

# Modellierung der Wirbelschicht-Sprühagglomeration unter Berücksichtigung der Partikelstrukturbildung

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur  
(Dr.-Ing.)**

von Dipl.-Ing. Mathias Dervedde  
geboren am 4. Oktober 1982 in Burg

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission:	Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Lothar Mörl	(Vorsitz)
	Prof. Dr.-Ing. habil. Evangelos Tsotsas	(Gutachter)
	Prof. Dr.-Ing. Mirko Peglow	(Gutachter)
	Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer	(Gutachter)

eingereicht am: 3. Januar 2013

Promotionskolloquium am: 9. April 2013



*Life is full of misery, loneliness, and suffering –  
and it's all over much too soon.*

Woody Allen



# Vorwort

Diese Arbeit fasst die zwischen März 2008 und Dezember 2012 erzielten Ergebnisse meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der InnoProfile-Nachwuchsforschergruppe *NaWiTec* am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg zusammen. Die *NaWiTec* ist ein Projekt der Innovationsinitiative „Unternehmen Region“ für die Neuen Länder. Für Finanzierung und Betreuung der Initiative sei dem Bundesministerium für Bildung und Forschung hiermit herzlich gedankt.

Mein besonderer Dank gilt dem Lehrstuhlleiter der Thermischen Verfahrenstechnik, Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Evangelos Tsotsas, und dem technischen Geschäftsführer der IPT Pergande GmbH, Herrn Hon.-Prof. Dr.-Ing. Mirko Peglow, für die intensive und engagierte Begleitung eines interessanten Themas, dessen Auswahl für mich wohl nicht hätte passender sein können. Weiterhin danke ich herzlich für die vielen fachlichen Anregungen und für die gegebenen Freiheiten, die sowohl die Bearbeitung der eigenen Forschungsinteressen betreffen, aber auch für die Zusammenarbeit innerhalb des gesamten Lehrstuhls gelten.

Wie auch den bereits genannten Professoren danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer, ehemaliger Ordinarius des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik disperser Systeme an der Technischen Universität München, für die Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit. Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Lothar Mörl für die Leitung der Promotionskommission bedanken.

Mein Dank und meine Anerkennung gehören ganz besonders auch Frau Dr.-Ing. Korina Terrazas-Velarde und Herrn Dr.-Ing. Robert Hampel. Beide haben durch ihre theoretischen und experimentellen Vorarbeiten auf dem Gebiet der Wirbelschicht-Sprühagglomeration die Grundlage zu dieser hier vorliegenden Dissertation geschaffen. Die Studenten Johannes Wutz und Katharina Koslowsky haben durch ihre Studien der Einzeltropfentrocknung ebenfalls zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Mein Dank für die gute Zusammenarbeit geht ebenso an die Studenten Jens Prüfer und Jan Bernd Bol, deren Abschlussarbeiten ich betreuen durfte.

Ich habe am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, aber insbesondere in den Arbeitsgruppen *NaWiTec* und *WiGraTec* eine freundschaftliche, vertrauensvolle und von großer Hilfsbereitschaft gekennzeichnete Arbeitsatmosphäre vorgefunden. Dafür möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die ich als Kollegen kennen und als Freunde schätzen gelernt habe: Dipl.-Ing. Torsten Hoffmann, Dipl.-Ing. Matthias Börner, Dipl.-Ing. Christian Fischer, Dipl.-Ing. Neli Hampel, Dr.-Ing. Plamena Ihlow, Dipl.-Ing. Philipp Bachmann, Jun.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Bück, Dipl.-Ing. Franka Kretschmer, Dipl.-Ing. Antje Stresing, M.Sc. Maryam Dadkhah und Susanne Bögelsack. Mein Dank gilt ebenso herzlich Herrn Dipl.-Phys. Diethard Kürschner und Frau Chem.-Ing. Sabine Schlüsselburg für jede Art der Unterstützung bei den kleinen und großen technischen Problemen des Alltags. Die erwähnten Kollegen haben diese Arbeit unterstützt, vor allem aber den Menschen geprägt, der sie verfasst hat.

Aus tiefstem Herzen danke ich meinen Freunden und meiner Familie, die mich über alle Unwegbarkeiten tragen und stützen. Meinen Eltern Eberhard und Ingrid Dervedde widme ich diese Arbeit. Sie haben beschwerlich den Weg geebnet, den ich mit Begeisterung und Freude gehen konnte.

# Kurzzusammenfassung

Feststoffe in partikulärer Form haben eine große Bedeutung in vielen Industriezweigen. Dazu zählen beispielsweise Adsorbentien, Düngemittel, Katalysatorpartikel oder Füll- und Wirkstoffe in der pharmazeutischen Industrie. Produkte wie pulverförmige Lebensmittel oder Waschmittel prägen ebenso das alltägliche Bild in privaten Haushalten. Diese Feststoffe zeichnen sich durch Produktvielfalt und Funktionalität aus. Eigenschaften wie Staubfreiheit, Schüttdichte, Dispergierbarkeit und mechanische Festigkeit dienen zu deren Charakterisierung. Solche Eigenschaften sind verteilte Größen, die sich nicht nur über einen Mittelwert beschreiben lassen.

Zur Bildung von Partikeln bieten sich Sprühtrocknung, Agglomeration, Granulation oder Coating an. Im Fall der letztgenannten drei Prozesse werden partikuläre Feststoffe bereits als Startmaterial vorgelegt. Granulation und Coating bezeichnen das schalenartige Wachstum von Partikeln durch fortwährende Spreitung und Trocknung von Flüssigkeitstropfen mit gelöstem oder suspendiertem Feststoffanteil auf den Partikeln. Die Agglomeration beruht auf der Bildung von Flüssigkeitsbrücken zwischen sich berührenden (Primär-)Partikeln. Diese temporären Bindungen verfestigen sich durch Trocknung und gewinnen so an mechanischer Stabilität. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Agglomeration in Wirbelschichten. Diese Apparatform weist eine hohe Kompaktheit auf und erlaubt die gleichzeitige Durchmischung, Trocknung, Benetzung oder Kühlung von Partikeln.

Die theoretische Beschreibung der Interaktion von Prozessgas, Feststoffschüttung und Bindemittel in flüssigkeitsbedühten Wirbelschichten ist aufwändig und komplex. Sie wird gebräuchlicherweise mit Hilfe von Populationsbilanzen durchgeführt. Populationsbilanzen beschreiben die betrachtete Eigenschaftsverteilung des Feststoffes, z. B. die der Partikelgröße, kontinuierlich und deterministisch. Die Prozesskinetik findet durch einen makroskopischen Term Ausdruck. Im Gegensatz dazu folgt die hier vorgestellte Studie einem stochastischen Beschreibungsansatz mittels Monte-Carlo-Methode. Darin wird die Partikelpopulation als eine repräsentative Probe des Realprozesses angesehen. Die unterschiedlichen Eigenschaftsverteilungen der Simulationspartikel entsprechen bei geringerer Individuenanzahl jedoch in Mittelwert und Varianz den tatsächlich gemessenen Verteilungen. Um die Aussagekraft der Simulation im Rechnungsverlauf beizubehalten, wird die Anzahl der Partikel im Simulationsvolumen konstant gehalten.

Die stochastische Modellierung bietet sich hier besonders an, da mehr als nur eine Partikeleigenschaft untersucht und deren zeitliche Änderung prädiktiv ermittelt werden soll. Die Komplexität der Rechnung ist dabei – im Gegensatz zur Populationsbilanzierung – nicht mit der Anzahl der betrachteten Eigenschaftskordinaten verknüpft. Die Teilprozesse „Tropfenzugabe“ und „interpartikuläre Kollision“ werden in der hier vorgestellten Monte-Carlo-Simulation als stochastische Ereignisse definiert. Sie treten sequentiell und stochastisch entsprechend ihrer mittleren Häufigkeit auf. Die partikelbezogene Frequenz der Ereignisse ist universell und wird daher zur Kopplung von Real- und Simulationszeit eingesetzt. Die diskrete Länge der vorgegebenen Simulationszeitschritte schwankt ebenfalls stochastisch. Pro Zeitschritt tritt genau eines der beiden stochastischen Ereignisse ein.

Die vorliegende Dissertation umfasst im Wesentlichen zwei Schwerpunkte:

1. Die Einzelpartikelbetrachtung wird genutzt, um die morphologische Struktur der entstehenden Agglomerate zu erfassen und zu entwickeln. Viele Gebrauchseigenschaften, wie z. B. die reaktive Oberfläche der Partikel, werden durch deren Struktur bestimmt. Sie ist ein wichtiges Merkmal der Produktqualität. Die Morphologie folgt hier aus einem ballistischen Kollisionsalgorithmus, der den physikalisch begründeten, dreidimensionalen Aufbau der Partikel restriktionsfrei erlaubt. Zu dessen Einordnung werden einige andere reduzierte Strukturmodelle vorgestellt und näher erläutert.
2. Die Kinetik der Agglomeration ergibt sich durch die Abfolge der wirkenden Mikroprozesse: Zugabe und (Sprüh-)Trocknung von freien Tropfen; Abscheidung, Trocknung und Einsaugung von Tropfen auf der Partikeloberfläche; Kollision und Bruch von Partikeln. Diese Mikroprozesse werden einzeln modelliert und – sofern möglich – experimentell validiert. Ihre Gesamtheit bildet das Prozessmodell, dessen Vollständigkeit angestrebt wurde. Erstmals gelingt so die realistische Verknüpfung von Prozessbedingungen und strukturellen Größen zur Kennzeichnung des Produktes.

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zur rekursiven Konfiguration von Prozessen. Apparatetechnische Größen, Stoffwerte der Ausgangsmaterialien und Prozessparameter werden dabei durch die Vorgabe der gewünschten Produkteigenschaften bestimmt. Nach bisheriger Vorgehensweise sind diese eher Ergebnis des Prozesses, denn dessen Auslegungskriterium.

Die Validierung der vorgestellten Monte-Carlo-Simulation erfolgt in dreierlei Hinsicht:

1. Anhand einiger physikalischer Grenzfälle, wie etwa der Platzierung von nur einem Tropfen pro Partikel oder der vollständig trockenen Kollision ohne Partikelwachstum, kann die stochastische Lösung mit analytischen Lösungen verglichen werden. So lässt sich die mathematische Richtigkeit der Methode nachweisen.
2. In der experimentellen Validierung werden vorhandene Versuchsdaten, die bei der Agglomeration eines Modellsystems an einer Laboranlage gewonnen wurden, mit dem Prozessmodell der Simulation verglichen. Dies geschieht auf Basis der Partikelanzahlabnahme in der Wirbelschicht. Es werden die Eintrittstemperatur und der Massenstrom des Prozessgases, sowie der Volumenstrom des Binders und dessen Feststoffmassenanteil systematisch und mehrstufig variiert. Weiterhin werden sowohl poröse als auch kompakte Feststoffe eingesetzt, die sich in Feststoffdichte und Partikelgröße unterscheiden.
3. Das Potential der Studie liegt in der Verknüpfung eines vollständigen Prozessmodells mit einer genauen Beschreibung der Partikelmorphologie. Die Abhängigkeit einiger ausgewählter morphologischer Kenngrößen von den Prozessbedingungen wird abschließend überprüft und verdeutlicht. Es wird beispielsweise die genaue Lokalisierung der Feuchte auf den Partikeln und die Differenziation von deren Zugänglichkeit für potentielle Agglomeratbildner gezeigt. Dadurch eröffnen sich völlig neue Möglichkeiten zur Bewertung des Einflusses der bisher als integrale Eigenschaft geführten Partikelfeuchte auf die Kinetik des Prozesses. Experimentelle Vergleiche dazu können zukünftig auf Basis von tomographischen Analysen durchgeführt werden.

# Abstract

Particulate solids are of great importance in many different industries. Typical products range from adsorbents, fertilisers, catalysts, to filling materials and active ingredients in the pharmaceutical industry. Instant food products or washing powders affect our everyday life. Those products are characterized by their variety and functionality. Dust content, bulk density, dispersibility, mechanical strength and other properties are used to specify solid products. These properties feature a distribution which can not be described by mean values only but have to be taken into account to design products according to usage requirements.

Industrially used process principles for the formation of particles are spray drying of solid-containing liquids, agglomeration, granulation and coating. In case of the three latter, primary particles are provided as solid hold-up. Granulation and coating specify particle growth by layering which is created by the permanent spreading and drying of liquid droplets from a suspension, emulsion or solution on the particle surface. Agglomeration terms the formation of blackberry-like clusters by liquid bridges between constituent primary particles. Due to drying, temporary binder bridges solidify and become more viscous and mechanically stable. The presented study deals with the agglomeration of particles in fluidised beds. This type of apparatus combines a compact construction, high transfer rates of mass and energy, and simultaneous mixing, drying, wetting or cooling of particles in a single vessel.

The theoretical description of the interaction of gas (fluidisation gas), solid (particles) and liquid phase (binding agent) in spray fluidised beds is complex and mathematically challenging. Conventionally, population balance equations are used to express the time dependency of a chosen property distribution, such as the size of the particles. Population balances can be characterised as continuous and deterministic. They usually integrate the process kinetics in an explicit macroscopic expression. Alternatively, this thesis follows a stochastic Monte Carlo method. In the frame of this solution technique a simulation box represents a discrete sample of the real process. Although containing much less individuals, the property distributions in the simulation correspond to the experimental data in mean and variance. To maintain the statistical validity throughout the simulation, the virtual particle number is kept constant by permanent regulation.

