründe, geringer als die berechneten Werte. Bei Zusatz des Speiseöles zum Gewürzpulver ist nur ein schwacher Einfluss der Drehzahl auf die Menge und die Feuchte der Agglomerate festzustellen. Dies bestätigt das Ergebnis der Modellierung, welche mit zunehmender Drehzahl nur eine schwache Abnahme der Agglomeratmenge und -feuchte liefert.

Generell erscheint die Modellierung, wie gezeigt, durchaus geeignet auch den Einfluss der Mischerdrehzahl auf den Anteil und die Feuchte des agglomerierten Produktes vorherzusagen. Dabei bleibt jedoch die Zunahme des Schergefälles im Mischer und die damit verbundene Agglomeraterstörung unberücksichtigt.

Wie für den Einfluss des Flüssigkeitsdurchsatzes durch die Düse gilt auch hier, dass die Modellierung geeignet ist Tendenzen vorherzusagen. In Anbetracht der vereinfachenden Annahmen ist jedoch keine exakte Berechnung der jeweiligen Agglomerationsgrade möglich.

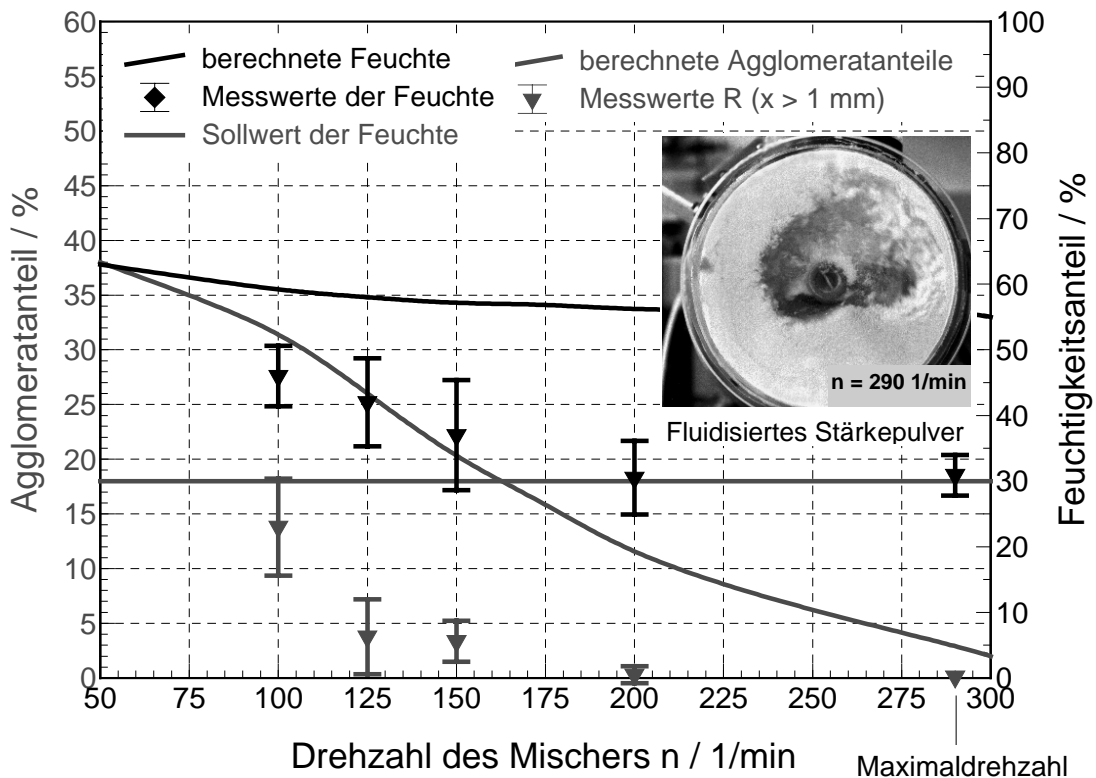


Abb. 4.60: Einsprühen von 30 % Speiseöl in eine Stärkeschüttung; Flüssigkeitsdurchsatz durch die Düse 1 g/s; Vergleich der berechneten Agglomeratanteile und Agglomeratfeuchte mit Messwerten bei Variation der Mischerdrehzahl

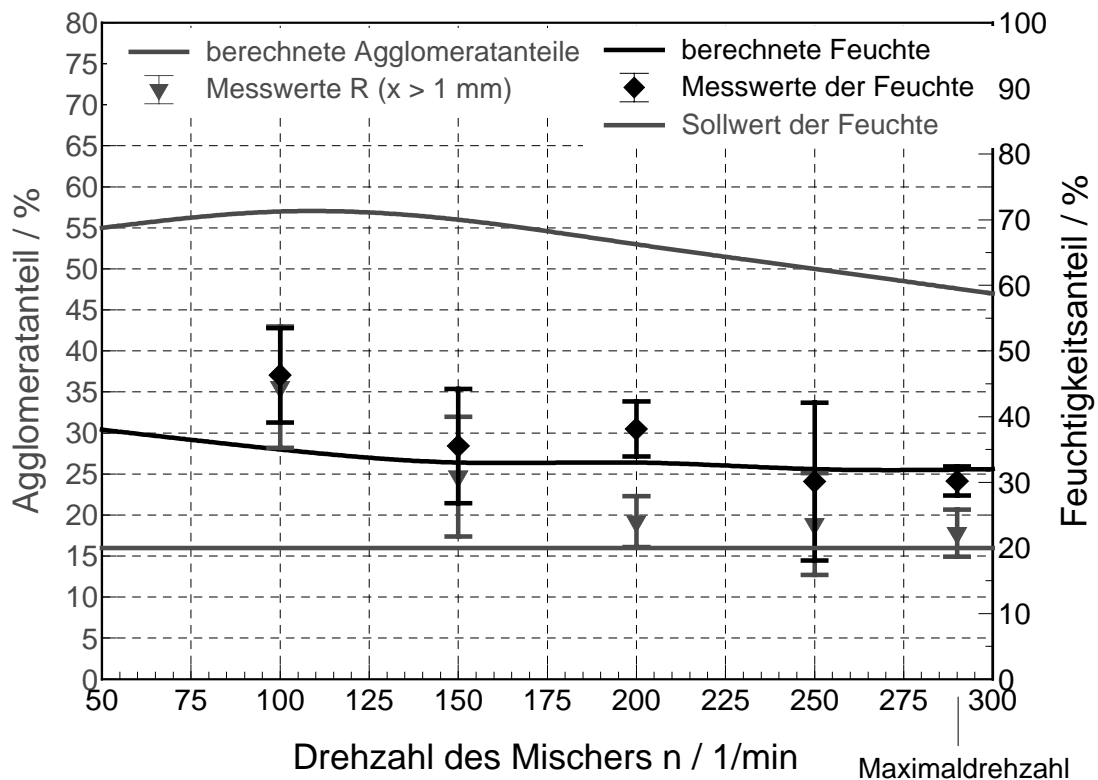


Abb. 4.61: Einsprühen von 20 % Speiseöl in eine Gewürzpulverschüttung; Flüssigkeitsdurchsatz durch die Düse 1 g/s; Vergleich der berechneten Agglomeratanteile und Agglomeratfeuchte mit Messwerten bei Variation der Mischerdrehzahl

#### 4.4.4 Einfluss sonstiger Prozessvariablen auf die Agglomeration

Neben den genannten Einflussgrößen existieren eine Reihe weiterer Prozessparameter welche die Agglomeration möglicherweise beeinflussen können.

Die Modellierung identifiziert folgende weitere Einflussfaktoren auf den Anteil an agglomeriertem Produkt:

- Partikeldichte in der Strahlumgebung (korreliert mit dem Füllgrad)
- Luftgeschwindigkeit
- Tropfendurchmesser

Die Wirkung dieser Parameter auf den Anteil an agglomeriertem Produkt wurde ausschließlich theoretisch unter Verwendung des Modells untersucht. Die Modellierung ergab folgendes Ergebnis:

Eine Zunahme der Partikeldichte in der Umgebung des Sprühkegels vermag in der Regel die Agglomeratmenge und die Agglomeratfeuchte zu reduzieren. Dies kann wie folgt erklärt werden: Wird die Partikeldichte in der Umgebung des Sprühkegels erhöht, so gelangten pro Zeitintervall eine größere Anzahl an Partikeln in den Sprühkegel. Damit verteilen sich die abgeschiedenen Tropfen auch auf eine größere Partikelanzahl, wodurch die Feuchte des einzelnen Partikels abnimmt. Die Partikeldichte hängt wiederum stark vom Füllgrad des Mixers und der Mischerdrehzahl ab.

Das bedeutet, ein hoher Füllgrad des Mischers müsste zu einer Reduzierung der Agglomeration führen.