The introduction of a stochastic solution method to particle process modelling offers the possibility to take into account more than only one or two selected particle properties and their distributions, respectively. The Monte Carlo method works in a predictive way. The mathematical effort to solve the micro process kinetics does not correlate with the number of internal property coordinates, which is generally the case in deterministic solutions of population balance equations. Within the micro process network the addition of droplets (1) and the binary collision of particles (2) have been selected as stochastic events. They appear in a random sequential manner according to their mean physical probability of occurrence. The single-particle-based frequency is a universal measure and is applied to link real process time and simulation progress. The discrete length of time steps is again randomly distributed. Within one single time step either a droplet is added or two particles are selected from the simulation box to collide with each other.

The focus of the work presented in this thesis lies on the following:

1. Discrete particle modelling is introduced to express and evolve the morphological structure of agglomerates. Various product properties, such as the reactivity of the particle surface or their dispersibility in liquids, are determined by structure. Besides composition, the structure of particles is an important attribute to characterise product quality. In this thesis, three-dimensional structures are created by a random ballistic collision algorithm. It is physically justified and free of any restrictions. To better classify and evaluate the particle structure proposed in this thesis, some other reduced particle models are reviewed.
2. The agglomeration kinetics result from a network of relevant micro processes: addition and spray drying of droplets during flight; spreading, drying and penetration of droplets on the surface of particles; collision and breakage of agglomerates. These micro processes are modelled separately and – if possible – experimentally verified. Their combination defines the quality of the underlying process model. Consequently, a reasonable connection between process conditions and structural information to characterise the resulting product is set up.

With this, the presented thesis contributes to the recursive configuration of a technical process. Characteristics of the apparatus, material properties of solid and liquid, as well as process parameters can now be defined in advance by the desired product properties, instead of iteratively adjusting the agglomeration conditions until the process result finally matches customer needs.

The validation of the presented Monte Carlo simulation is carried out in three different ways:

1. By application of some physically motivated limiting cases, such as the placement of one single droplet per particle or the dry fluidisation and collision of particles, analytical solutions can be derived and then compared to the output of the stochastic algorithm. In doing so, the mathematical correctness of the applied Monte Carlo method is demonstrated.
2. Secondly, experimental data generated in a lab-scale fluidised bed plant are compared with the process model which the simulation is based on. Under systematic variation of gas inlet temperature, gas mass flow, spraying rate and solid binder content, the decrease of total particle number by aggregation is tracked by measurement and simulation. Both, porous and non-porous solid materials have been used to investigate the impact of binder penetration and primary particle density.
3. The main achievement of this study combines a physically-motivated process model and the detailed expression of three-dimensional particle structure. Thus, the dependency of some selected morphological descriptors, such as coordination number or fractal dimension of agglomerates, on the process conditions is evaluated. By localisation of deposited binder droplets their sterical accessibility for other colliding particles can be tested. After obtaining such information, completely new possibilities arise to judge the influence of the „mean“ moisture content on particle growth kinetics. Those micro structure effects have to be furtherly evaluated in the future. Therefore, X-ray analysis of single particles can serve as a promising validation tool.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>I</b>
<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>II</b>
<b>Abstract</b>	<b>IV</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>VI</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Allgemeines . . . . .	1
1.2 Agglomeration in Wirbelschichten . . . . .	3
1.3 Motivation und Ziel der Arbeit . . . . .	9
<b>2 Populationsdynamik</b>	<b>10</b>
2.1 Verteilungsfunktionen . . . . .	11
2.2 Populationsbilanz für Aggregation . . . . .	13
2.3 Lösungsmethoden . . . . .	15
2.3.1 Momente . . . . .	16
2.3.2 Numerische Lösung . . . . .	16
2.4 Limitierungen der konventionellen Lösung . . . . .	18
<b>3 Monte-Carlo-Modellierung</b>	<b>20</b>
3.1 Entstehung und Idee der Monte-Carlo-Methode . . . . .	21
3.1.1 Geschichtliches . . . . .	21
3.1.2 Beispiel einer statischen Monte-Carlo-Methode . . . . .	21
3.2 Auswahl und Regulation der Stichprobe . . . . .	22
3.2.1 Stichprobengröße . . . . .	23
3.2.2 Erhalt der Probengröße . . . . .	25
3.3 Korrelation von Simulation und Realzeit . . . . .	27
3.3.1 Zustandsänderung durch Prozesse und Ereignisse . . . . .	28
3.3.2 Auswahl von Zeitschritt und Ereignis . . . . .	29

---

<b>4</b>	<b>Partikelmorphologie</b>	<b>33</b>
4.1	Stokes-Kriterium für Koaleszenz . . . . .	33
4.2	Strukturmodelle . . . . .	36
4.2.1	Positionskonzept . . . . .	36
4.2.2	Hierarchische Charakterisierung . . . . .	39
4.2.3	Phasenfunktion . . . . .	41
4.3	Dreidimensionale Beschreibung . . . . .	43
4.3.1	Kollision zwischen Partikeln . . . . .	44
4.3.2	Kollision zwischen Partikel und Tropfen . . . . .	49
4.3.3	Einordnung des 3D-Modells . . . . .	50
4.3.4	Berechnung von Strukturgrößen . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Modellierung der Mikroprozesse</b>	<b>71</b>
5.1	Konfiguration der Monte-Carlo-Methode . . . . .	73
5.1.1	Simulationsvolumen . . . . .	73
5.1.2	Ereignisse und Prozesse . . . . .	73
5.1.3	Stochastisch verteilte Größen . . . . .	75
5.2	Bewegung der Partikel . . . . .	75
5.2.1	Kollisionsfrequenz . . . . .	77
5.2.2	Kollisionsgeschwindigkeit . . . . .	85
5.3	Trocknung und Einsaugung der Binderflüssigkeit . . . . .	93
5.3.1	Trocknung freier Tropfen . . . . .	94
5.3.2	Trocknung gespreiteter Tropfen . . . . .	118
5.3.3	Einsaugung gespreiteter Tropfen . . . . .	126
5.4	Bruch von Partikeln . . . . .	136
5.4.1	Modell . . . . .	138
5.4.2	Experiment . . . . .	147
5.5	Thermische Anbindung an die Gasphase . . . . .	152
<b>6</b>	<b>Modellvalidierung</b>	<b>155</b>
6.1	Theoretisch . . . . .	155
6.1.1	Konstante Tropfenanzahl im System . . . . .	156
6.1.2	Maximale Aggregationsrate . . . . .	158
6.1.3	Inert-Kollisionen ohne Aggregation . . . . .	159
6.1.4	Verteilung von Ort und Anzahl gespreiteter Tropfen . . . . .	164
6.2	Experimentell . . . . .	167
6.2.1	Wirbelschichtanlage . . . . .	169
6.2.2	Off-line-Messtechnik . . . . .	171
6.2.3	Versuchsmaterialien . . . . .	171
6.2.4	Vergleich von Simulation und Experiment . . . . .	172
6.3	Partikelstruktur . . . . .	183
6.3.1	Morphologie . . . . .	185
6.3.2	Benetzung . . . . .	189
6.3.3	Tropfeneffizienz . . . . .	191

---

<b>7 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>194</b>
<b>A Mathematischer Anhang</b>	<b>202</b>
A.1 Zeitschrittbestimmung mittels Inversionsmethode . . . . .	202
A.2 Geometrische Bestimmung der Kontaktpartner . . . . .	203
A.3 Randbedingung II bei Diffusion im freien Tropfen . . . . .	204
A.4 Diskretisierung eines freien Tropfens . . . . .	205
<b>B Konstanten und Stoffwerte</b>	<b>208</b>
B.1 Physikalische und chemische Konstanten . . . . .	208
B.2 Stoffwerte reiner Substanzen . . . . .	208
B.2.1 Luft . . . . .	208
B.2.2 Wasserdampf . . . . .	211
B.2.3 Wasser . . . . .	211
<b>C Parameter der Wirbelschicht</b>	<b>213</b>
C.1 Pneumatik . . . . .	213
C.1.1 Lückenvolumen der expandierten Wirbelschicht . . . . .	213
C.1.2 Höhe der expandierten Wirbelschicht . . . . .	213
C.1.3 Minimalfluidisationsgeschwindigkeit der Partikel . . . . .	213
C.2 Thermodynamik . . . . .	214
C.2.1 Maximale Verdampfungsleistung . . . . .	214
C.2.2 Stoffübergang Partikel-Gas . . . . .	214
<b>D Messwerte</b>	<b>216</b>
D.1 Partikelgeschwindigkeit . . . . .	216
D.2 Viskosität des Binders . . . . .	216
D.3 Dichte des Binders . . . . .	218
D.4 Einzeltropfentrocknung im Levitator . . . . .	220
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>232</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>246</b>

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Buchstaben

$A$ .....	Fläche .....	$m^2$
$a$ .....	Kantenlänge Rechteck .....	$m$
$a_{drop}$ .....	Grundradius Tropfen .....	$m$
$B$ .....	Entstehungsrate (Populationsbilanz) .....	$1/s$
$b$ .....	Breite .....	$m$
$b$ .....	Bruchfunktion .....	$[b]$
$c$ .....	Konzentration .....	$kg/m^3$
$D$ .....	Abstandsvektor .....	$m$
$D$ .....	Diskriminante .....	$m^2$
$D$ .....	Schwundrate (Populationsbilanz) .....	$1/s$
$D_f$ .....	Fraktale Dimension .....	–
$d$ .....	Durchmesser .....	$m$
$d$ .....	Tiefe .....	$m$
$E$ .....	Energie .....	$J$
$e$ .....	Vektor der externen Koordinaten .....	$m$
$e$ .....	Restitutionskoeffizient .....	–
$F_{coll}$ .....	Vorfaktor der Kollisionsfrequenz .....	–
$F_{buo}$ .....	Auftriebskraft .....	$N$
$F_{drag}$ .....	Widerstandskraft .....	$N$
$F_{grav}$ .....	Gravitationskraft .....	$N$
$f$ .....	Frequenz .....	$1/s$
$f_i$ .....	Phasenfunktion .....	–
$G$ .....	Wachstumsrate (Populationsbilanz) .....	$m^3/s$
$g$ .....	Wachstumsordinate .....	–
$g$ .....	Gravitationskonstante .....	$m/s^2$
$g_0$ .....	Feststoffanteil in fluider Phase .....	–
$h$ .....	Höhe .....	$m$
$h_a$ .....	Oberflächenrauigkeit .....	$m$
$h_{drop}$ .....	Flüssigkeitsfilmhöhe .....	$m$
$I_{agg}$ .....	Aggregationsrate .....	–
$i$ .....	Vektor der internen Koordinaten .....	$[i]$
$i$ .....	Laufindex .....	–

$j$ .....	Laufindex .....	–
$K$ .....	Koordinationszahl .....	–
$k$ .....	<i>Gordon-Taylor</i> -Konstante .....	–
$k$ .....	Laufindex .....	–
$k$ .....	Reaktionsrate .....	1/s
$k_1$ .....	Faktor zur Anpassung der Porosität .....	–
$k_2$ .....	Faktor zur Anpassung der Porosität .....	–
$k_{\delta,1}$ .....	Faktor im Diffusionskoeffizienten .....	$m^2/s$
$k_{\delta,2}$ .....	Faktor im Diffusionskoeffizienten .....	–
$k_g$ .....	Lakunarität .....	$[k_g]$
$k_{wt}$ .....	Wichtungsfaktor Multi-MC .....	–
$l$ .....	Kantenlänge Kubus .....	$m$
$l$ .....	Länge .....	$m$
$\mathbf{M}_{trans}$ .....	Transformationsmatrix .....	–
$M$ .....	Masse .....	$kg$
$\dot{M}$ .....	Massenstrom .....	$kg/s$
$m$ .....	Mischzahl .....	–
$N$ .....	Anzahl .....	–
$n$ .....	Anzahldichtefunktion .....	$1/m^3$
$\dot{n}$ .....	Anzahldichtestrom .....	$1/m^3/s$
$P$ .....	Wahrscheinlichkeit .....	–
$p$ .....	Druck .....	$Pa$
$Q$ .....	normierte Summenverteilung .....	–
$q$ .....	normierte Anzahldichte .....	$1/m^3$
$\mathbf{R}$ .....	Kollisionsrichtung .....	$m$
$R$ .....	Radius .....	$m$
$R_g$ .....	Trägheitsradius .....	$m$
$r$ .....	Mengenart .....	–
$r$ .....	Radius .....	$m$
$r$ .....	Zufallszahl, gleichverteilt .....	–
$r_a$ .....	Halbwertlinie Freistrahle .....	$m$
$r_n$ .....	Zufallszahl, normalverteilt .....	–
$S$ .....	Sättigung .....	–
$S$ .....	Skalierungsfaktor .....	–
$S$ .....	Bruchwahrscheinlichkeit .....	$[S]$
$T_g$ .....	Glasübergangstemperatur .....	$^{\circ}C$
$t_{process}$ .....	Prozesszeit .....	$s$
$t$ .....	Zeit .....	$s$
$u$ .....	Partikelvolumen .....	$m^3$
$V$ .....	Volumen .....	$m^3$
$\dot{V}$ .....	Volumenstrom .....	$m^3/s$
$\mathbf{v}$ .....	Geschwindigkeitsvektor .....	$m/s$

$v$ .....	Geschwindigkeit (Betrag) .....	$m/s$
$v$ .....	Partikelvolumen .....	$m^3$
$W$ .....	Breite .....	$m$
$W$ .....	Haftenergie .....	$J$
$w_b$ .....	Massenanteil Binder .....	–
$\mathbf{X}$ .....	Geometrischer Punkt .....	$m$
$X$ .....	Partikelfeuchte .....	$kg/kg$
$\mathbf{x}$ .....	Vektor der Voxelzellen .....	$m$
$x$ .....	Eigenschaftskordinate .....	$[x]$
$x$ .....	Geometrische Koordinate .....	$m$
$x$ .....	Laufindex .....	–
$x$ .....	Länge .....	$m$
$x$ .....	Massenverhältnis .....	–
$x$ .....	Wichtungsfaktor .....	–
$x_{travel}$ .....	Flugstrecke Tropfen .....	$m$
$Y$ .....	Gasfeuchte .....	$kg/kg$
$y$ .....	geometrische Koordinate .....	$m$
$z$ .....	geometrische Koordinate .....	$m$

## Griechische Buchstaben

$\alpha$ .....	Kollisionsrichtung, vertikal .....	$rad$
$\alpha$ .....	Vorfaktor Zeitschrittweite .....	–
$\beta$ .....	Füllwinkel .....	$rad$
$\beta$ .....	Größenabhängige Kollisionsrate .....	$[\beta]$
$\beta$ .....	Kollisionsrichtung, horizontal .....	$rad$
$\beta^*$ .....	Aggregationskern .....	$1/s$
$\beta_0$ .....	Kollisionseffizienz .....	$1/s/[\beta]$
$\delta_{bw}$ .....	Diffusionskoeffizient Binder-Wasser .....	$m^2/s$
$\delta_{wg}$ .....	Diffusionskoeffizient Wasserdampf-Luft .....	$m^2/s$
$\varepsilon$ .....	Porosität .....	–
$\eta$ .....	Dynamische Viskosität .....	$Pa \cdot s$
$\eta$ .....	horizontale Auslenkung .....	–
$\Theta$ .....	Bruchkinetik .....	$[\Theta]$
$\Theta$ .....	Sphärizität .....	–
$\theta$ .....	Granulare Temperatur .....	$m^2/s^2$
$\vartheta$ .....	Kontaktwinkel .....	$rad$
$\lambda$ .....	Verschiebungsvektor .....	$m$
$\lambda$ .....	Geometrische Verschiebung .....	$m$
$\mu$ .....	Mittelwert, Erwartungswert .....	$m$
$\mu_i$ .....	$i$ -tes Moment einer Verteilung .....	$[\mu_i]$
$\nu$ .....	Kinematische Viskosität .....	$m^2/s$
$\xi$ .....	Widerstandskoeffizient .....	–
$\rho$ .....	Dichte .....	$kg/m^3$

$\sigma$ .....	Oberflächenspannung .....	$N/m$
$\sigma$ .....	Standardabweichung .....	$[\sigma]$
$\sigma_{ten}$ .....	Zugfestigkeit .....	$N/m^2$
$\tau$ .....	Relativzeit .....	—
$\phi$ .....	Luftfeuchte .....	—
$\phi_{wet}$ .....	Benetzungsgrad .....	—

## Indizes

— .....	Mittelwert
$\sim$ .....	molare Größe
$\cdot$ .....	Rate bzw. Strom
+	positiv
—	negativ
0 .....	Anfangsbedingung, Startwert
$A$ .....	flächenbezogen
$A$ .....	Partikelkennzeichnung
<i>agg</i> .....	Aggregation
<i>app</i> .....	Apparat
<i>area</i> .....	flächengleich
<i>attrac</i> .....	Anziehung
$B$ .....	Partikelkennzeichnung
$b$ .....	Binder
<i>base</i> .....	Basis
<i>bed</i> .....	Wirbelschicht
<i>break</i> .....	Bruch
<i>bridge</i> .....	Binderbrücke
<i>cap</i> .....	Kapillare
<i>cap</i> .....	Halbkugel
<i>ch</i> .....	konvexe Hülle
<i>char</i> .....	charakteristisch
<i>circ</i> .....	Kreislauf
<i>coll</i> .....	Kollision
<i>crit</i> .....	kritischer Wert
<i>def</i> .....	Deformation
<i>disp</i> .....	Disperse Phase
<i>drop</i> .....	Tropfen
<i>dry</i> .....	Trocknung bzw. trocken
<i>eff</i> .....	effektiv
<i>evap</i> .....	Verdampfung
<i>event</i> .....	Ereignis
<i>frag</i> .....	Bruchstück, Fragment
<i>free</i> .....	frei

---

<i>g</i> .....	Gas
<i>g</i> .....	geometrisch
<i>g</i> .....	Glasübergang
<i>hull</i> .....	Hüllkugel
<i>in</i> .....	Eintritt
<i>kin</i> .....	kinetisch
<i>l</i> .....	(Binder-)Flüssigkeit
<i>lev</i> .....	Levitor
<i>M</i> .....	Mittelpunkt
<i>m</i> .....	Mittenswert
<i>max</i> .....	Maximalwert
<i>MC</i> .....	Monte-Carlo-Simulation
<i>meas</i> .....	Messung
<i>mf</i> .....	Minimalfluidisation
<i>min</i> .....	Minimalwert
<i>mod</i> .....	modifiziert
<i>n</i> .....	normiert
<i>nozzle</i> .....	Düse
<i>out</i> .....	Austritt
<i>p</i> .....	Partikel
<i>pen</i> .....	Einsaugung
<i>pore</i> .....	Pore
<i>pos</i> .....	Position
<i>pp</i> .....	Primärpartikel
<i>proj</i> .....	Projektion
<i>r</i> .....	Rückprall
<i>red</i> .....	reduziert
<i>rel</i> .....	Relativwert
<i>rep</i> .....	Abstoßung
<i>s</i> .....	Feststoff
<i>s</i> .....	Quadrat
<i>sat</i> .....	adiabate Sättigung
<i>sec</i> .....	Sektor
<i>sep</i> .....	Trennung
<i>shrink</i> .....	Schrumpfung
<i>spray</i> .....	Eindüsung
<i>ss</i> .....	stationärer Zustand
<i>subst</i> .....	Substitutionssystem
<i>surf</i> .....	Oberfläche
<i>sys</i> .....	System
<i>tot</i> .....	Gesamtheit
<i>tracer</i> .....	Markierung

<i>tube</i> .....	Schlauch
<i>v</i> .....	viskos
<i>vis</i> .....	viskos
<i>vol</i> .....	volumenbezogen
<i>w</i> .....	Wasser
<i>wet</i> .....	Benetzung bzw. flüssig
<i>x</i> .....	in <i>x</i> -Richtung

## Abkürzungen

CFD .....	„Computational Fluid Dynamics“ (engl.)
CPU .....	„Central Processing Unit“ (engl.)
CSTR .....	Kontinuierlicher Rührkesselreaktor
DEM .....	Diskrete-Elemente-Methode
DSMC .....	„Direct Simulation Monte Carlo“ (engl.)
DQMOM .....	„Direct Quadrature Method of Moments“ (engl.)
GPU .....	„Graphics Processing Unit“ (engl.)
HPMC .....	„Hydroxyl-Propyl-Methyl-Cellulose“ (engl.)
KMC-Methode ....	Kinetische Monte-Carlo-Methode
MC-Methode .....	Monte-Carlo-Methode
PFTR .....	Kolbenströmungsreaktor
PDI .....	„Phase Doppler Interferometry“ (engl.)
PIV .....	„Particle Image Velocimetry“ (engl.)
QMOM .....	„Quadrature Method of Moments“ (engl.)
RAM .....	„Random-Access Memory“ (engl.)

## Dimensionslose Kennzahlen

$Ar$	$= \frac{g d_p^3 \rho_p - \rho_g}{\nu_g^2 \rho_g}$	Archimedes-Zahl
$Re$	$= \frac{v_g \cdot l_{char}}{\nu_g}$	Reynolds-Zahl
$Sc$	$= \frac{\nu_g}{\delta_{wg}}$	Schmidt-Zahl
$Sh$	$= \frac{\beta l_{char}}{\delta_{wg}}$	Sherwood-Zahl
$St_v$	$= \frac{2 M_p v_{p,0}}{3 \pi \eta_l r_p^2}$	Stokes-Zahl für Aggregation
$St_v^*$	$= \left(1 + \frac{1}{e}\right) \ln \left(\frac{h}{h_a}\right)$	kritische Stokes-Zahl für Aggregation
$St_{def}$	$= \frac{\rho_p r_p^2 \dot{\gamma}^2}{2 \tau}$	Stokes-Zahl für Deformation



# Kapitel 1

## Einleitung

Etwa 60% der weltweit in Industrieprozessen anfallenden Güter liegen in partikulärer Form vor (Schulze, 2006). Dies betrifft Endprodukte, vor allem aber Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte. Aufgrund der Vielzahl an industriellen Anwendungen hat deren wirtschaftliche Bedeutung die Erzeugung und das Handling von Partikeln auch in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen rücken lassen. Wurden die unterschiedlichen Prozesse in der Vergangenheit vor allem noch durch die Beobachtungsgabe und Erfahrung des Bedienpersonals der vorhandenen Anlagen gesteuert, geht der Trend heute eindeutig hin zu einem umfassenden Verständnis der bestimmenden Einflussgrößen und Vorgänge über alle Skalen hinweg. Über die Kenntnis von mikrokinetischen Effekten am Einzelpartikel werden groß-tonnagige Prozesse und die dafür notwendigen Anlagen ausgelegt und überwacht. Im Folgenden werden nun zunächst einige Grundlagen der Partikelbildung im Allgemeinen und für Wirbelschichten im Speziellen dargelegt. Abschließend werden Motivation und Zielstellung zur Anfertigung der vorliegenden Arbeit erläutert.

### 1.1 Allgemeines

Im angelsächsischen Sprachraum beschreibt der Ausdruck „Granulation“ sämtliche Prozessprinzipien zur Vergrößerung von feinkörnigen Partikeln. Der Begriff lässt sich jedoch nach Art des Wachstums und der Beschaffenheit der verwendeten Stoffe noch feiner differenzieren:

**Granulation** determiniert das schalenartige Wachstum von Partikeln. Dabei wird arteigenes Material gelöst, fein dispergiert und gleichmäßig auf den Trägerpartikeln abgeschieden. Diese sind stetiger Trocknung unterworfen. Wird die Partikeloberfläche durch die Flüssigkeitstropfen benetzt und angelöst, stellt sich nach der Verdampfung des Lösungsmittels eine homogene Verbindung zwischen Kern und gelöster Substanz ein.

**Coating** entspricht der Granulation von Partikeln mit artfremdem Material. Dieser zunächst in Lösung befindliche Feststoffanteil verbleibt nach der Trocknung auf der Partikeloberfläche und ummantelt diese. Durch fortwährendes Abscheiden und Trocknen von Tropfen wächst die Schichtdicke an. Coating kann zur Verkapselung von Stoffen eingesetzt werden. Erfolgt die Eindüsung auf Inertpartikel, kann dadurch auch reine Trocknung von z. B. suspendierten Substanzen realisiert werden. Der Vorteil gegenüber der konventionellen Sprühtrocknung (Hohlkugeln) besteht in der Ausbildung von kompakten Partikeln.

**Agglomeration** erfasst die Integration von Primärpartikeln in einer größeren porösen Struktur. Zwischen den Primärpartikeln sind Bindungskräfte nötig, um diese dauerhaft zusammenzuhalten. Die Vermittlung dieser Kräfte kann durch Formschluss, elektrostatische Kräfte oder stoffliche Bindungen erfolgen (Rumpf, 1974). Die hier behandelte Nassagglomeration beruht auf der Ausbildung von Flüssigkeitsbrücken. Diese müssen ausreichende Haftkräfte

aufweisen, um bis zur endgültigen Verfestigung den zerstörend wirkenden mechanischen Einflüssen zu widerstehen.

Die verwendeten Begrifflichkeiten in dieser Arbeit umfassen die Ausdrücke Agglomeration, Granulation, Coating und Koaleszenz, wobei die ersten Drei bereits oben gegeneinander abgegrenzt wurden. Koaleszenz wird hier vor allem im Zusammenhang mit der Vereinigung von Tropfen verwendet. Dabei bilden – ähnlich wie in der Agglomeration – zwei Tropfen durch Verschmelzung einen einzelnen größeren Tropfen. Agglomeration und Aggregation werden synonym benutzt. Aggregation beschreibt die pure Vereinigung zweier Partikel zu einem größeren Cluster. Tritt neben der dominanten Aggregation auch noch Bruch und Konsolidierung der Partikel auf, spricht man von Agglomeration. Die entstehenden Objekte werden gleichbedeutend als Partikel, Aggregate oder Agglomerate bezeichnet. Sie sind aus Primärpartikeln aufgebaut. Diese werden auch als Konstituenten benannt.

Prozesse wie Granulation und Agglomeration dienen einer ganzen Reihe von vorteilhaften Eigenschaftsveränderungen der Partikel, die z. B. in Kadam (1990) zusammengefasst sind. Einige wesentliche Gründe zur Durchführung solcher Prozesse sind u. a.

- die Verbesserung der Fließfähigkeit und Löslichkeit,
- die Reduktion der Staubbildung und damit auch des Risikos einer Staubexplosion,
- die Vorbeugung gegen Entmischungseffekte durch Segregation bei Transport und Lagerung,
- die Funktionalisierung der Partikel durch Verkapselung oder Additiv-Zugabe,
- die Homogenisierung eines Haufwerks in Zusammensetzung, Form und Erscheinung,
- die Modifikation der mechanischen Eigenschaften der Partikel.

Aufgrund dieser Vielfalt von Möglichkeiten zur Beeinflussung der Eigenschaften finden die oben genannten Prozesse eine große Zahl an Anwendungen in unterschiedlichsten Industrien. Durch Granulation oder Agglomeration erzeugte Partikel dienen hier z. B. als Katalysatorpartikel oder Adsorbentien. Im Bereich der pharmazeutischen Industrie können Wirkstoffe verkapselt und eine kontrollierte Wirkstofffreigabe eingestellt werden. Hier werden Prozesse vor allem chargenweise betrieben. Die Produktqualität muss genauen Spezifikationen folgen, was Verständnis und Kontrolle des Prozesses voraussetzt. Weitere klassische Anwendungen treten in der Lebensmittelherstellung, sowie bei der Produktion von Wasch- und Düngemitteln auf. Oft werden Partikel auch zunächst granuliert und anschließend durch eine nachgeschaltete Agglomeration weiterverarbeitet.