Auch die Luftgeschwindigkeit hat gemäß der Modellierung einen Einfluss auf die Agglomeration. Sie spielt für die im Düsenstrahl pro Volumenelement abgeschiedene Flüssigkeitsmenge eine entscheidende Rolle. Höhere Luftgeschwindigkeiten korrelieren mit höheren Luftmassenströmen. Diese erhöhen wiederum die Porosität im Sprühkegel und führen somit zu einer geringeren Abscheiderate der Flüssigkeit pro Partikel (vgl. dazu Gl. 62 und 64). Damit ist die Gefahr der Überfeuchtung einzelner Feststoffpartikel geringer als bei niedrigeren Luftgeschwindigkeiten bzw. geringeren Luftvolumenströmen. Es müsste sich somit bei einer Erhöhung des Volumenstromes der Zerstäubungsluft theoretisch ein geringerer Anteil an agglomeriertem Produkt ergeben. Zusätzlich führt ein höheres Luft/Flüssigkeitsverhältnis, wie in Abbildung 4.48 gezeigt, zu einer Reduzierung der mittleren Tropfengröße. Auch dies kann u.U. die Agglomeration reduzieren. Das Ausschleusen größerer Luftmassen aus dem Mischerinneren kann in diesem Zusammenhang jedoch Probleme bereiten.

Ein dritter identifizierter prozessseitiger Einflussparameter ist die Tropfengröße. Größere Tropfen führen gemäß der Modellrechnung zu geringeren Agglomeratanteilen, da die zur Verfügung stehende Abscheidefläche (vgl. Abb. 2.24) mit zunehmendem Tropfendurchmesser geringer wird. Andererseits dringen große Tropfen langsamer und bei nicht benetzenden Verhältnissen gar nicht in poröse Partikeln ein. Dadurch kann im Gegensatz zum Ergebnis der Modellierung, welche die Tropfenpenetration nicht berücksichtigt, bei größeren Tropfen u.U. auch eine zunehmende Agglomeration zu beobachten sein.

Erwähnenswert ist, dass es sich bei diesen Überlegungen um die Ergebnisse einer theoretischen Modellierung handelt, die es experimentell zu überprüfen gilt. Bei der Diskussion dieser Modellvorgaben ist zu beachten, dass die Modellierung ausschließlich die Abscheidung der Tropfen durch die Partikeln berücksichtigt. Kollisionen zwischen Partikeln bzw. Agglomeraten, welche beim Vermischen der Partikeln im mechanischen Wirbelbett stattfinden, Haftwahrscheinlichkeiten der Partikeln untereinander sowie eine mögliche Partikelzerstörung infolge der Scherbeanspruchung im mechanischen Wirbelbett bleiben unberücksichtigt.

Das vorgestellte Modell erlaubt das Identifizieren möglicher Einflussparameter auf die Agglomeration beim Einsprühen von Flüssigkeiten in bewegte Pulverschüttungen. Gleichzeitig gibt die Modellierung für jeden Parameter die Richtung der Einflussnahme an. Anhand des Flüssigkeitsdurchsatzes und der Partikelgeschwindigkeit wurde die Eignung der Modellierung überprüft. Das Modell war dabei in der Lage, für die untersuchten Produkte den Einfluss der ausgewählten Prozessparameter in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen vorherzusagen. Somit ist die Modellierung durchaus geeignet die untersuchten Prozesse effizienter zu gestalten und kann als ein wirksames Instrument zur Prozessoptimierung eingesetzt werden.

## 5 Schlussfolgerungen und Perspektiven

In dieser Arbeit stehen neben diversen verfahrenstechnischen Einflussgrößen auf die Partikelgröße und Fließfähigkeit der Pulver die stattfindenden Benetzungsvorgänge im Vordergrund. Sämtliche diesbezügliche Erkenntnisse können problemlos auf eine Vielzahl anderer Befeuchtungsprozesse übertragen werden.

Für die betrachteten Prozesse ist sowohl das Spreiten der Flüssigkeit auf einzelnen Partikeloberflächen, als auch die Penetration von Flüssigkeit in die Partikelporen von Bedeutung. Das Benetzen einer festen Oberfläche wird stark von deren Rauigkeit bestimmt. Für das Spreiten eines Flüssigkeitstropfens auf einer rauhen Oberfläche wurde ein zweidimensionales Modell konzipiert. Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass die beobachtete Rauigkeitsabhängigkeit des sich einstellenden Kontaktwinkels ein rein geometrischer Effekt ist. In diesem Zusammenhang ist zwischen einem mikroskopischen, materialabhängigen und einem makroskopischen, messtechnisch ermittelten Benetzungswinkel zu unterscheiden. Infolge der Rauigkeit ändert sich bei konstantem mikroskopischen Kontaktwinkel lediglich der makroskopisch zu beobachtende Benetzungswinkel in Abhängigkeit von der Geometrie der Rauigkeiten. Unter Verwendung des vorgestellten Modells ist es möglich, z.B. die als Kontaktwinkelhysterese beobachtete Differenz zwischen dem makroskopischen Vorrück- und dem Rückzugswinkel zu erklären. Gleiches gilt auch für die rauigkeitsbedingte Zunahme des makroskopischen Kontaktwinkels auf nicht benetzenden Oberflächen. Oft wird aber bei Kontaktwinkeln von unter  $90^\circ$  eine Erniedrigung des Benetzungswinkels bei einer Zunahme der Rauhtiefe beobachtet [11, 39]. Dieser Befund steht jedoch nicht im Widerspruch zu dem hier vorgestellten Modell, da zu beachten ist, dass die Rauigkeiten wie Kapillaren wirken können. Infolge des herrschenden Kapillardruckes wird Flüssigkeit aus dem Bereich der Dreiphasenkontaklinie abgezogen und der Vorrückwinkel geht in den niedrigeren Rückzugswinkel über. Weiterhin ist beim Spreiten auch der Laplacedruck des liegenden Tropfens zu berücksichtigen. Wie dargelegt, unterstützt dieser im Tropfeninneren herrschende Druck das Eindringen von Flüssigkeiten in einzelne Kapillaren. Dies erklärt die von Good und Koo [33] festgestellte Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Tropfengröße bei einer Messung nach der Methode des liegenden Tropfens.

Gemäß diesen Überlegungen hängt der auf rauhen Oberflächen gemessene Benetzungswinkel von der Neigung der Rauigkeitsflanken, dem Abstand der Rauigkeiten, der Tropfengröße und dem Kapillardruck der Rauigkeitsvertiefungen ab. Damit kann der eigentliche Materialkennwert, nämlich der mikroskopische Kontaktwinkel, mit der Methode des liegenden Tropfens ausschließlich durch eine Messung auf einer sehr glatten Materialoberfläche bestimmt werden. Eine exakte Berechnung des Einflusses der Rauigkeit auf die Benetzung fester Oberflächen erscheint in Anbetracht der Vielzahl an Einflussgrößen und der unbekanntenen lokalen Geometrie der Feststoffoberfläche z.Zt. nicht möglich.

Die Bestimmung des mikroskopischen Kontaktwinkels eines Pulvers unter Verwendung eines Tablettenpresslings führt aus den genannten Gründen aufgrund der vorhandenen Oberflächenrauigkeit und Porosität zu fehlerhaften Ergebnissen. Die von Buckton [10] und Kiesvaara & Yliruusi [44] gefundene Abhängigkeit des Kontaktwinkels vom Pressdruck der Tabletten beruht somit vermutlich weniger, wie von diesen Autoren angenommen, auf chemischen Veränderungen des Feststoffes, sondern vielmehr auf den Rauigkeitseinflüssen auf den Kontaktwinkel [63].

Neben dem Spreiten einzelner Flüssigkeitstropfen auf der Partikeloberfläche spielt die Penetration der Tropfenflüssigkeit in die intra- und interpartikulären Poren für die untersuchten Prozesse eine bedeutende Rolle. Grundsätzlich kann das Aufsteigen von Flüssigkeiten in einzelnen Kapillaren mit der Washburn-Gleichung berechnet werden. Dabei ist jedoch zu unterscheiden, ob die Flüssigkeit aus einem Kontinuum oder aus einem einzelnen Tropfen in die Kapillaren eindringt. Beim Vorliegen von Einzeltropfen ist neben dem Kapillardruck auch noch der Laplacedruck des Tropfens bei der Berechnung der Penetrationskinetik zu berücksichtigen. Die Experimente zeigen, dass das Aufsteigen der Flüssigkeit in einzelnen Kapillaren kein stetiger Prozess ist. Vermutlich sind geometrische Strukturen der Innenwände der Kapillaren (z.B. deren Neigung gegen die Vertikale) für ein Stagnieren, bzw. ein sprunghaftes Ansteigen des Flüssigkeitsmeniskus verantwortlich. Bei einigen Kapillaren wurde erst gar kein Eindringen der Flüssigkeit beobachtet. Dies kann mit bestimmten Geometrien des Mundstücks der Kapillaren erklärt werden und würde bedeuten, dass vermutlich auch im Fall einer von Poren durchsetzten Oberfläche die Flüssigkeit in einige dieser Poren nicht einzudringen vermag. Diese Tatsache kann ggf. bei der Entwicklung wasserabweisender Feststoffoberflächen von Bedeutung sein. Es wurde gezeigt, dass auch nicht benetzende Flüssigkeiten in einzelne Kapillaren einzudringen vermögen, sofern das Verhältnis zwischen Kapillar- und Tropfenradius ausreichend groß ist, bzw. einen kritischen Wert nicht unterschreitet. D.h., auch nicht benetzende Flüssigkeiten können in poröse Systeme penetrieren, sofern sie in Form ausreichend kleiner Tropfen mit dem Feststoff in Kontakt gebracht werden.

In Analogie zum Benetzen einzelner Kapillaren kann auch der Vorgang des Durchfeuchtens von Partikelhaufwerken und sonstigen porösen Feststoffsystemen mit einer modifizierten Form der Washburn-Gleichung berechnet werden. Als Porenradius kann dabei die mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porenweite verwendet werden. Da dieser Porenradius nicht zwingend mit dem für das Durchfeuchten des Haufwerkes relevanten Porendurchmesser identisch ist und verschiedene Längen und Geometrien der Kapillaren zu berücksichtigen sind, ein entsprechender Formfaktor  $\Psi_a$  eingeführt. Mit einem Formfaktor  $\Psi_a$  von 0.14 und dem Porenradius der Quecksilberporosimetrie ist es möglich, das Durchfeuchten von Partikelschüttungen und sonstigen porösen Systemen mit ausreichender Genauigkeit zu berechnen. Die modifizierte Washburn-Gleichung kann zudem auch für nichtnewton'sche und hochviskose Flüssigkeiten Anwendung finden. Für die Berechnung ist in diesem Fall die genaue Kenntnis der Rheologie der Flüssigkeit und hier insbesondere deren Abhängigkeit vom Schergefälle nötig.

Eine Berechnung auf Grundlage der Gleichung von Carman und Kozeny, in Verbindung mit dem hydraulischen Durchmesser und einem für sämtliche porösen Systeme konstanten Anpassungsfaktor  $\Psi_b$  liefert kein befriedigendes Ergebnis. Da sich der hydraulische Durchmesser aus der spezifischen Oberfläche des Porensystemes berechnet, ist das Ergebnis sehr stark von der Oberflächenrauigkeit der Partikeln, der Partikelform und der Partikelporosität abhängig. Eine Berechnung des hydraulischen Durchmessers auf der Basis der spezifischen Oberfläche des interpartikulären und nicht des gesamten Porensystemes würde hier sicherlich zu einem besseren Ergebnis bzw. einer geringeren Variationsbreite des Formfaktors  $\Psi_b$  führen.

Unter Verwendung der modifizierten Washburn-Gleichung kann, in Verbindung mit einem gemessenen oder geschätzten Durchmesser des liegenden Tropfens, die Penetration eines Tropfens in eine poröse Oberfläche modelliert werden. Somit ist es möglich, die Penetrationszeiten einzelner Tropfen näherungsweise zu berechnen. Einer genauen Berechnung dieses Durchmessers stehen die nicht quantifizierbaren Rauigkeitseinflüsse auf den makroskopischen Kontaktwinkel im Wege. Die zu beobachtenden Abweichungen zwischen der Modellierung und dem Experiment können wie folgt erklärt werden: Zu Beginn des Penetrationsvorganges verläuft der Prozess im Vergleich zur entsprechenden Berechnung wesentlich langsamer ab, da hier der Vorgang des Spreitens der Flüssigkeit parallel zum Eindringen der flüssigen Phase in die Poren stattfindet. Für die Modellierung wird demgegenüber vorausgesetzt, dass der maximale Durchmesser des liegenden Tropfens gleich zu Beginn des Vorganges vorliegt. Für die Berechnung wurde weiterhin angenommen, dass sich die Flüssigkeit in der Feststoffmatrix lediglich in eine Raumrichtung ausbreitet. Da dies nicht der Fall ist, werden im Experiment gegen Ende der Tropfenpenetration höhere Penetrationsraten beobachtet als berechnet. Die Größenordnung der Penetrationszeit bietet möglicherweise eine Erklärung für verschiedene Effekte beim Flüssigkeitszusatz zu pulverförmigen Stoffen.

Die Fließfähigkeit und Partikelgröße sind wichtige Qualitätsparameter der hergestellten Produkte. Dahingehend wurden stoffliche, anlagentechnische und prozessseitige Einflussgrößen auf diese Produkteigenschaften untersucht.

Die Abhängigkeit der Agglomeration und der Fließfähigkeit von der Menge der zugeetzten Flüssigkeit kann zur Definition einer maximalen Flüssigkeitskapazität der Pulverprodukte verwendet werden. Wird ab einem bestimmten Flüssigkeitszusatz eine wesentlich verschlechterte Fließfähigkeit und eine deutliche Zunahme der Partikelgröße beobachtet, so kann der betreffende Flüssigkeitsgehalt als diejenige Flüssigkeitsmenge, welche das Pulver maximal aufzunehmen vermag, definiert werden. Bei derartigen Produkten korreliert dieser Zustand mit einer Sättigung des Partikelinneren. Bei porösen Einzelpartikeln kann demnach die maximale Flüssigkeitskapazität des betreffenden Pulvers aus der Partikelporosität berechnet werden. Bei nicht porösen Einzelpartikeln bietet die von Leuenberger angegebene empirische Gleichung 42 eine Möglichkeit, den kritischen Flüssigkeitsgehalt abzu-

schätzen. Diese kritische Produktfeuchte sollte im Verlauf des Prozesses nicht überschritten werden.

Es wurde festgestellt, dass die Art der verwendeten Flüssigkeit bei porösen Pulverpartikeln im Gegensatz zu den Partikeleigenschaften bei einer feinen Zerstäubung der flüssigen Komponente kaum einen Einfluss auf die Eigenschaften der Produkte hat. D.h., bei ausreichend feiner Zerstäubung können einem bestimmten Pulver stets die gleichen Mengen beliebiger Flüssigkeiten zugesetzt werden. Dabei ändern sich die Pulvereigenschaften unterhalb des kritischen Flüssigkeitsgehaltes nur unwesentlich. Damit gewinnt die Auswahl geeigneter Pulverprodukte z.B. als Trägerstoffe für Farb- und Aromenlösungen zunehmend an Bedeutung. Auch für pulverförmige Feststoffe gilt, dass beim Durchfeuchten der Partikeln nicht nur der Kapillardruck, sondern auch der Laplacedruck zu berücksichtigen ist. Durch feines Zerstäuben ist es gelungen, ein Pulver (hydrophobierte Kieselsäure) mit einer nicht benetzenden Flüssigkeit ( $\Theta = 120^\circ$ , Wasser) zu durchfeuchten. Diese Erkenntnis eröffnet ein weites Feld von verfahrenstechnischen Anwendungsmöglichkeiten in der chemischen und pharmazeutischen Industrie. Aber auch für die Lebensmittelindustrie könnte dieser Effekt durchaus von Bedeutung sein. So ist es z.B. denkbar, dass hydrophobe, poröse Pulver als Trägerstoffe für hydrophile Wirkstofflösungen eingesetzt werden. Die Verwendung derartiger Trägerstoffe würde ein schlagartiges und vollständiges Freisetzen des Wirkstoffes in einem wässrigen Milieu bewirken. Weiterhin ist es möglich, stark fetthaltige Lebensmittelpulver über eine feine Zerstäubung mit wässrigen Farb- und Aromastoffen zu versetzen.

Bei nicht porösen Einzelpartikeln haben die Eigenschaften der verwendeten Flüssigkeit und hier im besonderen ihre Viskosität einen deutlichen Einfluss auf die Produktqualität. Hohe Viskositäten begünstigen die Agglomeration und führen zu einer verschlechterten Fließfähigkeit der Endprodukte. Bei derartigen Produkten macht es durchaus Sinn, neben einer feinen Zerstäubung auch die Viskosität der Flüssigkeit abzusenken.

Für die Qualität der Endprodukte ist die Art der Flüssigkeitszugabe im Pflugscharmischer von großer Bedeutung. Bei zur Agglomeration neigenden Pulverarten wie der Stärke, liefert ein Zusatz der flüssigen Komponente über eine Zweistoffdüse die geringste Agglomeration und das homogenste Produkt. Eine Ausnahme bildet hier die aus hochporösen Einzelpartikeln bestehende Kieselsäure. Bei Zusatz von Speiseöl hat die Art der Flüssigkeitszugabe keinen merklichen Einfluss auf die Produktqualität. Wird aber eine höher viskose Flüssigkeit wie die 0.5 %ige Xanthanlösung, verwendet, so zeigt sich auch hier ein deutlicher Effekt der Art und Weise wie die Flüssigkeit zugegeben wird. Ein Einsprühen der flüssigen Komponenten über eine Zweistoffdüse liefert die höchsten Produktqualitäten.