Einzelne Eigenschaften der entstandenen Partikel konkurrieren miteinander. Dazu sind bspw. die mechanische Festigkeit (Transport) als Gegenpart zu einer möglichst porösen Struktur (aktive Oberfläche für Katalyse) zu nennen. Die Wichtung dieser Eigenschaften kann durch die Auswahl der passenden Apparatechnik erfolgen. Zur Umsetzung der Nassagglomeration bieten sich Mischer, Trommeln, Pfannen und Wirbelschichten an. Agglomeration ohne Zugabe von Bindemitteln kann bspw. in Extrudern oder Pressen realisiert werden. Dabei wird die Dichte der Partikel vergrößert. Gleichzeitig können entsprechend der Materialaufnahme definierte Feststoffformen (Tabletten, Pellets) aus den Partikeln erzeugt werden. Die einzelnen Apparatetypen im Bereich der Nassagglomeration lassen sich noch in weitere Untergruppen aufgliedern, die sich durch die Modifikation der Prozesskammer oder die Art der Prozessführung individualisieren. Eine grobe Unterteilung der Apparate kann nach der Scherbeanspruchung der Partikel erfolgen. Trommeln und Mischer eignen sich zur Erzeugung sehr hoher Schüttdichten. In diesen Apparaten sorgen die wirkenden mechanischen Kräfte für eine Kompaktierung und Konsolidierung der Partikel. Verursacht werden diese Kräfte durch eine Wechselwirkung der Agglomerate mit der Apparatewand, aber auch durch zusätzliche Einbauten, wie mechanischen Zerschlägern. In Wirbelschichtapparaten sind die Partikel nur moderaten mechanischen Belastungen ausgesetzt. Entsprechend porös sind die entstehenden Produkte. Sie weisen eine geringe Schüttdichte auf.

Ein weiteres Auswahlkriterium der Anlage sind die beabsichtigten Durchsätze. Während rotierende Pfannen und Mischer bis zu  $100\text{ t/h}$  an Material erzeugen können, ist die Kapazität von Wirbelschichten begrenzt auf etwa  $5\text{ t/h}$ , vergleiche Wauters (2001).

Im folgenden Teilkapitel wird nun die Sprühagglomeration in Wirbelschichten näher beleuchtet. Die Wirbelschichttechnik hat ihren Ursprung im Jahr 1922 (Winkler, 1922). Sie wurde zunächst zur Vergasung von Kohle eingesetzt. Durch immer mehr apparatetechnische Differenzierungen konnten auch neue Anwendungsgebiete erschlossen werden. Das Wesen des Verfahrens besteht nach wie vor in der Fluidisation eines Feststoffes. Dazu muss die durch einen gerichteten Gasstrom hervorgerufene Widerstandskraft die Gewichtskraft der Partikel überschreiten. Wirbelschichtapparate zeichnen sich gegenüber Trommeln oder Mischern vor allem durch eine kompakte Bauweise und kleine Prozessräume aus. Sie bieten sich daher als integriertes Modul in umfangreicheren Prozessstrecken an. Dieses kann z. B. zur Vor- oder Nachbehandlung des Produktes dienen. Die Anlagen weisen im Normalfall keine beweglichen Komponenten auf, die eine Abdichtung zwischen Prozess und Umwelt erfordern, und sind leicht zu reinigen. In dem Apparat können gleichzeitige Benetzung, Trocknung und Formgebung von Partikeln realisiert werden. Dies ist ein Alleinstellungsmerkmal gegenüber den anderen genannten Apparateformen zur Agglomeration von Feststoffen. Weiterhin sind viele Möglichkeiten zur thermischen (Aufheizung, Kühlung), mechanischen (Mischung, Homogenisierung, Klassierung) oder chemischen Behandlung (Reaktion) des Feststoffes gegeben. Durch die permanente Erneuerung der Partikeloberfläche im Sprühkegel der Düse können sehr hohe Übergangsgeschwindigkeiten für Stoff, Wärme und Impuls realisiert werden. Der Feststoff wird durch die Fluidisation in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand versetzt und ist daher besonders in kontinuierlichen Anlagen leicht zu fördern. Der Arbeitsbereich einer Wirbelschicht kann anhand der Fluidisationsgasgeschwindigkeit eingestellt werden. Er wird bei einem Lückenvolumen  $\varepsilon = 0,4 \dots 1$  innerhalb der Schüttung erreicht. Bei  $\varepsilon < 0,4$  spricht man von einem Festbett. Bei dessen Durchströmung mit einem Gas steigt der Druckverlust  $\Delta p$  mit steigender Gasgeschwindigkeit linear an. Im Arbeitsbereich der Wirbelschicht gilt dagegen:  $\Delta p = \text{const.}$  (Mörl u. a., 2007). Der Druckverlust entspricht dabei dem Gewicht des fluidisierten Feststoffes pro Anströmfläche. Im Bereich  $\varepsilon \approx 1$  spricht man von pneumatischer Förderung. Partikel werden dann vom Gasstrom eher mitgerissen als durchmischt. Eine reguläre blasenbildende Wirbelschicht wird nicht mehr ausgebildet.

## 1.2 Agglomeration in Wirbelschichten

Die folgenden vier Abschnitte geben einen kurzen Überblick über den Stand des Wissens hinsichtlich existierender Apparate- und Betriebsformen, den Einflüssen von Betriebsbedingungen und Material auf die Produkteigenschaften sowie der mathematischen Beschreibung des Prozesses. Die Beschreibung der Agglomeration von Partikeln in Sprühwirbelschichten stellt den Mittelpunkt dieser Arbeit dar.

### Apparative Umsetzung

Kernbestandteile von Wirbelschichtapparaten sind im Wesentlichen die Wirbelkammer, der Anströmboden mit Gaszufuhr, die Düseneinheit, über die das Bindemittel dispergiert und in die Schicht eingebracht werden kann, sowie die Abluftstrecke mit nachgeschalteter Reinigung des Prozessgases (z. B. Filter oder Zyklon). Der Prozessraum von diskontinuierlichen Anlagen wird entweder zylindrisch oder konisch ausgeführt. Bei konischer Bauweise nimmt der Durchmesser der Wirbelkammer mit steigender Höhe zu. Durch die Aufweitung des Querschnitts verringert sich die Gasgeschwindigkeit. Dadurch wird der Austrag von feinen und die Segregation von großen Partikeln (Entmischung) verhindert. Dies macht man sich bei kohäsiven Partikeln zunutze, die in zylindrischen Wirbelschichten eine eher schlechte Fluidisierbarkeit mit unzureichender Durchmischung aufweisen. Anlagen mit konischer Prozesskammer werden oft noch mit weiteren

Einbauten versehen. Wird ein Steigrohr im Zentrum eingesetzt, spricht man von einem Wurster-Granulator (Hampel u. a., 2013). Die Partikel wandern durch das zylindrische Steigrohr nach oben und fallen im äußeren Bereich der Kammer wieder herab. So kann dem Feststoff eine gerichtete zyklische Bewegung aufgeprägt werden. Durch die mechanischen Auswirkungen lokaler Geschwindigkeitsspitzen (Kollision mit Einbauten, Apparatewand und anderen Partikeln) werden temporäre Agglomerate wieder zerstört, was ein gleichmäßiges schalenartiges Wachstum der Partikel sicherstellt. Einbauten, wie mechanische Zerschläger, sind daher eher typisch für Granulations- oder Coatingprozesse. Fragile Agglomerate werden leicht zerstört. Sie erfahren ausreichende Konsolidierung durch die Kollision mit anderen Partikeln. Zylindrische Anlagen weisen durch die homogenere Strömungsführung eher eine gleichmäßige Fluidisation auf.

Kontinuierliche Wirbelschichten werden im Kreislauf betrieben und verfügen über externe Förder-, Sieb- und Mahlgorgane (Heinrich u. a., 2002). Wirbelschichttrinnen zeichnen sich durch mehrere in Reihe geschaltete Wirbelkammern mit in der Regel rechteckigen Anströmböden aus. Diese werden durch Wehre voneinander getrennt. Sie können durch die räumliche Abgrenzung mit voneinander unabhängigen Prozessbedingungen beaufschlagt werden. Bei typischerweise vier Kammern bieten sich die Verfahrensschritte Aufgabe und Aufheizung (1), Benetzung (2), Trocknung (3), sowie Kühlung und Produktabzug (4) an. Die Zielkorngröße kann über die Wehrhöhe gesteuert werden. Diese beeinflusst die Verweilzeit der Partikel in den einzelnen Kammern bzw. der Anlage. Nach dem Erreichen des Produktauslasses werden die Partikel im laufenden Prozess pneumatisch oder gravitativ aus der Anlage gefördert. Im Chargenprozess wird die Prozesszeit an der gewünschten Partikelgröße ausgerichtet. Nach Prozessende wird der komplette Feststoff entnommen.

Die gelochte Bodenplatte grenzt die Anströmkammer vom Prozessraum ab. Sie weist im Idealfall einen hohen Druckverlust über dem gesamten Querschnitt auf, was zu einer sehr gleichmäßigen Fluidisation der Partikel führt. Durch eine spezifische Verteilung der Lochweiten über dem Radius kann die Strömungsführung weitergehend beeinflusst werden. Neuartige Strahlschichtanlagen weisen variable Anströmquerschnitte auf, wodurch die Luftzufuhr an das zu behandelnde Produkt angepasst werden kann (Hoffmann u. a., 2011).

Um eine Agglomeration der Partikel durch stoffliche Bindungen zu erzeugen, muss bei der Nassagglomeration über eine Düse das nötige Bindemittel in die Schicht eingebracht werden. Entscheidend sind dabei Art und Position der Düse. Sie kann seitlich in die Schicht hineinragen, zentral im Anströmboden oder mittig oberhalb des Feststoffes montiert werden. In den beiden erstgenannten Fällen bewegen sich Tropfen und Partikel im Gleichstrom. Gleichzeitig können durch Kollisionen mit der Düse zuvor gebildete Aggregate wieder zerbrechen. Ein zweiter Nachteil ist das mögliche Verkleben der Düse durch anhaftende Partikel. Am Austritt des Düsenkopfes herrschen sehr hohe Gasgeschwindigkeiten vor. Passieren Partikel diesen Bereich, werden sie mitgerissen und dabei stark beschleunigt. Auch dies stellt eine hohe mechanische Belastung für die gebildeten Strukturen dar. Wird die Düse zentrisch über dem Bett angeordnet, bewegen sich Partikel und Tropfen im Gegenstrom. Bei hohen Gasgeschwindigkeiten und -temperaturen treten hier Phänomene wie Austrag und Vortrocknung der Tropfen auf, was die Effizienz des Prozesses verringert. Entscheidend ist dafür auch der Abstand zwischen Düsen spitze und Anströmboden des Apparates. Bei der Düsenart wird zwischen innen- und außenmischenden Düsen unterschieden. Bei den außenmischenden Düsen werden Gas und Flüssigkeit erst nach dem Düsenaustritt vermischt. Beide gehen als Hohlkegel ineinander über.

Sehr feine Partikel und verfestigte Tropfen werden bei hohen Geschwindigkeiten vom Fluidisationsgas mitgerissen und aus der Anlage transportiert. Handelt es sich bspw. um toxische Materialien oder teure Wirkstoffe, muss die Abluft des Prozesses aufgereinigt werden. Dadurch können die Partikel zurückgehalten und dem Prozess wieder zugeführt werden. Gängige Varianten sind hierbei entweder die Verwendung von porösen Filtern zur mechanischen Trennung (z. B. Textil- oder Metallfilter, Aktivkohle) oder von nachgeschalteten Zyklonen (Fliehkraft). Feinporöse Filter weisen bei zunehmenden Gasgeschwindigkeiten ebenfalls hohe Druckverluste

auf, was als Nachteil gegenüber Zyklonen zu bewerten ist. Bei einer fehlenden Abreinigung kann es zur Verstopfung des Filters und damit sogar zum Erliegen des Prozesses kommen.

### Prozessparameter

Neben der apparativen Ausführung der erzeugenden Wirbelschichtanlagen lässt sich das Produkt in seinen Eigenschaften auch durch die Wahl der Prozessparameter und die Charakteristika des Ausgangsmaterials bestimmen. Betriebsparameter und Material können dabei nicht losgelöst von einander festgelegt werden. Als Beispiel hierzu ist der Gasmassenstrom zu nennen. Er muss so gewählt werden, dass die kleinsten Partikel im Prozess nicht pneumatisch aus der Anlage gefördert werden (Gasgeschwindigkeit kleiner als Austragsgeschwindigkeit). Gleichzeitig sollen die größten Partikel eine ausreichende Durchmischung durch ihre Bewegung im Gasstrom erfahren (Gasgeschwindigkeit größer als Minimalfluidisationsgeschwindigkeit).