Neben diesen produktbezogenen und anlagentechnischen Einflussgrößen sind eine Reihe prozessseitiger Einflussparameter relevant.

Bei erstarrenden Flüssigkeiten ist eine möglichst heiße Zugabe der flüssigen Fettphase von Vorteil, da dadurch eine gleichmäßige Agglomeration des Partikelkollektives bewirkt werden kann. Dies vermag bei einigen Pulverprodukten die



Fließfähigkeit der Schüttung erheblich zu verbessern, macht aber gleichzeitig auch ein Absieben des Produktes erforderlich. Daher ist es möglich, durch eine Erhöhung der Fetttemperatur die Qualität von Produkten wie Trockensuppen, Brühen und Trockensoßen, denen Fettanteile zugesetzt werden, erheblich zu verbessern.

In vielen industriellen Prozessen gilt es, Agglomerationseffekte, und hier vor allem eine partielle Agglomeration der Pulverschüttung zu vermeiden. So sind z.B. bei der Produktion aromatisierter Tabakpulver oder bei der Herstellung von Gewürz- und Backmischungen einzelne feuchte, größere Agglomerate unerwünscht, da sie eine Abnahme der Mikrohomogenität des Produktes bedeuten. Daher ist es ein erklärtes Ziel dieser Industriezweige, eine Agglomeration bei der Herstellung ihrer Produkte möglichst zu vermeiden. Ein geringerer Flüssigkeitsdurchsatz durch die Düse und eine Intensivierung des Fluidisierens der Pulverkomponente reduziert die beobachtete partielle, ungleichmäßige Agglomeration des Produktes. Dieser experimentelle Befund bestätigt die Ergebnisse einer Modellierung der Agglomeration des Pulvers beim Einsprühen von Flüssigkeiten in bewegte Pulverschüttungen. Um mögliche, unerwünschte Agglomerationseffekte zu vermeiden, sollte der Mischer daher bei möglichst hohen Drehzahlen betrieben und der Flüssigkeitsdurchsatz der verwendeten Düsen weitgehend reduziert werden. Limitierend wirken in der Regel die vorgegebenen Prozesszeiten, welche üblicherweise im Bereich von 6 bis 20 Minuten liegen. Die Modellierung identifiziert folgende weitere Einflussgrößen auf die Agglomeration im Pflugscharmischer: Die Luftgeschwindigkeit, die Tropfengröße sowie die Partikeldichte in der Umgebung des Sprühkegels. Gemäß den Berechnungen bewirkt eine Erhöhung der Luftgeschwindigkeit und eine Zunahme der Partikeldichte im Mischer eine Abnahme der Agglomeration im Sprühkegel. Das vorgestellte Modell ist offensichtlich in der Lage, verschiedene Einflüsse auf die Agglomeration im Pflugscharmischer in Übereinstimmung mit entsprechenden experimentellen Ergebnissen zu identifizieren. Es erlaubt jedoch in Anbetracht der Vielzahl an vereinfachenden Annahmen und der Vielfalt der Einflussgrößen kein exaktes Quantifizieren der auftretenden Agglomerationseffekte.

Generell kann über eine gezielte Variation der aufgezählten verfahrenstechnischen Parameter die Qualität der betreffenden Produkte durch eine Minimierung der Agglomerationseffekte erheblich verbessert werden.

## 6 Zusammenfassung

Ziel war es, den Prozess des Anreicherns und Benetzens von Pulvern mit Flüssigkeiten zu untersuchen. Einen Schwerpunkt stellten dabei die Benetzungsvorgänge dar. Unter Verwendung verschiedener Flüssigkeiten wie Hexan, Glycerin, Wasser, Toluol, Benzylalkohol und Speiseöl, sowie diverser Feststoffsysteme wie Glaskapillaren, Glasplatten, Kunststoffstreifen, Sinterkunststoffen, Glaskugelpulvern, Glasmehl und einem Kochsalzpulver wurden eine Reihe grundlegender Benetzungsphänomene untersucht. Dabei ist zwischen dem Spreiten der Flüssigkeit auf den Feststoffoberflächen und deren Penetration in das poröse Innere einzelner Partikeln zu unterscheiden. Das Spreiten hängt neben der chemischen Zusammensetzung der festen und der flüssigen Phase auch von der Struktur der Feststoffoberfläche ab. Der in diesem Zusammenhang relevante Einfluss der Rauigkeit auf den Kontaktwinkel konnte qualitativ anhand eines einfachen, geometrischen Modells unter Berücksichtigung des Laplacedruckes der Tropfen und des Kapillardruckes der Rauigkeiten erklärt werden. Tropfen benetzender Flüssigkeiten dringen stets in Poren, mit welchen sie in Kontakt kommen, ein. Aber auch eine Penetration von Tropfen nicht benetzender Flüssigkeiten in einzelne Kapillaren ist, wie gezeigt, möglich, sofern ein kritisches Verhältnis zwischen Tropfen- und Porenradius nicht überschritten wird. Des weiteren wurde die Kinetik des Durchfeuchtens von Pulverschüttungen untersucht. Unter Verwendung einer modifizierten Form der Washburn-Gleichung, dem gemessenen Radius der Poren und eines entsprechenden Formfaktors konnte die Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene, in Form eines Kontinuums vorliegende Flüssigkeiten in die Pulverschüttungen eindringen, berechnet werden. Auf der Basis dieser modifizierten Washburn-Gleichung wurde ein einfaches Modell für die Tropfenpenetration in poröse Oberflächen entwickelt und experimentell verifiziert.

In einer Reihe weiterer Versuche wurden verschiedene Pulver wie Stärke, Kieselsäure, ein Gewürzpulver und Kochsalz im Pflugscharmischer mit Flüssigkeiten wie Speiseöl, Wasser, geschmolzenem Rinderfett sowie einer Hydrokolloidlösung versetzt. Dabei sollten die verschiedenen stofflichen, anlagentechnischen und prozessseitigen Einflussfaktoren auf die Fließfähigkeit und die Partikelgröße der Pulver identifiziert werden.

Es konnte gezeigt werden, dass bei hochporösen Einzelpartikeln und einer ausreichend feinen Zerstäubung sämtliche Flüssigkeit in die Partikeln penetriert. Daher ändern sich die Fließfähigkeit und die Partikelgröße des Pulvers bis zur Sättigung des Partikelinneren nur unwesentlich. Anders ist dies bei agglomerierenden Pulverprodukten, welche aus nicht porösen Einzelpartikeln bestehen. Hier hat die Flüssigkeit einen erheblichen Einfluss auf die pulvertypischen Eigenschaften, da sie auf der Partikeloberfläche vorliegt.

Auf der Grundlage der Agglomeration kann eine maximale Flüssigkeitskonzentration der Pulver definiert werden. Unter Verwendung der von Leuenberger [50] angegebenen Gleichung 42, bzw. unter Voraussetzen einer bestimmten Partikelporosität war es möglich, diese kritische Produktfeuchte der Pulver zu berechnen.

Weiterhin konnte in Übereinstimmung mit den Überlegungen zur Benetzungsfähigkeit ein aus porösen Einzelpartikeln bestehendes Pulverprodukt, bei feinem Verdüsen der flüssigen Komponente, mit einer nicht benetzenden Flüssigkeit durchfeuchtet werden.

Oft ist es ein erklärtes Ziel, eine Agglomeration der Produkte bei Zusatz der flüssigen Phase möglichst zu verhindern. Daher wurde untersucht, welche Form der Flüssigkeitszugabe zum Vermeiden einer unerwünschten Agglomeration am geeignetsten ist. Es zeigte sich, dass bei zur Agglomeration neigenden Pulverprodukten eine Zugabe der Flüssigkeit über Zweistoffdüsen die geringste Änderung der Partikelgröße bewirkt.

Abschließend erfolgte eine Diskussion verschiedener prozesseitiger Einflussgrößen. Beim Zusatz erstarrender Fettkomponenten kann über eine erhöhte Temperatur der flüssigen Phase eine gleichmäßige vollständige Agglomeration des Pulvers induziert werden. Das Produkt weist infolgedessen eine erheblich verbesserte Fließfähigkeit auf, muss jedoch aufgrund der Agglomeration abgesiebt werden. Für die unerwünschte partielle Agglomeration eines Pulvers im Sprühkegel einer Düse, über welche die Flüssigkeit zugegeben wird, wurde ein auf verschiedenen Massen- und Impulsbilanzen beruhendes Modell erarbeitet und experimentell überprüft. Es zeigte sich, dass eine Verringerung des Flüssigkeitsdurchsatzes durch die Düse und eine Intensivierung der Fluidisierung der Partikeln den Anteil an agglomeriertem Produkt erheblich zu reduzieren vermag.

Somit trägt diese Arbeit zu einem besseren Verständnis der grundlegenden Benetzungsprozesse bei und ermöglicht gleichzeitig eine gezielte Variation der untersuchten Einflussgrößen im Sinne einer Verbesserung der Fließfähigkeit und Optimierung der Partikelgröße der Produkte .

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Rauhigkeitseinflüsse auf den makroskopischen Kontaktwinkel
Abb. 2.2	Eindringen von nichtbenetzenden Flüssigkeiten in Einzelkapillaren
Abb. 2.3	Druckverläufe beim Eindringen einer nicht benetzenden Flüssigkeit in eine Kapillare
Abb. 2.4	Druckverläufe beim Eindringen einer benetzenden Flüssigkeit in eine Kapillare
Abb. 2.5	Rauhigkeiten der Kapillarwand
Abb. 2.6	Kapillare Steiggeschwindigkeit bei unterschiedlicher Steigung der Kapillarwand
Abb. 2.7	Kapillareffekte auf rauhen Oberflächen
Abb. 2.8	Tatsächliche Porengrößenverteilung und Äquivalentdurchmesser der Poren einer Pulverschüttung
Abb. 2.9	Modell für das Eindringen eines Tropfens in eine poröse Feststoffmatrix
Abb. 2.10	Sättigen intrapartikulärer Poren
Abb. 2.11	Sättigen interpartikulärer Poren bzw. Agglomeration
Abb. 2.12	Feststoffüberzug von stabilen Tropfen
Abb. 2.13	Flüssigkeitsfilme auf Feststoffoberflächen
Abb. 2.14	Unit-operations beim Anreichern von Pulvern mit Flüssigkeiten
Abb. 2.15	Mit Zweistoffdüsen ausgerüsteter Pflugscharmischer (aromatisierte Tabakpulver; Fa. <i>Alois Pöschl Tabakfabriken / Geisenhausen</i> )
Abb. 2.16	Mit einer Einstoffdüse und einem Messerkopf ausgestatteter Pflugscharmischer
Abb. 2.17	Aufbau der Ringscherzelle
Abb. 2.18	Ergebnis einer Fließortmessung
Abb. 2.19	Agglomerationsmechanismus bei $R_t > r_p$
Abb. 2.20	Agglomerationsmechanismus bei $R_t < r_p$
Abb. 2.21	Austrocknen von Flüssigkeitsbrücken bei porösen Einzelpartikeln
Abb. 2.22	Modell des Mischer/Düsensystems
Abb. 2.23	Einflussgrößen für die Modellierung; Sprühkegelelement $i$
Abb. 2.24	Abscheidefläche eines Partikels
Abb. 3.1	Partikelgrößenverteilungen der Glaspulver
Abb. 3.2	Partikelgrößenverteilungen der Kochsalzfraktionen
Abb. 3.3	Partikelgrößenverteilungen verschiedener Pulver
Abb. 3.4	Kartoffelstärke
Abb. 3.5	Kochsalz (Fraktion 1)

Abb. 3.6	Gewürzpulver
Abb. 3.7	Kieselsäure
Abb. 3.8	Glaskugeln (Fraktion 1)
Abb. 3.9	Glassplitter
Abb. 3.10	Porengrößenverteilung der Kieselsäure (Sipernat 22, intra- und interpartikuläre Poren)
Abb. 3.11	Porengrößenverteilung einer Glaskugelschüttung (Glaskugelfraktion 1) und einer Schüttung aus Glassplittern
Abb. 3.12	Aufgerauhte Kunststoffoberfläche
Abb. 3.13	Aufgerauhte Glasoberfläche
Abb. 3.14	Oberfläche der Kunststoffmembran mit einer Porenweite von $d_{Hg} = 51 \mu\text{m}$
Abb. 3.15	Scherviskosität der verwendeten Xanthanlösung in Abhängigkeit vom Scher- gefälle bei 20 °C
Abb. 3.16	Meßaufbau zur Kontaktwinkelmessung von Pulver/Flüssigkeitssystemen
Abb. 3.17	Probeküvette für das Kontaktwinkelmeßgerät <i>K12</i>
Abb. 3.18	Ermittlung des Kontaktwinkels einer Pulverschüttung mit der Steighöhen- methode für das System Kieselsäure/Wasser
Abb. 3.19	Versuchsanlage zum Anreichern von Pulvern mit Flüssigkeiten
Abb. 3.20	Mischertrommel des Pflugscharmischers
Abb. 3.21	Pflugscharmischer mit eingesetzter Düslanze
Abb. 3.22	Zweistoffdüse Modell 970
Abb. 3.23	Neu entwickelte Zweistoffdüse 0/61 Form 7-1
Abb. 3.24	Hohlkegel-Druckdüse
Abb. 3.25	Neuentwickelte Mundstückgeometrie der Düse 0/61
Abb. 4.1	Zeitliche Verläufe der Steighöhe für das Benetzen von unbehandelten Glas- kapillaren mit Glycerin [ <i>Merck</i> ]
Abb. 4.2	Vergleich der gemessenen und der berechneten Steighöhen beim Eindringen von Wasser in unbehandelte Glaskapillaren mit unterschiedlichen Kapillar- radien
Abb. 4.3	Vergleich der gemessenen und der berechneten Steighöhen beim Eindringen von Glycerin [ <i>Merck</i> ] in unbehandelte Glaskapillaren mit unterschiedlichen Kapillarradien
Abb. 4.4	Eintauchen einer hydrophobierten Kapillare in Wasser
Abb. 4.5	Eindringen von Wasser in eine Kapillare bei einem Benetzungswinkel von 120°
Abb. 4.6	Möglichkeit des Eindringens von Tropfen nicht benetzender Flüssigkeiten in hydrophobierte Kapillaren mit unterschiedlichen Durchmessern
Abb. 4.7	Berechnete und gemessene Eindringzeiten diverser Flüssigkeiten in hydro- phobierte Kapillaren für Tropfenradien zwischen 900 und 1200 $\mu\text{m}$

- Abb. 4.8 Eindringgeschwindigkeiten von unterschiedlich großen Glycerintropfen in eine hydrophobierte Kapillare mit einem Radius von 455  $\mu\text{m}$  (Kontaktwinkel 96°)
- Abb. 4.9 Eindringgeschwindigkeiten von unterschiedlich großen Tropfen einer 0.5 %igen Xanthanlösung in eine hydrophobierte Kapillare mit einem Radius von 455  $\mu\text{m}$  (Kontaktwinkel 108°)
- Abb. 4.10 Durchfeuchten verschiedener Glasparkelschüttungen unterschiedlicher Partikelform und -größe mit Wasser
- Abb. 4.11 Durchfeuchten von Kochsalzschüttungen unterschiedlicher Partikelgröße mit Benzylalkohol
- Abb. 4.12 Durchfeuchten von Kochsalzschüttungen unterschiedlicher Partikelgröße mit Toluol
- Abb. 4.13 Durchfeuchten von Kochsalzschüttungen unterschiedlicher Partikelgröße mit Hexan
- Abb. 4.14 Durchfeuchten einer Kieselsäureschüttung mit Wasser
- Abb. 4.15 Berechnete und gemessene Steighöhe für das Eindringen von Glycerin [Backer] in eine Kochsalzschüttung (Mischfraktion)
- Abb. 4.16 Ermitteln des Kontaktwinkels einer 0.5 %igen Xanthanlösung mit Kochsalz durch Auftragung der, gemäß den rheologischen Eigenschaften potenzierten Steighöhe über der Zeit
- Abb. 4.17 Durchfeuchten von Kochsalz (Mischfraktion) mit unterschiedlich konzentrierten Xanthanlösungen
- Abb. 4.18 Häufigkeitsverteilung der Formfaktoren für den mittels Quecksilberporosimetrie ermittelten Porendurchmesser
- Abb. 4.19 Häufigkeitsverteilung der Formfaktoren für den mit der spezifischen Oberfläche berechneten hydraulischen Porendurchmesser
- Abb. 4.20 Sättigungsgrade von mit verschiedenen Flüssigkeiten durchfeuchteten Pulverschüttungen
- Abb. 4.21 Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf nicht benetzenden Kunststoffoberflächen mit unterschiedlichen Rauigkeiten
- Abb. 4.22 Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf benetzenden Glasoberflächen mit unterschiedlichen Rauigkeiten
- Abb. 4.23 Zeitabhängigkeit des Kontaktwinkels von Wasser auf PE- und Glasoberflächen unterschiedlicher Rauigkeiten (die Kontaktwinkelmessung erfolgte senkrecht zur Richtung der Rauigkeiten)
- Abb. 4.24 Eindringen von Speiseöltropfen in poröse Sinterkunststoffe unterschiedlicher Porenweite
- Abb. 4.25 Berechnete und gemessene Volumenabnahme beim Eindringen von Speiseöltropfen in eine poröse Kunststoffschicht
- Abb. 4.26 Berechnete und gemessene Volumenabnahme beim Eindringen von Benzylalkoholtropfen in eine poröse Kunststoffschicht
- Abb. 4.27 Agglomeration verschiedener Pulver beim Zusatz von Speiseöl in Abhängigkeit von der Sättigung der Schüttung
- Abb. 4.28 Gegenüberstellung der berechneten und der gemessenen kritischen Produktfeuchten