Eine ähnliche Eingrenzung des Arbeitsbereiches kann auch für die Eindüsungsraten erfolgen. Die Grenzen liegen hier zwischen einer zu trockenen Fahrweise des Prozesses und der Überfeuchtung des Bettes. Im ersten Fall werden entweder zu wenige Tropfen auf den Partikeln abgeschieden oder die Tropfen weisen eine zu geringe Verweilzeit (Trocknung) vor deren Deaktivierung durch Verfestigung auf. Es werden keine oder kaum penduläre Flüssigkeitsbrücken gebildet (Pietsch, 2008). Übersteigt die Flüssigkeitszugabe die Verdampfungskapazität der Anlage, erliegt die Fluidisation der Partikel. Es kommt zur Bildung funikulärer und kapillarer Flüssigkeitsbrücken, bei denen eine einzelne Brücke mehrere Primärpartikel bindet. Im Fall kapillarer Benetzung sind sämtliche Zwischenräume des Agglomerates und die Poren der Primärpartikel mit Flüssigkeit gefüllt (Lankes u. a., 2003). Eine weitere Zugabe von Binder sorgt für Übersättigung des Partikels. Die Schüttung bewegt sich in diesem Fall als Block oder bildet Kanäle aus, die von dem Fluidisationsgas durchströmt werden. Wärme- und Stoffübergang sowie die Durchmischung der Partikel kommen dabei weitestgehend zum Erliegen.

Neben Gasmassenstrom und Eindüsungsraten zählt auch die Gastemperatur am Eintritt des Apparates zu den Schlüsselparametern der Wirbelschicht-Agglomeration. Die Wirkung dieser Prozessgrößen auf die Produkteigenschaften wird in Teilkapitel 6.2 näher erläutert. Hierzu existieren viele experimentelle Studien, die sich mit der systematischen Variation dieser Parameter unter Berücksichtigung des Partikelwachstums beschäftigen, z. B. Peglow (2005) oder Hampel (2010). Weitere prozessseitige Einflussgrößen sind z. B. die Feuchte des Fluidisationsgases am Eintritt, die anfängliche Temperatur von Feststoff und Bindemittel oder die vorgelegte Feststoffmasse. Die Eindüsung lässt sich separiert von den Eintrittsbedingungen des Gases in den Prozessraum steuern. Es kann z. B. Einfluss auf die Tropfengrößenverteilung, die Tropfengeschwindigkeit und die Zugaberate des Binders genommen werden (Henneberg, 2004; Hede u. a., 2008). Mittels der Tropfengröße kann zwischen granulations- und agglomerationsdominierten Systemen unterschieden werden. Große Tropfen mit entsprechend langen Verweilzeiten auf dem Partikel erhöhen die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Kollision mit anschließender Ausbildung einer Binderbrücke. Dünne Flüssigkeitsfilme trocknen sehr schnell und sind kaum in der Lage, die Energie der Kollision von Partikeln zu dissipieren.

### Stoffeigenschaften

Zur Charakterisierung der verwendeten Materialien fallen ebenfalls eine Vielzahl an Stoffgrößen an, die zur Auslegung und zum Verständnis des betrachteten Prozesses notwendig sind. Die Binderflüssigkeit (Suspension, Lösung, Schmelze) kann z. B. durch ihre Viskosität, Oberflächenspannung, Zusammensetzung und Konzentration beschrieben werden, siehe auch Teilkapitel 6.2. Der gelöste Anteil bestimmt als viskose Flüssigkeitsbrücke bzw. erstarrte Feststoffbrücke an den Kontaktstellen zwischen den Primärpartikeln später die Festigkeit der entstehenden Agglomerate. Die Haftkraft von Flüssigkeitsbrücken setzt sich aus statischen (Kapillarkraft, Ober-

flächenspannung an Phasengrenze Flüssigkeit-Gas) und dynamischen Anteilen (viskose Kraft) zusammen. Dünne Flüssigkeitsfilme sorgen bei sehr feinen Partikeln für eine Reduktion der van-der-Waals-Kräfte und vergrößern die Kontaktfläche zwischen zwei Primärpartikeln (Terrazas-Velarde, 2010). Sind die verwendeten Primärpartikel löslich, kann auch reines Lösungsmittel, z. B. Wasser, als Binderflüssigkeit eingesetzt werden. Dabei wird die benetzte Oberfläche der Partikel angelöst. Feststoff reichert sich in der Flüssigkeit an und kann so als Brückenbildner fungieren. Durch die Gleichartigkeit der Materialien kann eine hohe Stabilität der Agglomerate erzielt werden. Anwendung findet diese Art der Agglomeration vor allem in der Lebensmittelindustrie (Saccharide). Die Güte der vorhergehenden Benetzung wird oftmals über den Kontaktwinkel der gespreiteten Tropfen beschrieben. Dieser ist Ergebnis der spezifischen Materialpaarung zwischen Flüssigkeit und Feststoff. Bei hohen Temperaturen können Sinterbrücken zwischen den Partikeln entstehen. Dabei vollzieht das Material an der Oberfläche den Glasübergang und erweicht. An den Kontaktstellen zweier Partikel fließt dann gleichartiges Material ineinander und erzeugt so ebenfalls eine stoffliche Bindung. Hierzu ist keine Zugabe von Flüssigkeit notwendig („trockene“ Agglomeration). Die Verstärkung der Haftkraft zwischen Partikeln durch plastisches Verformen und Sintern wird z. B. in Rumpf u. a. (1976) eingehender beschrieben.

Die Primärpartikel lassen sich durch ihre Größe, Dichte, Porosität, Oberflächenbeschaffenheit und Sphärizität beschreiben. Zur Beurteilung der Fluidisierbarkeit von partikulären Materialien klassifiziert Geldart (1973) diese anhand der Dichtedifferenz zwischen Feststoff und Gas sowie dem Partikeldurchmesser, siehe Tabelle 1.1. Partikel der Gruppe C (kohäsiv) neigen zur Ausbildung von Kanälen oder sogenannten „stoßenden“ oder „schlagenden“ Wirbelschichten (Kunii u. Levenspiel, 1991). Partikel der Gruppe A sind leicht fluidisierbar und bilden in der Regel die gewünschte blasenbildende bzw. turbulente Wirbelschicht aus.

**Tabelle 1.1:** Einteilung partikulärer Feststoffe nach Geldart (1973).

Gruppe	Merkmal	Partikeldurchmesser	Partikeldichte
A	leicht fluidisierbar	$d_p = 50 \dots 200 \mu m$	$\rho_p = 700 \dots 1400 \text{ kg/m}^3$
B	inhomogene Fluidisation	$d_p = 40 \dots 500 \mu m$	$\rho_p = 1400 \dots 4000 \text{ kg/m}^3$
C	kohäsiver Feststoff	$d_p < 50 \mu m$	$\rho_p < 1000 \text{ kg/m}^3$
D	hohe Gasgeschwindigkeiten	$d_p > 500 \mu m$	$\rho_p = 1000 \dots 5000 \text{ kg/m}^3$

## Mathematische Beschreibung

Die Sprühagglomeration in Wirbelschichten ist ein sehr komplexer Prozess. Dies wird anhand der Vielzahl an oben erwähnten Einflussgrößen von Apparat, Prozess und Material deutlich. Diese Parameter müssen dynamisch im Prozessverlauf abgeschätzt werden und stehen zumeist in nichtlinearer und noch dazu oft unbekannter Wechselwirkung. Aufgrund der großen Anzahl an Individuen, die die Population bilden, ist eine hohe Auflösung der Verteilung notwendig. Es treten sowohl zeitlich parallele als auch sequentielle Ereignisse auf, die die Population verändern können. Diese mikrokinetischen Teilvorgänge laufen oft im Bereich von  $t < 0,1 \text{ s}$  ab, während die Wirbelschichtagglomeration selbst zumeist relativ lange Prozesszeiten aufweist ( $t > 1000 \text{ s}$ ). Beide Zeitskalen müssen jedoch innerhalb der Modellierung vereinbart werden. Aufgrund dieser Problematiken existieren unterschiedliche Herangehensweisen zur Erweiterung des Prozessverständnisses.

Im industriellen Maßstab werden geeignete Betriebsparameter nach wie vor anhand stark vereinfachter Beziehungen für Verdampfungsleistung und Arbeitsbereich der Fluidisation, vor allem aber durch die Erfahrung der Anlagenbetreiber ermittelt. Zeit- und kostenintensive experimentelle Studien sind notwendig, um neue Materialien oder Anlagentypen zu testen und zu

etablieren. Neben der Methode „Trial and Error“ existieren einige phänomenologische Ansätze zur (qualitativen) Beschreibung des Partikelwachstums. Auf Basis des dimensionslosen Tropfenstroms (engl. „Spray Flux Number“)

$$\Psi_a = \frac{3 \dot{V}_l}{2 v_p W_{spray} d_{drop}} \quad (1.1)$$

und der relativen Penetrationszeit

$$\tau_p = \frac{t_{pen}}{t_{circ}} \quad (1.2)$$

erstellten Hapgood u. a. (2003) ein Schema zur Abschätzung der Keimbildung durch Einzeltropfen. Darin sind  $\dot{V}_l$  der Volumenstrom des Binders in den Apparat und  $v_p$  die Geschwindigkeit der Partikel, die den Sprühkonus der Breite  $W_{spray}$  passieren (Tropfendurchmesser  $d_{drop}$ ).  $t_{pen}$  beschreibt hier die Penetrationszeit der Tropfen in die Partikelschüttung.  $t_{circ}$  steht für die Zeitspanne, die vergeht, ehe die Partikel nach Verlassen der Sprühzone erneute Benetzung erfahren. Die in der betrachteten Studie verwendeten Tropfen sind in der Regel um ein Vielfaches größer als die Primärpartikel. Ausgehend von kurzen Penetrationszeiten bildet jeweils ein Tropfen auch einen Keim. Ist der Tropfen durch seine Viskosität immobilisiert, wird die Benetzung und Aggregation der Partikel vor allem durch deren mechanische Durchmischung gesteuert. Die Ergebnisse wurden durch Hapgood u. a. (2003) in einem Mischer-Granulator experimentell validiert. Eine ähnliche Illustration leiten Iveson u. Litster (1998) für das Wachstum der Partikel ab. Diese basiert auf der dimensionslosen *Stokes-Zahl* für Deformation (Gleichung 5.149) und der Benetzung der Partikel, welche als Porensättigung

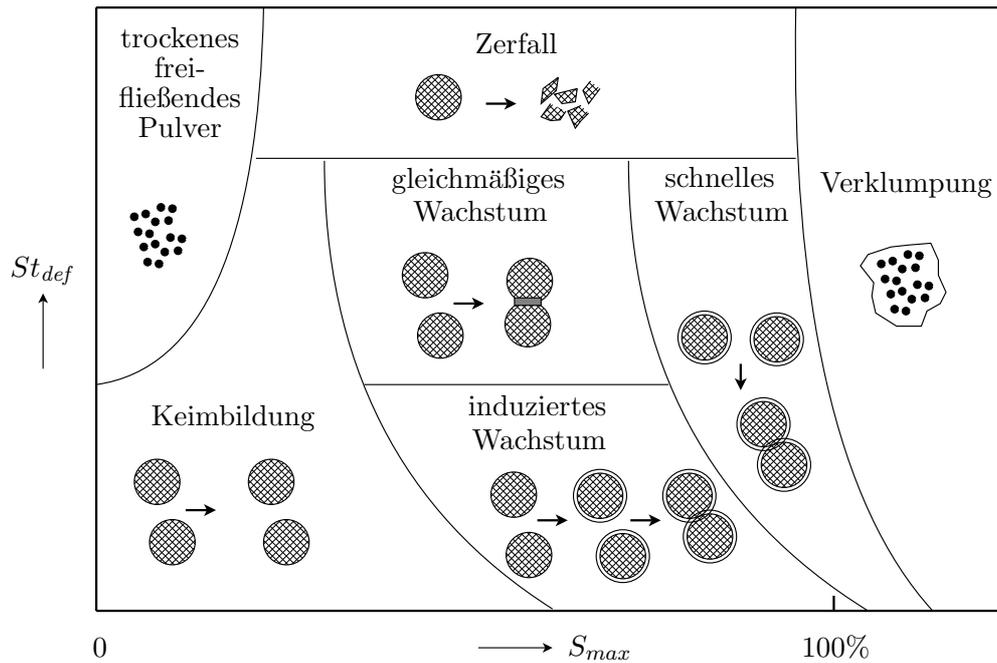
$$S_{max} = \frac{\rho_p}{\rho_l} \cdot \frac{x (1 - \varepsilon_{p,min})}{\varepsilon_{p,min}} \quad (1.3)$$

ausgedrückt wird. Sie enthält den Quotienten  $x$  aus enthaltener Flüssigkeits- und Feststoffmenge, das minimale Lückenvolumen  $\varepsilon_{p,min}$  der Partikel und die Dichten  $\rho$  von Partikeln ( $p$ ) und Flüssigkeit ( $l$ ). Anhand der Auftragung beider Parameter  $St_{def}$  und  $S_{max}$  unterscheiden die Autoren unterschiedliche Wachstumsphasen der Partikel, siehe Abbildung 1.1. Die einzelnen Bereiche wurden durch experimentelle Untersuchungen in Trommeln und Mischern unter Verwendung verschiedener Feststoffe überprüft (Iveson u. a., 2001).