- Abb. 4.29 Partikelgröße einer Kieselsäure mit unterschiedlichen Speiseölgehalten
- Abb. 4.30 Fließorte eines mit unterschiedlichen Mengen an Speiseöl versetzten Stärkepulvers
- Abb. 4.31 Fließorte eines mit unterschiedlichen Mengen an Speiseöl versetzten Gewürzpulvers
- Abb. 4.32 Fließorte von mit unterschiedlichen Mengen an Speiseöl versetztem Kochsalz
- Abb. 4.33 Fließorte von mit unterschiedlichen Mengen an Speiseöl versetzter Kieselsäure
- Abb. 4.34 Kohäsion der mit Öl versetzten Pulverprodukte
- Abb. 4.35 Kochsalz mit 5 % Speiseöl
- Abb. 4.36 Kochsalz mit 15 % Speiseöl
- Abb. 4.37 Stärke mit 40 % Speiseöl
- Abb. 4.38 Stärke mit 60 % Speiseöl
- Abb. 4.39 Gewürzpulver mit 10 % Speiseöl
- Abb. 4.40 Gewürzpulver mit 30 % Speiseöl
- Abb. 4.41 Kieselsäure mit 60 % Speiseöl
- Abb. 4.42 Kieselsäure mit 70 % Speiseöl
- Abb. 4.43 Für die Penetration von Tropfen verschiedener Flüssigkeiten in einzelne Kieselsäurepartikel berechnete Zeiten
- Abb. 4.44 Partikelgrößenverteilung eines mit verschiedenen Flüssigkeiten angereicherten Kieselsäurepulvers (Flüssigkeitsgehalt jeweils 30 %)
- Abb. 4.45 Fließorte eines mit verschiedenen Flüssigkeiten angereicherten Kieselsäurepulvers (Flüssigkeitsgehalt jeweils 30 %)
- Abb. 4.46 Partikelgrößenverteilung eines mit verschiedenen Flüssigkeiten angereicherten Stärkepulvers (Flüssigkeitsgehalt jeweils 30 %)
- Abb. 4.47 Fließorte eines mit zwei unterschiedlichen Flüssigkeiten angereicherten Stärkepulvers (Flüssigkeitsgehalt jeweils 30 %)
- Abb. 4.48 Tropfengrößenverteilung beim Eindüsen von Wasser in eine Schüttung der hydrophobierten Kieselsäure (Sipernat D 17; Zweistoffdüse Modell 970)
- Abb. 4.49 Hydrophobierte Kieselsäure, auf welche 30 % angefärbtes Wasser aufgesprüht wurde; unmittelbar nach dem Sprühvorgang
- Abb. 4.50 Hydrophobierte Kieselsäure, zu welcher 30 % angefärbtes Wasser als Kontinuum zugegeben wurde; unmittelbar nach dem Mischprozess
- Abb. 4.51 Hydrophobierte Kieselsäure, auf welche 30 % angefärbtes Wasser aufgesprüht wurde; nach 3 weiteren Minuten Mischzeit
- Abb. 4.52 Hydrophobierte Kieselsäure, zu welcher 30 % angefärbtes Wasser als Kontinuum zugegeben wurde; nach drei weiteren Minuten Mischzeit
- Abb. 4.53 Partikelgrößenverteilungen von mit 30 % Speiseöl versetzten Kieselsäurepulvern bei unterschiedlicher Flüssigkeitszugabe

- Abb. 4.54 Partikelgrößenverteilungen von mit 0.5 %iger Xanthanlösung versetzten Kieselsäurepulvern bei unterschiedlicher Flüssigkeitszugabe
- Abb. 4.55 Partikelgrößenverteilungen von mit 30 % Speiseöl versetzten Stärkepulvern bei unterschiedlicher Flüssigkeitszugabe
- Abb. 4.56 Partikelgrößenverteilungen von bei unterschiedlichen Temperaturen mit jeweils 30 % Rinderfett versetzten Pulvern
- Abb. 4.57 Fließorte von bei unterschiedlichen Temperaturen mit jeweils 30 % Rinderfett versetzten Pulvern
- Abb. 4.58 Einsprühen von 30 % Speiseöl in eine Stärkeschüttung; Mischerdrehzahl  $n = 290 \text{ 1/min}$ ; Vergleich der berechneten Agglomeratanteile und Agglomeratfeuchte mit Messwerten bei Variation des Flüssigkeitsmassenstromes durch die Düse
- Abb. 4.59 Einsprühen von 20 % Speiseöl in eine Gewürzpulverschüttung; Mischerdrehzahl  $n = 290 \text{ 1/min}$ ; Vergleich der berechneten Agglomeratanteile und Agglomeratfeuchte mit Messwerten bei Variation des Flüssigkeitsmassenstromes durch die Düse
- Abb. 4.60 Einsprühen von 30 % Speiseöl in eine Stärkeschüttung; Flüssigkeitsdurchsatz durch die Düse  $1 \text{ g/s}$ ; Vergleich der berechneten Agglomeratanteile und Agglomeratfeuchte mit Messwerten bei Variation der Mischerdrehzahl
- Abb. 4.61 Einsprühen von 20 % Speiseöl in eine Gewürzpulverschüttung; Flüssigkeitsdurchsatz durch die Düse  $1 \text{ g/s}$ ; Vergleich der berechneten Agglomeratanteile und Agglomeratfeuchte mit Messwerten bei Variation der Mischerdrehzahl



## Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1	Pulverprodukte
Tab. 3.2	Mittlere Partikelgröße der Laserbeugungsmessung
Tab. 3.3	Feststoffdichte, Schüttdichte und Stampfdichte der verwendeten Pulver
Tab. 3.4	Ergebnisse der Porosimetrie und der Gasadsorptionsmessung
Tab. 3.5	Fließfaktoren der nativen Pulver
Tab. 3.6	Kontaktwinkel der Pulver mit verschiedenen Flüssigkeiten (Gasphase: Luft)
Tab. 3.7	Festkörper für die Benetzungsuntersuchungen
Tab. 3.8	Mittlere Rautiefen der Feststoffproben
Tab. 3.9	Kenndaten der Kunststoffmembranen
Tab. 3.10	Kenndaten der Glaskapillaren
Tab. 3.11	Kontaktwinkel der Kapillaren gegen Wasser
Tab. 3.12	Verwendete Flüssigkeiten
Tab. 3.13	Dichten der Flüssigkeiten bei 20 °C
Tab. 3.14	Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten bei 20 °C
Tab. 3.15	Scherviskositäten der Flüssigkeiten bei 20 °C
Tab. 3.16	Verwendete Düsentypen
Tab. 4.1	Formfaktoren für das Benetzen von Glaskugelschüttungen unterschiedlicher Partikelform und -größe mit Wasser
Tab. 4.2	Formfaktoren für die Anpassung der nach Washburn ( $r_{Hg}$ ) und Carman und Kozeny ( $r_h$ ) berechneten Durchfeuchtungsverläufe verschiedenerer Kochsalzschüttungen an die Messwerte
Tab. 4.3	Kontaktwinkel von Wassertropfen auf aufgerauhten Kunststoff- und Glasoberflächen
Tab. 4.4	Berechnete und gemessene Zeiten für das Eindringen von Speiseöltropfen in die poröse Kunststoffoberfläche und die gemessenen maximalen Basisradien der liegenden Tropfen
Tab. 4.5	Berechnete und gemessene Zeiten für das Eindringen von Benzylalkohol in die poröse Kunststoffoberfläche und die gemessenen maximalen Basisradien der liegenden Tropfen
Tab. 4.6	Berechnete und gemessene kritische Flüssigkeitsgehalte, ab welchen eine Agglomeration auftritt
Tab. 4.7	Versuchsparameter bzw. Ausgangswerte für die Berechnung