Für amorphe Feststoffe, die sich durch eine ungeordnete Molekularstruktur auszeichnen, kann das Glasübergangskonzept zur Beschreibung des Partikelwachstums eingesetzt werden (Palzer, 2005). Mit steigender Temperatur und Feuchte werden die Partikel einer strukturellen Änderung unterzogen. Aufgrund gesteigerter Mobilität der Molekülketten lagern sich diese neu an. Die Viskosität der Partikel nimmt ab. Sie verlassen den amorphen glasartigen Zustand und werden gummiartig sowie zunehmend plastisch verformbar, siehe Abbildung 1.2. Dadurch steigt auch die Aggregationswahrscheinlichkeit an. Der Glasübergang ist kein diskreter Wert, sondern erstreckt sich materialabhängig über einen Bereich von  $\Delta T_g \approx 10 \dots 30 K$  (Roos, 1995). Zur Vereinfachung lässt sich  $T_g$  mit Hilfe der *Gordon-Taylor-Gleichung*

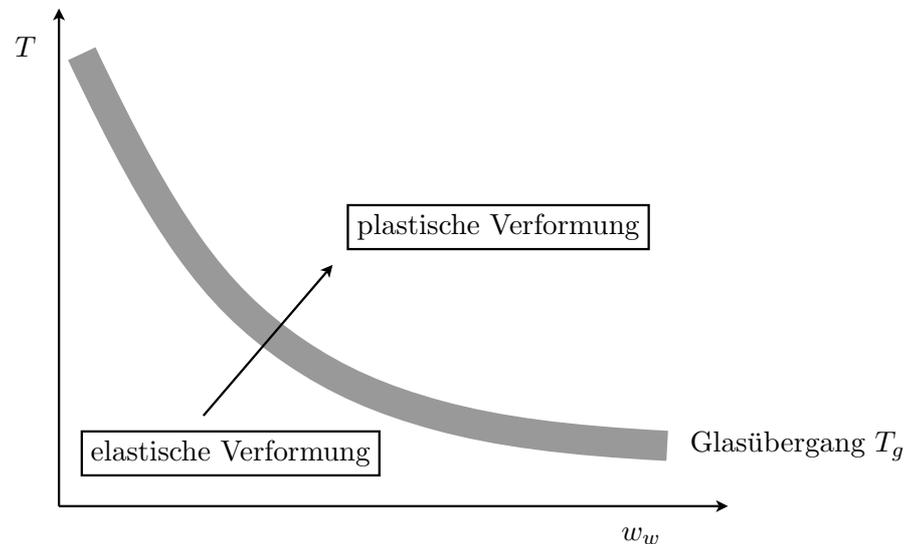
$$T_g = \frac{w_s T_{g,s} + k w_w T_{g,w}}{w_s + k w_w} \quad (1.4)$$

jedoch auch diskret berechnen (Gordon u. Taylor, 1952).  $w_s$  und  $w_w$  sind hier die Massenanteile an Feststoff ( $s$ ) und Wasser ( $w$ ) in den betrachteten Partikeln,  $T_{g,s}$  und  $T_{g,w}$  die Glasübergangstemperaturen des Feststoffes und von Wasser ( $T_{g,w} = 135 K$ ). Diese lassen sich durch kalorimetrische Messungen der reinen Komponenten bestimmen: Der Phasenübergang ist u. a. mit einer Änderung der Wärmekapazität und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten verbunden. Kurzkettige Moleküle mit geringem Molekulargewicht weisen geringere Glasübergangstemperaturen auf als Stoffe, die aus langkettigen Molekülen aufgebaut sind. Hier wird der Bereich plastischer



**Abbildung 1.1:** Arten des Partikelwachstums in Abhängigkeit von  $St_{def}$  und  $S_{max}$  (Iveson u. Litster, 1998). Abbildung ist entnommen aus Peglow (2005).

Verformung eher erreicht, was zu einer Bildung von Verklumpungen im Apparat führen kann.  $k$  ist die *Gordon-Taylor-Konstante* und eine Funktion der Temperatur. Das Glasübergangskonzept kommt aufgrund der verwendeten Materialien vor allem im Bereich der Lebensmitteltechnik zum Einsatz (Roos, 1995).



**Abbildung 1.2:** Übergang amorpher Substanzen vom glas- in den gummiartigen Zustand. Mit Erhöhung der Temperatur und steigendem Wasseranteil wächst damit auch die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Aggregation bei Kontakt der Partikel.

Die drei vorgestellten Ansätze zur Beschreibung der Nukleation, sowie des Partikelwachstums mittels dimensionsloser Kennzahlen bzw. Feuchte und Temperatur der Partikel sind phänomenologische Ansätze. Hier wird versucht anhand weniger, vor allem stoffspezifischer Größen, die

sich durch unterschiedliche Prozessbedingungen einstellen lassen, die Vorgänge innerhalb des Prozesses zu erfassen. Die Anwendung der Konzepte ist einfach und entspricht den experimentell bestätigten Trends. Sie dienen jedoch ausschließlich der qualitativen Beschreibung, wie z. B. bei der Skalierung von Prozessen auf unterschiedlichen Anlagen. Eine genaue quantitative Analyse der Wirkung von variierten Parametern oder die Vorhersage des Verhaltens unbekannter Ausgangsstoffe ist mit den vorgestellten Ansätzen schon aufgrund der geringen Anzahl an berücksichtigten Einflussgrößen nicht möglich. In den nachfolgenden Kapiteln 2 und 3 wird auf die aufwändige und komplexe mathematische Modellierung des Prozesses näher eingegangen. Diese löst sich größtenteils von empirischen Ansätzen und beruht auf umfangreichen physikalischen Modellen.

### 1.3 Motivation und Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit betrachtet den technischen Prozess der Sprühagglomeration in Wirbelschichten. Diese wird zur Integration von feinkörnigen Primärpartikeln in größere Partikelcluster angewendet. Neben partikulären Gütern bestimmen vor allem Flüssigkeiten die Verfahrenstechnik. Deren Werthaltigkeit als Zwischen- und Endprodukt beruht zum Großteil auf ihrer Zusammensetzung. Die gewünschten Eigenschaften von partikulären Gütern definieren sich ebenfalls durch ihre Zusammensetzung, zusätzlich aber auch noch ganz wesentlich durch ihre Struktur (Borho u. a., 1991; Peglow u. Tsotsas, 2010; Tsotsas, 2011). Die Struktur steht dabei stellvertretend für Benetzbarkeit und Löslichkeit, Transporteigenschaften, Wirkstofffreisetzung oder katalytische Aktivität des Feststoffes. Sie ergibt sich als Konsequenz des komplexen Zusammenspiels vieler Prozess-, Stoff- und Anlagenparameter. Nach jetzigem Stand der Technik werden diese Größen zunächst vorgegeben und so lange iterativ verändert, bis das gewünschte Produkt innerhalb der festgelegten Spezifikationen zuverlässig erzeugt werden kann. Diese Vorgehensweise ist – vor allem experimentell – sehr aufwändig, zeit- und kostenintensiv. Das Ideal wäre daher eine rekursive Prozessauslegung: Aus der Vorgabe der Produkteigenschaften, wie z. B. Größe, Feuchte oder Porosität, leiten sich die angesprochenen Parameter ab.

Die zu diesem Thema verfassten Studien weisen bisher Nachteile hinsichtlich der Vollständigkeit des Prozessmodells auf (Thielmann u. a., 2008) oder idealisieren die Partikelstruktur stark (Terrazas-Velarde u. a., 2009). Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Kombination beider Schwerpunkte mit geringeren Einschränkungen als in den Vorgängerarbeiten liefern. Der Agglomerationsprozess wird durch Mikrokinetiken zur Kollision und dem Bruch von Partikeln, sowie zur Trocknung und Einsaugung von Bindertropfen beschrieben. Diese werden als Einzelvorgänge dargestellt und experimentell validiert. Als mathematisches Lösungsverfahren wird die stochastische Monte-Carlo-Methode gewählt. Die Grundzüge der Methode, wie Stichprobenauswahl und Kopplung mit der Realzeit, werden diskutiert. Ihre mathematische Korrektheit wird anhand einiger theoretischer Grenzfälle demonstriert. Die Methode erlaubt die Integration aller mikrokinetischen Einflüsse in ein Gesamtmodell. Dessen Qualität wird durch den makroskopischen Vergleich zwischen Experiment und Simulation einer Parametervariation im Wirbelschichtprozess demonstriert. Notwendige Beschränkungen bei der Anzahl der zu betrachtenden Partikeleigenschaften auf eine oder wenige Größen entfallen hierbei. Im Gegensatz zur konventionellen deterministischen Lösung können so neben der Partikelgröße auch andere verteilte Eigenschaften des Feststoffes, wie z. B. dessen Zusammensetzung oder Enthalpie, betrachtet werden. Zur Korrelation von Prozessparametern und Produkteigenschaften wird die morphologische Struktur der Partikel restriktionsfrei wiedergegeben. Sie unterliegt einem stochastischen Aufbau, der durch die Prozessbedingungen (Fluidisation, Trocknungsbedingungen) beeinflusst wird. Zur Veranschaulichung der entstandenen Strukturen werden einige morphologische Deskriptoren vorgestellt und zur Auswertung der Prozesssimulation angewendet.

## Kapitel 2

# Populationsdynamische Beschreibung von Partikelprozessen

In Teilkapitel 1.2 dieser Arbeit wurden drei phänomenologische Ansätze zur Beschreibung von partikulären Prozessen vorgestellt. Diese geben Hinweise zum qualitativen Verhalten der Produkteigenschaften in Abhängigkeit einiger ausgesuchter Prozess- und Materialparameter. Eine quantitative Aussage über das Systemverhalten ist damit nicht möglich. Weiterhin basieren diese Methoden auf Mittelwerten. Partikelprozesse lassen sich auch als zeitliche Änderung einer dispersen Phase charakterisieren. Diese weist jedoch verteilte Eigenschaften auf, die nur unzureichend über mittlere Werte beschrieben werden können. Solche Verteilungen sind in ihrer Ganzheit ein wichtiges Qualitätsmerkmal des Produktes eines jeweiligen Prozesses. Anhand einer mittleren Größe lässt sich bspw. kaum die gewünschte Reduktion eines Feinanteils oder auch der Anteil an Überkorn erklären. Die disperse Phase (Partikel, Tropfen) ist gebräuchlicherweise in eine kontinuierliche Phase (Gas oder Flüssigkeit) eingebettet und steht mit dieser – wie auch mit sich selbst – im Stoff- und Energieaustausch. Beide Phasen sind nicht ineinander löslich und durch die Phasengrenze voneinander getrennt. Aufgrund der Eigenschaftsverteilung bei Betrachtung einzelner Individuen in der dispersen Phase bezeichnet man deren Gesamtheit auch als Population. Die in der Verfahrenstechnik übliche Modellierung von Systemen mittels konventioneller Erhaltungsgleichungen ist wegen der Heterogenität der beteiligten Individuen ebenfalls nicht zweckmäßig (Abberger, 2007). Aufgrund der hohen Zahl an Einflussparametern kann auch nicht ausschließlich auf die aus Wärme- und Stofftransport bekannten Ansätze mit dimensionslosen Kennzahlen zurückgegriffen werden (Litster u. Ennis, 2004).

Zur mathematischen Beschreibung der dynamischen Entwicklung von Eigenschaftsverteilungen findet die Populationsbilanz Anwendung (v. Smoluchowski, 1917). Die darin betrachteten Eigenschaften werden nach internen (physikalische Eigenschaften wie z. B. Volumen oder Masse) und externen Koordinaten (räumliche Position) unterschieden. Werden die externen Koordinaten vernachlässigt, spricht man von einem örtlich konzentrierten System (idealer Rührkessel). Die Dimension der Populationsbilanz wird durch die Anzahl der betrachteten Koordinaten bestimmt. Als interne Eigenschaften der dispersen Phase bieten sich extensive Größen an (Peglow u. a., 2006). Diese addieren sich beim Zusammenschluss zweier thermodynamischer Systeme. Dazu zählen die Masse, die Stoffmenge, das Volumen oder die Enthalpie der Individuen. Wird im einfachsten Fall nur das Volumen unter Vernachlässigung der örtlichen Verteilung berücksichtigt, entspricht dies einer eindimensionalen Populationsbilanz. In partikulären Prozessen können die Phänomene Aggregation, Wachstum, Bruch und Keimbildung auftreten, siehe Tabelle 2.1. Diese werden – wie auch sämtliche Flüsse in und aus dem Bilanzraum – termweise in die Populationsbilanz integriert. Sie eignet sich damit auch zur Beschreibung von Kristallisations-, Aerosol- oder Polymerisationsprozessen sowie von biotechnologischen Verfahren. Der Bilanzraum kann

sowohl zur dispersen als auch zur kontinuierlichen Phase zugehörige Masse und Energie mit seiner Umgebung austauschen.

**Tabelle 2.1:** Populationsdynamische Phänomene und deren Wirkung auf Anzahl  $N_{disp}$  und Masse  $M_{disp}$  der Individuen in der dispersen Phase.

Vorgang	$N_{disp}$	$M_{disp}$	Stoffübergang
Wachstum	konstant	steigt	kontinuierlich $\leftrightarrow$ dispers
Keimbildung	steigt	steigt	kontinuierlich $\rightarrow$ dispers
Aggregation	sinkt	konstant	–
Bruch	steigt	konstant	–

## 2.1 Verteilungsfunktionen

Auf Basis der Eigenschaftskordinaten wird eine Verteilungsfunktion zur Darstellung gewählt. Dies kann z. B. durch die Anzahldichtefunktion

$$n = n(\mathbf{i}, \mathbf{e}, t) \quad (2.1)$$

erfolgen. Die Individuen befinden sich dabei in einem Zustandsraum. Dieser wird durch den Vektor der internen Koordinaten  $\mathbf{i}$  und den Vektor aller externen Koordinaten  $\mathbf{e}$  aufgespannt.  $n$  fasst die jeweilige Anzahl aller Individuen zusammen, die zu einem Zeitpunkt  $t$  die gleichen Werte der internen Eigenschaften  $\mathbf{i}$  aufweisen und am gleichen Ort  $\mathbf{e}$  innerhalb des Zustandsraumes positioniert sind. Die Dimension des Zustandsraumes ergibt sich aus den drei Raumkoordinaten  $\mathbf{e} = (x, y, z)$  und der Länge des Vektors  $\mathbf{i}$ . Vernachlässigt man die Ortsabhängigkeit, vereinfacht sich die Anzahldichte zu

$$n = n(\mathbf{i}, t) \quad (2.2)$$

Die Gesamtanzahl aller Individuen in der dispersen Phase ergibt sich durch die Integration

$$N_{disp}(t) = \int_{\Omega_e} \int_{\Omega_i} n(\mathbf{i}, \mathbf{e}, t) dV_i dV_e \quad (2.3)$$

bzw. nach Vereinfachung mit dem Volumen  $V_e$  des Systems

$$N_{disp}(t) = \int_{V_e} \int_{\Omega_i} n(\mathbf{i}, t) dV_i dV_e \quad (2.4)$$

$$= \int_{V_e} dV_e \int_{\Omega_i} n(\mathbf{i}, t) dV_i \quad (2.5)$$

$$= V_e \int_{\Omega_i} n(\mathbf{i}, t) dV_i \quad (2.6)$$

Statt für die Anzahl  $N_{disp}$  kann die Dichteverteilung z. B. auch bezüglich der Oberfläche, des Volumens oder der Masse der Individuen in der dispersen Phase dargestellt werden. Die Integration der Verteilung wie in Gleichung 2.6 liefert dann die Gesamtoberfläche, das Gesamtvolumen oder die Gesamtmasse der dispersen Phase.