## Literaturverzeichnis

- 1 Asai, A.; Shioya, M.; Hirasawa, S.; Okazaki, T.: Impact of an ink droplet on paper. *Journal of Imaging Science and Technology* 37 (1993), Nr. 2, S. 205-207
- 2 Bangham, D.; Saweris, Z.: The behavior of liquid drops and adsorbed films at cleavage surfaces of mica. *Trans. Farad. Society* 34 (1938), S. 554-570
- 3 Baxter, S.; Cassie, A.: The water repellency of fabrics and a new water repellency test. *The Journal of the Textile Institute* 36 (1945), Nr. 8, S. T67-T89
- 4 Becher, R.: Untersuchung der Agglomeration von Partikeln bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation. *Fortschritt-Berichte VDI, Ausgabe 3 Verfahrenstechnik* (1998)
- 5 Becker, E.: Laminare Rohrströmung. In: Becker, E. (Hrsg.): *Technische Strömungslehre*. Teubner, Stuttgart (1982), S. 107-116
- 6 Bellon-Fontaine, M.-N.; Cerf, O.: Experimental determination of spreading pressure in solid/liquid/vapor systems. *Journal of Adhesion Science and Technology* 4 (1990), Nr. 6, S. 475-480
- 7 Bilke-Krause, C.: Zur experimentellen Ermittlung von Randwinkeln an Pulvern und porösen Feststoffen. Vortrag im Rahmen eines Seminars der Firma Krüss/ Hamburg, Leipzig (1996)
- 8 Brakel, J.: Pore space models for transport phenomena in porous media - review and evaluation with special emphasis on capillary liquid transport. *Powder technology* 11 (1975), S. 205-236
- 9 Brakel, J.; Heertjes, P.: Capillary rise in porous media. *Powder Technology* 16 (1977), S. 75-81
- 10 Buckton, G.: Assessment of the wettability of pharmaceutical powders. *Journal of Adhesion Science Technology* 7 (1993), Nr. 3, S. 205-219
- 11 Busscher, H.; Van Pelt, A.; De Boer, P.; De Jong, H.; Arends, J.: The effect of surface roughness of polymers on measured contact angles of liquids. *Colloids and Surfaces* 9 (1984), S. 319-331
- 12 Capes, C.: Particle size enlargement. In: Williams J.; Allen, T. (Hrsg.): *Handbook of powder technology*. Elsevier, Amsterdam (1980), Vol. 1
- 13 Carman, P.: *Flow of gases through porous media*. Butterworths, London (1956)
- 14 Cassie A.; Baxter S.: Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Society* 40 (1944), S. 546-551
- 15 Cassie, A.: Contact angles. *Disc. Faraday Soc.* 3 (1948), S. 11-16
- 16 Chandra, S.; Avedisian, C.: On the collision of a droplet with a solid surface. *Proc. R. Soc. A* 432 (1991), Nr. 13, S. 13-41
- 17 Coelho, M.; Harnby, N.: Moisture bonding in powders. *Powder Technology* 20 (1978), S. 201-205
- 18 Crawford, R.; Koopal, L.; Ralston, J.: Contact angles on particles and plates. *Colloids Surfaces* 27 (1987), S. 57-64
- 19 Darcy, H.: *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Dalmont, Paris (1856)
- 20 Denesuk, M.; Zelinski, B.; Kreidl, N.; Uhlmann, D.: Dynamics of incomplete wetting on porous materials. *Journal of Colloid and Interface Science* 168 (1994), S. 142-151

- 21 Dörfler, H.: Grenzflächengleichgewichte - Grundlagen zur Messung der Ober- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten. In: Dörfler, H. (Hrsg.): Grenzflächen- und Kolloidchemie. VCH, Weinheim (1994), S. 13-42
- 22 Dörfler, H.: Eigenschaften schwerlöslicher Monoschichten an der Grenzfläche Wasser/Luft. In: Dörfler, H. (Hrsg.): Grenzflächen- und Kolloidchemie. VCH, Weinheim (1994), S. 43-82
- 23 Drelich, J.: Static contact angles for liquids at heterogeneous rigid solid surfaces. Polish Journal of Chemistry 71 (1997), Nr. 5, S. 525-549
- 24 Drelich, J.; Miller, J.: Modification of the Cassie Equation. Langmuir 9 (1993), S. 619-621
- 25 Ennis, B.: Agglomeration and size enlargement. Powder technology 88 (1996), S. 203-225
- 26 Ennis, B.; Tardos, G.; Pfeffer, R.: A micro-level-based characterization of granulation phenomena. Powder Technology 65 (1991), S. 257-272
- 27 Ergun, S.: Fluid flow through packed columns. Chemical Engineering Progr. 48 (1952), S. 93-133
- 28 Fell, J.; Efentakis, E.: Contact angle determinations on pharmaceutical powders: A comparison of two methods. International Journal of Pharmaceutics 4 (1979), S. 153-157
- 29 Fukai, J.; Mitsura, T.; Miyatake, O.: Maximum spreading of liquid droplets colliding with flat surfaces. Journal of Chemical Engineering 31 (1998), Nr. 3, S. 456-461
- 30 Fukai, J.; Shiiba, Y.; Yamamoto, T.; Miyatake, O.; Poulikakos, D.; Megaridis, C.; Zhao, Z.: Wetting effects on the spreading of liquid droplets colliding with a flat surface: Experiments and modeling. Phys. Fluids 7 (1995), Nr. 2, S. 236-247
- 31 Fukai, J.; Zhao, Z.; Poulikakos, D.; Megaridis, C.; Miyatake, O.: Modelling of the deformation of a liquid droplet impinging upon a flat surface. Phys. Fluids 5 (1993), Nr. 11, S. 2588-2599
- 32 Gillespie, T.; Johnson, T.: The penetration of aqueous surfactant solutions and non-newtonian polymer solutions into paper by capillary action. Journal of Colloid and Interface Science 36 (1971), Nr. 2, S. 282-285
- 33 Good, R.; Koo, M.: The effect of drop size on contact angle. Journal of Colloid and Interface Science 71 (1979), Nr. 2, S. 283-292
- 34 Gupte, A.: Experimentelle Untersuchung der Einflüsse von Porosität und Korngrößenverteilung im Widerstandsgesetz der Porenströmung. Karlsruhe, Technische Hochschule, Dissertation, 1970
- 35 Hardy, W.: The spreading of fluids on glass. Phil. Mag. S. 6. 38 (1919), Nr. 223, S. 49-55
- 36 Heertjes, P.; Kossen, N.: Measuring the contact angles of powder-liquid systems. Powder Technology 1 (1967), S. 33-42
- 37 Heim, A.; Antkowiak, W.: Einfluß der Materialbefeuchtung auf den Granulationsprozeß. Aufbereitungstechnik (1989), Nr. 7, S. 419-426
- 38 Hoornaert, F.; Wauters, P.; Meesters, G.; Pratsinis, S.; Scarlett, B.: Agglomeration behaviour of powders in a Lödige mixer granulator. Powder Technology 96 (1998), S. 116-128
- 39 Horsthemke, A.: Die Benetzbarkeit metallischer Oberflächen durch Wasser. Hannover, Universität, Dissertation (1980)
- 40 Jenicke, A.: Storage and flow of solids. Bull. No. 123, Eng. Exp. Station, Salt Lake City, Univ. Utha, (1970)

- 41 Karl, A.; Anders, K.; Frohn, A.: Experimental investigation of droplet deformation during wall collisions by image analysis. *Experimental and Numerical Flow Visualization ASME* 172 (1993), S. 135-141
- 42 Karra, V.; Fuerstenau, D.: The effect of humidity on the trace mixing kinetics in fine powders. *Powder Technology* 16 (1977), S. 97-105
- 43 Keningley, S.; Knight, P.; Marson, A.: An investigation into the effects of binder viscosity on agglomeration behaviour. *Powder Technology* 91 (1997), S. 95-103
- 44 Kiesvaara, J.; Yliruusi, J.: The effect of compression pressure and compression time on the surface free energy of tablets. *Acta Pharm. Nord.* 3 (1991), Nr. 3, S. 171-177
- 45 Knight, P.: A study of agglomeration using a high shear mixer. In: Ennis, B.: *Agglomeration and size enlargement. Powder technology* 88 (1996), S. 217-218
- 46 Kozeny, J.: *Sitzungsberichte, Wien, Akademie der Wissenschaften, (1927), math.-naturwissenschaftliche Klasse, Abt. IIa* 136
- 47 Kristensen, H.; Schaefer, T.: Granulation - A review on pharmaceutical wet-granulation. *Drug Development and Industrial Pharmacy* 13 (1987), Nr. 4 & 5, S. 803-872
- 48 Kuschel, S.: *Fließverbesserung pulverförmiger Lebensmittel am Beispiel von Gewürzen. Freising, TU-München/Weihenstephan, Dissertation (1998)*
- 49 Legrand, A.: *The surface properties of silicas. John Wiley & Sons, New York (1998)*
- 50 Leuenberger, H.; Bier, H.; Sucker, H.: *Pharmazeutische Technologie* 2 (1979), Nr. 3, S. 35-38
- 51 Marmur, A.: Contact angle equilibrium: the intrinsic contact angle. *Journal of Adhesion Science Technology* 6 (1992), Nr. 6, S. 689-701
- 52 Marmur, A.: Drop Penetration into a thin porous media. *Journal of Colloid and Interface Science* 123 (1988), Nr. 1., S. 161-169
- 53 Marmur, A.: Penetration and displacement in capillary systems of limited size. *Advances in Colloid and Interface Science* 39 (1992), S. 13-33
- 54 Marmur, A.: Penetration and displacement in capillary systems. In: Schrader, M.; Loeb, G. (Hrsg.): *Modern approach to wettability - Theory and applications, New York (1992), S. 327-358*
- 55 Marmur, A.: Penetration of a small drop into a capillary. *Journal of Colloid and Interface Science* 122 (1988), Nr. 1, S. 209-219
- 56 Marmur, A.: The role of thin films in wetting. *Rev. Phys. Appl.* 23 (1988), S. 1039-1045
- 57 Marmur, A.: Thermodynamic aspects of contact angle hysteresis. *Advances in Colloid and Interface Science* 50 (1994), S. 121-141
- 58 Matchett, A.: The mixing of small amounts of liquids with particulate solids. *Symposium Papers-Institution of Chemical Engineers / North Western Branch (1985), Nr. 4, S. 4.1-4.8*
- 59 Matchett, A.; Teoh, H.; Bland, R.: Segregation effects in the mixing of liquids with non-adsorbent solids. *Fluid Mixing II, Institute of Chemical Engineers Symposium series Nr. 89 (1984), S. 29-49*
- 60 Matissek, K.; Schnepel, N.; Steiner, H.: *Fette und Fettbegleitstoffe. In: Matissek, K.; Schnepel, N.; Steiner (Hrsg.): Lebensmittelanalytik. Springer Verlag, Berlin (1992). S. 35-37*
- 61 Neumann, A.; Good, R.J.: Techniques of measuring contact angles. *Surface and Colloid Science* 11 (1979), S. 31-91