Durch Integration ergibt sich aus einer beliebigen Dichteverteilung  $n(x)$  (hier: Anzahldichteverteilung) die kumulative Verteilung

$$N(x) = \int_{x_{min}}^x n(x) dx \quad (2.7)$$

$x$  sei hier die einzige betrachtete Eigenschaft der Individuen. Eine räumliche Verteilung wird vernachlässigt. Die Summenverteilung  $N(x)$  ist stetig und monoton wachsend. D.h. es gilt  $N(x_2) \geq N(x_1)$  für  $x_2 \geq x_1$ . Weiterhin ist  $N(x \geq x_{max}) = N_{tot}$  und  $N(x < x_{min}) = 0$ . Die Einheit der Anzahldichte  $[n] = 1/[x]$  entspricht dem Reziprok der Einheit der Eigenschaftskordinate. Die Summenverteilung ist dagegen einheitenlos.  $N(x^*)$  steht für die Anzahl aller Individuen mit  $x^* \geq x$ . Um Verteilungen  $n$  oder  $N$  von unterschiedlich großen Systemen miteinander vergleichen zu können, lassen sich beide auf die Gesamtmenge der betrachteten Verteilung normieren. Im Fall der Anzahl entspricht dies also der Gesamtanzahl  $N_{tot}$  aller Individuen. Die normierte Anzahldichte ergibt sich folglich aus

$$q_0(x) = \frac{n(x)}{\int n(x) dx} = \frac{n}{N_{tot}} \quad . \quad (2.8)$$

Durch Differenziation nach  $x$  kann sie auch aus der normierten Summenverteilung  $Q_0$  gebildet werden:

$$q_0(x) = \frac{dQ_0(x)}{dx} \quad . \quad (2.9)$$

Sie erfüllt weiterhin die Bedingung

$$\int_0^{\infty} q_0(x) dx = 1 \quad . \quad (2.10)$$

Der Index von  $q$  bzw.  $Q$  beschreibt hier die betrachtete Mengenart  $r$ :

$r = 0$  Anzahl,

$r = 1$  Länge,

$r = 2$  Fläche,

$r = 3$  Masse bzw. Volumen.

Die Mengenarten sind ineinander umrechenbar. Die Auswahl von  $r$  sollte nach dem zu vergleichenden Messergebnis erfolgen. Zur Auswertung der Partikelgröße eines Haufwerkes bieten sich entweder  $r = 0$  (Zählen) oder  $r = 3$  (Wiegen) an. Die allgemeine Definition der normierten Anzahldichteverteilung einer Mengenart  $r$  lautet

$$q_r(x) = \frac{x^r \cdot n(x)}{\int x^r \cdot n(x) dx} \quad . \quad (2.11)$$

In der praktischen Anwendung (Messtechnik) ist die Diskretisierung dieser kontinuierlichen Funktion gebräuchlich. Dazu wird die normierte Anzahldichteverteilung in  $N$  Klassen eingeteilt. Je feiner die Diskretisierung, desto genauer ist deren Anpassung an die kontinuierliche Funktion. Für  $N \rightarrow \infty$  entspricht die diskretisierte Verteilung gerade der kontinuierlichen Verteilung. Mathematisch ist zur Diskretisierung die Approximation des Differenzialquotienten als Differenzenquotient notwendig:

$$q_0(\bar{x}_i) = \frac{Q_0(x_{i+1}) - Q_0(x_i)}{x_{i+1} - x_i} \quad . \quad (2.12)$$

Darin ist

$$\bar{x}_i = \frac{x_{i+1} + x_i}{2} \quad (2.13)$$

die Mitte des betrachteten Intervalls. Der  $i$ -te Wert der so diskretisierten Summenverteilung repräsentiert das gesamte Intervall  $[x_i, x_{i+1}]$ . Es bietet sich eine Darstellung als Balkendiagramm an. Die Dichteverteilung wird dagegen als Wert über der Intervallmitte  $\bar{x}_i$  aufgetragen (Peglow, 2005).

## 2.2 Populationsbilanz für Aggregation

Wie im vorherigen Teilkapitel 2.1 erwähnt wurde, kann die Populationsbilanz als universelles Werkzeug zur Beschreibung einer dispersen Phase genutzt werden. Die in Tabelle 2.1 genannten Vorgänge lassen sich im Bereich der Partikeltechnik aber besonders anschaulich darstellen. Das Wachstum kann im populationsdynamischen Sinn z. B. auch die Aufheizung von Individuen beschreiben und nicht nur eine wirkliche Längenzunahme bedeuten. Die allgemeine Populationsbilanz zur Beschreibung der möglichen Populationsphänomene in örtlich konzentrierten Systemen formulierten Randolph u. Larson (1971) als

$$\frac{\partial n(t, x)}{\partial t} + \frac{\partial G(t, x) n(t, x)}{\partial x} = B_{agg} - D_{agg} + B_{break} - D_{break} + \dot{n}_{in} - \dot{n}_{out} \quad . \quad (2.14)$$

$n$  ist hier wiederum die Anzahldichteverteilung der Population bezüglich der Koordinate  $x$ . In diesem Fall sei  $x = v$  das Partikelvolumen und die einzige betrachtete Koordinate (1D-Populationsbilanz). Die in Gleichung 2.14 enthaltenen Terme weisen folgende Bedeutung auf (Peglow, 2005):

$\frac{\partial n(t, x)}{\partial t}$	Akkumulation,
$\frac{\partial G(t, x) n(t, x)}{\partial x}$	Wachstum der Partikel,
$B_{agg}, B_{break}$	Quelle (Entstehung),
$D_{agg}, D_{break}$	Senke (Schwund),
$\dot{n}_{in}, \dot{n}_{out}$	Anzahldichteströme über Systemgrenze.

Betrachtet man ein geschlossenes System, können die Flüsse  $\dot{n}_{in}$  und  $\dot{n}_{out}$  zu Null gesetzt werden. Das reine Wachstum durch Stoffübergang von der kontinuierlichen in die disperse Phase wird durch die Wachstumsrate  $G$  gekennzeichnet. Sie trägt bei einer internen Koordinate  $x$  die Einheit  $[G] = [x]/s$ . Im Rahmen der hier zu beschreibenden Aggregation sei dieses Wachstum vernachlässigt (z. B. Granulation). Eine Vergrößerung der Partikel wird ausschließlich durch die Interaktion der Individuen innerhalb der dispersen Phase beschrieben. Damit vereinfacht sich Gleichung 2.14 zu

$$\frac{\partial n}{\partial t} = B_{agg} - D_{agg} + B_{break} - D_{break} \quad . \quad (2.15)$$

Sowohl durch Aggregation („agg“) als auch durch Bruch („break“) können neue Partikel entstehen.  $B$  steht für die Rate dieser Entstehung. Im umgekehrten Fall können Partikel durch beide Prozesse aus einer bestimmten Klasse des Eigenschaftsraumes verschwinden. Diese Geschwindigkeit wird mit  $D$  benannt. Die einzelnen Raten berechnen sich wie folgt:

$$B_{agg}(v) = \frac{1}{2} \int_0^v \beta_0(t) \beta(u, v-u) n(t, u) n(t, v-u) du \quad , \quad (2.16)$$

$$B_{break}(v) = \int_v^\infty b(u, v) S(u) n(t, u) du \quad , \quad (2.17)$$

$$D_{agg}(v) = n(t, v) \int_0^\infty \beta_0(t) \beta(u, v) n(t, u) du \quad , \quad (2.18)$$

$$D_{break}(v) = S(v) n(t, v) \quad . \quad (2.19)$$

Aggregation wird hier als Koaleszenz zweier Partikel mit den Volumina  $u$  und  $v - u$  betrachtet (Hulburt u. Katz, 1964). Beide addieren sich und ergeben nach diesem Binärereignis ein Partikel

der Größe  $v = u + (v - u)$ . Die Partikel sind formstabil, Verformungen treten nicht auf. Das Gesamtvolumen der dispersen Phase bleibt dadurch sowohl bei Aggregation als auch Bruch konstant, lediglich die Anzahl der Individuen ändert sich im Rahmen dieser Vorgänge, vergleiche Tabelle 2.1. Zur Ermittlung von  $B_{agg}$  wird der Vorfaktor  $1/2$  eingesetzt, um die Dopplung der gleichwertigen Aggregationen  $u + (v - u)$  und  $(v - u) + u$  zu berücksichtigen (Gleichung 2.16). Um die Kollisionshäufigkeit und -effektivität der Partikel zu erfassen, wird der Aggregationskern

$$\beta^*(t, u, v) = \beta_0(t) \cdot \beta(u, v) \quad (2.20)$$

verwendet. Er ergibt sich aus dem Produkt einer zeitabhängigen Komponente  $\beta_0$  und einer größenabhängigen Komponente  $\beta$ , siehe z. B. Hounslow u. a. (2001) oder Liu u. Litster (2002). Der größenunabhängige Anteil entspricht der Kollisionseffizienz, die durch Stoff- und Prozessgrößen beeinflusst wird. Er ist nicht auf andere Prozesse übertragbar. Sämtliche unbekanntem mikrokinetischen Einflüsse, die sich weder durch  $\beta$  noch durch die Terme der Populationsbilanz fassen lassen, werden durch  $\beta_0$  aufgenommen (Hampel, 2010). Dessen zeitlicher Verlauf ist unbekannt, kann aber aus experimentellen Daten und bei Vorgabe einer Struktur für  $\beta$  so angepasst werden, dass der zeitliche Verlauf der Anzahldichte richtig wiedergegeben wird (Peglow, 2005). Diese Herangehensweise bezeichnen Bramley u. a. (1996) als „Inverse Methode“.  $\beta_0$  steht stellvertretend für die eigentliche Kinetik des Prozesses und kann nach Möglichkeit mit den Eigenschaftskordinaten korreliert werden.  $\beta$  erfasst dagegen die Strömungsbedingungen in dem betrachteten System und repräsentiert die Frequenz der auftretenden Interaktionen innerhalb der dispersen Phase. Tabelle 2.2 führt einige einfache Ausdrücke zur Berechnung des größenabhängigen Faktors auf. Neben diesen empirischen Kernen mit (Peglow, 2005) und ohne Anpassungsfaktoren (Tabelle 2.2) existieren auch mechanistische Ansätze, z. B. zur Beschreibung der Brown'schen Molekularbewegung (v. Smoluchowski, 1917) oder basierend auf der Gravitationskraft an Teilchen. Die Präferenz der Partikel zur Kollision wird hierbei einzig durch ihre Größe  $v$  gesteuert. Die Schwundrate  $D_{agg}$  der Aggregation nach Gleichung 2.18 beschreibt die Kollision zweier Partikel mit den Volumina  $u$  und  $v$ . Ausgehend von einer binären Kollision kann infolge dessen jedoch sowohl ein Aggregations- als auch ein Bruchereignis auftreten. Die Einheit von  $\beta_0$  richtet sich nach der Wahl des Ansatzes für  $\beta$ . Der Aggregationskern  $\beta^*$  hat die Einheit  $s^{-1}$ .

**Tabelle 2.2:** Einfache empirische Strukturen für  $\beta(u, v)$ .

Bezeichnung	$\beta(u, v)$	Quelle
konstanter Kern	1	Kapur u. Fürstenau (1969)
Summenkern	$u + v$	Golovin (1963)
Produktkern	$u \cdot v$	Kapur (1972)

Durch Energieeintrag in das System kann es zum Bruch der Partikel kommen. Die Kollision mit der Apparatewand, mit verschiedenen Einbauten oder auch mit anderen Partikeln leitet kinetische Energie in die morphologische Struktur des Partikels ein. Diese muss dissipiert werden. Sind die internen Bindungskräfte zu schwach, kommt es zu bleibenden plastischen Verformungen. Zum einen kann dies dynamische und statische Haftkräfte zwischen aggregierten Konstituenten – z. B. durch Binder- oder Sinterbrücken – betreffen (Fragmentierung), zum anderen aber auch den Zusammenhalt des Feststoffes auf molekularer Ebene beeinträchtigen (Abrieb). Neben kinetischer kann auch thermische Energie die dafür notwendige Belastung auf das Partikel ausüben. Kommt es zu einem Bruchereignis werden  $N \geq 2$  Bruchstücke aus einem Partikel mit dem Volumen  $v$  gebildet. Die Gesamtanzahl der Partikel innerhalb der Population nimmt dadurch zu. Diese Entstehung wird durch die Rate  $B_{break}$  gekennzeichnet (Gleichung 2.17). Für die Volumina der Bruchstücke  $u_i$  muss gelten:  $v = \sum u_i$ . Neben dem Volumen bleibt auch die Gesamtmasse

aller Partikel konstant. Die Selektionsfunktion  $S(v)$  steht für die Bruchwahrscheinlichkeit eines Partikels mit dem Volumen  $v$ .  $b(u, v)$  bezeichnet die Bruchfunktion. Mit ihr berechnet man die Anzahl und Größe der im Fall eines Bruches entstehenden Partikel. Das Produkt aus Bruchwahrscheinlichkeit und -funktion,

$$\Theta = b(u, v) \cdot S(u) \quad , \quad (2.21)$$

stellt – ähnlich wie Gleichung 2.20 für die Aggregation – die Kinetik des Bruches dar (Terrazas-Velarde, 2010). Sie ist jedoch ausschließlich größenabhängig und weist keine Zeitabhängigkeit auf. Analog zur Aggregation erfasst  $D_{break}$  das gleichzeitige Verschwinden von Partikeln mit der Eigenschaft  $V_p = v$ , siehe Gleichung 2.19. Dieser Effekt wird wiederum mit der gewählten Bruchwahrscheinlichkeit  $S(v)$  und der Anzahldichte  $n(t, v)$  der Partikel mit dem Volumen  $v$  zum Zeitpunkt  $t$  beschrieben.