- 62 Palzer, S.; Dauth, H.: Auf einen Düsenkopf aufsetzbare Luftkappe. Patentschrift 199 34 920.7-51 (am 30.3.99 angemeldet), Patentanmelder: Fa. Düsen Schlick GmbH
- 63 Palzer, S.; Sommer, K.: Benetzbarkeit von Pulvern und Pulvergemischen. Chemie Ingenieur Technik 70 (1998), S. 1084-1085
- 64 Palzer, S.; Sommer, K.: Coating, flavouring and colouring of powder based foodstuffs. Preprints of the 10<sup>th</sup> World Congress of Food Science & Technology. Sydney (1999), S. 28
- 65 Pasandideh Fard, M.; Quiao, Y.; Chandra, S.; Mostaghimi, J.: Capillary effects during droplet impact on a solid surface. Physics of Fluids 8 (1996), Nr. 3, S. 650-659
- 66 Pepin, X.; Blanchon, S.; Couarraze, G.: Powder dynamic contact angle measurements: Young contact angles and effectively wet perimeters. Powder Technology 99 (1998), S. 264-271
- 67 Plinke, M.; Leith, D.; Hathaway, R.; Löffler, F.: Cohesion in granular materials. Bulk Solids Handling 14 (1994), Nr. 1, S. 101-106
- 68 Popovich, L.; Feke, D.; Manas-Zloczower, I.: Influence of physical and interfacial characteristics on the wetting and spreading of fluids on powders. Powder Technology 104 (1999), S. 68-74
- 69 Popper, K.: Philosophie der Naturwissenschaften. In: Miller, D.: Lesebuch. Mohr Siebeck, Tübingen (1997), S. 118-194
- 70 Quinn, P.; Perrett, S.; Arnold, A.: An evaluation of soya lecithin in crop spray performance. Atomization and Spray Technology 2 (1986), S. 235-246
- 71 Raphael, E.; de Gennes, P.: Dynamics of wetting with nonideal surfaces. The single defect problem. J. Chem. Phys. 90 (1989), Nr. 12, S. 7577-7584
- 72 Rideal, E.: The kinetics of capillary rise. Phil. Mag. 44 (1921), S. 1152-1167
- 73 Rumpf, H.: Grundlagen und Methoden des Granulierens. Chemie-Ingenieur-Technik 30 (1958), Nr. 3, S. 144-158
- 74 Rye, R.; Mann, J.; Yost, F.: The flow of liquids in surface grooves. Langmuir 12 (1996), Nr. 2, S. 555-565
- 75 Schaafsma, S.; Vonk, P.; Segers, P.; Kossen, N.: Description of agglomerate growth. Powder Technology 97 (1998), S. 183-190
- 76 Schaefer, T.; Holm, P.; Kristensen, H.: Wet granulation in a laboratory scale high shear mixer. Pharma Industry 52 (1990), Nr. 9, S. 1147-1153
- 77 Scheller, B.; Bousfield, D.: Newtonian Drop Impact with a solid surface. AIChE Journal Fluid Mechanics and transport Phenomena 41 (1995), Nr. 6, S. 1357-1367
- 78 Schlichting, H.: Grenzschicht Theorie. Verlag G. Braun Karlsruhe (1982), S. 749-801
- 79 Schubert, H.: Instantisieren pulverförmiger Lebensmittel. Chemie Ingenieur Technik 62 (1990), Nr. 11, S. 892-906
- 80 Schubert, H.: Kapillarer Flüssigkeitstransport in ruhenden porösen Feststoffsystemen. In: Schubert, H. (Hrsg.): Kapillarität in porösen Feststoffsystemen, Springer-Verlag, Berlin (1982), S. 229-313
- 81 Schubert, H.: Phasengrenzen im Gleichgewichtszustand. In: Schubert, H. (Hrsg.): Kapillarität in porösen Feststoffsystemen, Springer-Verlag, Berlin (1982), S. 7-77
- 82 Schuch, G.: Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Auslegung von Nassabscheidern. Karlsruhe, Technische Hochschule, Dissertation (1978), S. 41

- 83 Schuchmann, H.: Untersuchung zur Strahlagglomeration pulverförmiger Lebensmittel. Karlsruhe, Technische Hochschule, Dissertation (1993)
- 84 Schulze, D.: Bedienungsanleitung des Programms zur Auswertung von Messungen mit dem Ringschengerät RST-01.01. Wolfenbüttel (1997)
- 85 Sherrington, P.: Size Segregation of feed particles during granule formation. *Journal of Powder & Bulk Solids Technology* 7 (1983), Nr. 1, S. 1-6
- 86 Stieß, M.: Durchströmen von porösen Schichten. In: Stieß, M. (Hrsg.): *Mechanische Verfahrenstechnik 2*, Springer-Lehrbuch, Berlin (1994), S. 62-82
- 87 Stieß, M.: Statisches Mischen. In: Stieß, M. (Hrsg.): *Mechanische Verfahrenstechnik 1*, Springer-Lehrbuch, Berlin (1995), S. 263-265
- 88 Svarovsky, L.: Particle-fluid interaction, thermodynamics of solid-liquid separation, part I - particle-fluid interaction. In: Svarovsky, L.: *Solid-liquid separation*. Butterworths, Kent/England (1990), S. 685-696
- 89 Tardos, G.; Kahn, M.; Mort, P.: Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders. *Powder Technology* 94 (1997), S. 245-258
- 90 Tenou, E.; Vasseur, M.; Krawczyk: Measurement and interpretation of bulk solids angle of repose for industrial process design. *Powder Handling & Processing* 7 (1995), Nr. 3, S. 219-227
- 91 Tenou, E.; Vasseur, M.: Time flow function: Means to estimate water effect on dissoluble bulk materials flow. *Powder Handling & Processing* 8 (1996), Nr. 2, S. 111-116
- 92 Teoh, H.; Matchett, A.: The mixing of aqueous carboxymethylcellulose solution with Loch Aline sand. *Powder Technology* 44 (1985), S. 27-36
- 93 Vogel, H.: *Skriptum Physik*. Springer-Verlag Berlin (1987), S. 70-74
- 94 Waldie, B.; Desjonqueres, Y.: Optimization of feed size distribution in fluidized bed granulation. In: Ennis, B.: *Agglomeration and size enlargement*. *Powder technology* 88 (1996), S. 210-211
- 95 Waldie, B.: Growth mechanism and the dependence of agglomerate size on drop size in fluidized bed granulation. *Chem. Eng. Sci.* 46 (1991), S. 2781-2786
- 96 Walker, D.: A basis for bunker design. *Powder Technology* 1 (1967), S. 228-236
- 97 Washburn, E.: The dynamics of capillary flow. *The Physical Review* 17 (1921), Nr. 3, S. 273-283
- 98 Watano, S.; Sato, Y.; Miyunami, K.; Murakami, T.: Scale-up of agitation fluidized bed granulation. *Chem. Pharma. Bull.* 43 (1995), Nr. 7, S. 1212-1220
- 99 Wenzel, R.: Communication to the editor - Surface roughness and contact angle. *Journal of Physical Colloid Chemistry* 53 (1949), S. 1466-1467
- 100 Wenzel, R.: Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry* 28 (1936), Nr. 8, S. 988-994