Die eindimensionale Populationsbilanz 2.15 für ein örtlich konzentriertes System enthält mit den in der Gleichungsfolge 2.16 bis 2.19 definierten Raten sowohl einen Differenzialterm als auch mehrere Integralterme. Sie wird daher als Integro-Differenzialgleichung bezeichnet. Durch starke Vereinfachungen für einige physikalische Grenzfälle, im Fall der Aggregation z. B. durch Verwendung einer sehr simplen Kernstruktur aus Tabelle 2.2, lassen sich Lösungen darstellen. Unter Erhalt ihrer Allgemeingültigkeit jedoch sind Gleichungen diesen Typs auf analytischem Weg praktisch nicht mehr lösbar. Im Regelfall muss die exakte Lösung durch rechnergestützte, numerische Verfahren angenähert werden. Im nun folgenden Teilkapitel 2.3 werden die wichtigsten Lösungsmethoden daher kurz vorgestellt. Durch die Einführung weiterer (interner) Eigenschaftskordinaten wird die Komplexität des mathematischen Problems noch weiter erhöht. Interessant sind – neben der Masse bzw. dem Volumen der Partikel – z. B. auch die auf einem Partikel abgeschiedene Lösungsmittelmenge (Wirkstoffanteil, Lagerfähigkeit) oder seine Enthalpie (eventuell Kühlung zur Weiterverarbeitung notwendig). Peglow (2005) gibt neben dem hohen mathematischen Aufwand, welcher durch jede weitere Dimension des Eigenschaftsraumes exponentiell zunimmt, auch die Schwierigkeit der experimentellen Überprüfung hinsichtlich geeigneter Messsysteme und der Vielzahl an nötigen Versuchspunkten zu bedenken.

## 2.3 Lösungsmethoden

Im Folgenden werden nun einige Vorschläge zur Lösung der Populationsbilanz diskutiert. Zur Ermittlung von analytischen Lösungen bieten sich zunächst Momenten-Methode und *Laplace*-Transformation an. Beide können jedoch nur für sehr einfache Kinetiken angewendet werden. Die Momenten-Methode liefert ausschließlich integrale, also skalare Informationen der Verteilung. Der rechnerische Aufwand, aber auch der Gehalt der Lösung werden dadurch eingeschränkt. Bei der *Laplace*-Transformation werden die vorliegende (partielle) Differenzialgleichung und deren zugehörige Randbedingungen zur Beschreibung einer Eigenschaftsverteilung in den Bildbereich transformiert und dort gelöst. Durch Rücktransformation in den Zeitbereich erhält man die dynamische Entwicklung der gesamten Verteilung. Als dritte Möglichkeit sind sämtliche numerische Methoden zu nennen. Diese sind sehr aufwändig, bilden aber die komplette dynamische Entwicklung der Eigenschaftsverteilung ab. Grundlage dafür ist die Überführung der Integral-Ausdrücke in Summen. Dadurch gelingt die Approximation der kontinuierlichen Verteilung zwischen diskreten Stützstellen.

Die Momenten-Methode (Abschnitt 2.3.1) zur Ermittlung von analytischen Lösungen für einige Sonderfälle sowie die grundlegenden Merkmale der numerischen Lösbarkeit von Populationsbilanzgleichungen (Abschnitt 2.3.2) werden im Folgenden kurz vorgestellt. Beide beziehen sich auf die zeitabhängige, kontinuierliche, deterministische Berechnung von Populationsbilanzen. Zeitunabhängige statische Gleichungen (anstatt zeitabhängig) werden hier nicht betrachtet. Im Kapitel 3 wird die Lösung mittels stochastischer Methodik (anstatt deterministisch) gesondert

diskutiert. Das Ergebnis der Simulation wird dann nicht mehr nur durch die Anfangsbedingungen der Rechnung festgelegt. Dabei liegt die Population diskret (anstatt kontinuierlich) als Menge einzelner Individuen vor, die sich durch unterschiedliche Werte der Eigenschaftskordinaten voneinander abgrenzen und individuell rückverfolgbar sind.

### 2.3.1 Momente

Verteilte Größen können auch durch die zeitlichen Verläufe der Momente ihrer Verteilung wiedergegeben werden. Damit verliert die Populationsbilanzierung jedoch einen Großteil ihrer Informationen, da nur noch einzelne Werte wie z. B. die Gesamtanzahl der Individuen und nicht mehr deren komplette (Anzahl-)Verteilung bezüglich einer Eigenschaft (z. B. Volumen) betrachtet werden. Vorteil hierbei ist jedoch, dass sich mit Hilfe von einfachen Kinetiken, wie in Tabelle 2.2 dargestellt, auch analytische Lösungen ableiten lassen. Die Lösungen liegen als skalare Größen vor, die gut verglichen werden können. Das vollständige  $i$ -te Moment (Integration in den Grenzen 0 bis  $\infty$ ) einer Anzahldichteverteilung  $n$  mit der internen Koordinate  $v$  ist definiert als

$$\mu_i = \int_0^{\infty} v^i n(v) dv \quad . \quad (2.22)$$

Das nullte Moment  $\mu_0$  steht hier für die Gesamtanzahl aller Partikel in der Verteilung.  $\mu_1$  entspricht der Akkumulation der Eigenschaftskordinate, in diesem Fall also dem Gesamtvolumen aller Partikel. Tabelle 2.3 zeigt eine Übersicht der Zeitableitungen der ersten drei Momente für unterschiedliche Aggregationskerne  $\beta$ . Die Verläufe sind unabhängig von der Anfangsverteilung. Durch die Wahl der Eigenschaftskordinate  $x = v$  repräsentiert das erste Moment das Gesamtvolumen der Partikel. Durch die Proportionalität von Masse und Volumen,  $M \sim \rho V$ , entspricht es gleichzeitig auch deren Gesamtmasse. Da ein abgeschlossenes System betrachtet wird, ist folgerichtig  $d\mu_1/dt = 0$ . Volumen und Masse der dispersen Phase im Bilanzraum bleiben konstant. Das erste Moment eignet sich aufgrund dieser Zeitinvarianz daher bei Aggregations- oder Bruchprozessen sehr gut dazu, die Konsistenz einer numerischen Berechnung zu validieren. Im Fall des reinen Wachstums (z. B. Granulation) bietet sich dafür das nullte Moment an. Es gilt dann  $d\mu_0/dt = 0$ . Die Gesamtanzahl aller Partikel in dem abgeschlossenen System ist zeitlich konstant.

**Tabelle 2.3:** Verlauf des nullten, ersten und zweiten Momentes für einfache Aggregationskerne bei beliebiger Anfangsverteilung der internen Koordinate  $v$ . Tabelle entnommen aus Peglow (2005).

$d\mu_i/dt$	$\beta = 1$	$\beta = u + v$	$\beta = u \cdot v$
$i = 0$	$-\frac{1}{2}\beta_0 \mu_0^2$	$-\beta_0 \mu_0 \mu_1$	$-\frac{1}{2}\beta_0 \mu_1^2$
$i = 1$	0	0	0
$i = 2$	$\beta_0 \mu_1^2$	$2 \beta_0 \mu_1 \mu_2$	$\beta_0 \mu_2^2$

### 2.3.2 Numerische Lösung

Aufgrund der mathematischen Komplexität der allgemeinen Populationsbilanz für Aggregation, Gleichung 2.15, müssen in der Regel computergestützte Verfahren zur Ermittlung einer Näherungslösung herangezogen werden. Diese sind nur in der Lage die gegebene Gleichung an diskreten Stützstellen auszuwerten, in die der kontinuierliche Lösungsraum unterteilt werden muss. Dazu werden die Funktionale sämtlicher Differenzial- und Integralausdrücke an den

Stützstellen approximiert. Es besteht die Möglichkeit alle Koordinaten zu diskretisieren. Dies führt zu einem System algebraischer Gleichungen. Eine zweite Variante ist die Diskretisierung einer Koordinate, z. B. der Eigenschaft  $v$ , und die kontinuierliche Berechnung der Zeit. Eine partielle Differenzialgleichung kann so in ein System von  $N$  gewöhnlichen Differenzialgleichungen überführt werden, wobei  $N$  der Anzahl der Stützstellen entspricht. Die Qualität der Lösung wird durch Position und Anzahl der Stützstellen bestimmt. Diese Diskretisierung des Lösungsgebietes muss vor der eigentlichen Berechnung durchgeführt werden. Dafür wird eine ungefähre Kenntnis der Endverteilung bereits vorausgesetzt. Wandert die Verteilung während des Prozesses über einen weiten Bereich der untersuchten Eigenschaft, sind entsprechend viele Stützstellen notwendig. Nur so kann sowohl Ausgangsmaterial als auch Produkt hinreichend gut beschrieben werden. Der Rechenaufwand steigt mit der Anzahl der Stützstellen. Um trotz der diskreten Formulierung des Problems zu einem kontinuierlichen Verlauf zu gelangen, wird die Funktion zwischen zwei Stützstellen interpoliert. Dazu muss eine Annahme hinsichtlich des Funktionstyps getroffen werden. Gebräuchlich sind lineare oder polynomiale Verläufe zwischen den Gitterpunkten.

Die Art der Diskretisierung kann in linear und geometrisch (nicht-linear) unterschieden werden. Die Intervallbreiten in linearen Gittern werden als ein Vielfaches  $k$  der minimalen Eigenschaftsgröße gebildet, z. B. des minimalen Partikelvolumens  $k \cdot v_{min}$ . Dadurch wird gute Genauigkeit erzielt, da zumindest jedes Aggregationsereignis  $u + (v - u)$  gerade exakt durch eine Stützstelle repräsentiert werden kann. Die Methode fordert aufgrund der hohen Zahl an dazu notwendigen Stützstellen jedoch auch einen entsprechenden Rechenaufwand. Zur geometrischen Diskretisierung müssen Vorgaben gemacht werden, wie sich die Gitterabstände mit zunehmender Partikelgröße ändern (Hounslow u. a., 1988; Litster u. a., 1995). Dadurch werden einzelne Bereiche der Verteilung unterschiedlich fein aufgelöst, der Rechenaufwand wird durch die Verwendung von weniger Stützstellen reduziert. Geometrische Gitter werden der dynamischen Veränderung der Anfangsverteilung im Prozess besser gerecht als lineare Gitter, stellen aber auch höhere Anforderungen an das Prozessverständnis. Bei zunehmenden Intervallbreiten können einzelne diskrete Partikelgrößen nicht mehr exakt einer Stützstelle zugewiesen werden. Zwangsweise muss die Einordnung in dem nächstgrößeren oder nächstkleineren Intervall erfolgen. Dadurch entstehen Ungenauigkeiten beim Erhalt des ersten Momentes (in dem Fall: Masse bzw. Volumen). Anstatt des Partikelvolumens  $v$  kann auch jede weitere kontinuierliche Eigenschaft als Koordinate innerhalb der Populationsbilanz diskretisiert werden. Aufgrund der guten Veranschaulichungsmöglichkeit wird hier aber die Partikelgröße betrachtet.

Kumar u. Ramkrishna (1996a) stellen eine alternative Formulierung der Populationsbilanzgleichung vor (engl. „Fixed Pivot“). Partikel bestimmter Größe werden dabei gewichtet und als Fragmente auf die nächstgelegenen Stützstellen  $i$  und  $i - 1$  oder  $i + 1$  („Pivots“) aufgeteilt. Dadurch werden „fehlende“ Stützstellen für einzelne Partikelgrößen kompensiert. Die feste Lage der Stützstellen bzw. die Art des verwendeten Gitters ist dabei quasi unerheblich, da durch die Aufteilung der Fragmente jede beliebige Größe richtig wiedergegeben werden kann. Anhand der Konservierung der ersten beiden Momente weisen die Autoren die Richtigkeit der Methode nach. Eine Weiterentwicklung der Fixed-Pivot-Methode umfasst z. B. die Arbeit von Kumar u. Ramkrishna (1996b). Hierin wird die Lage der Pivots im Rechnungsverlauf an die jeweils vorhandenen Partikelvolumina angepasst (engl. „Moving Pivot“), eine Fragmentierung der Partikel entfällt dadurch. Durch die Beweglichkeit der Stützstellen können auch höhere Momente der Verteilung sehr genau beschrieben werden. Da neben der eigentlichen Verteilung nun jedoch auch die Lage der Pivots dynamisch definiert werden muss, verdoppelt sich die Anzahl der zu lösenden Gleichungen. Kumar u. a. (2006) nutzen ein beliebiges Gitter mit festen Stützstellen zur Bildung von Mittelwerten (engl. „Cell Average“). Dabei werden alle innerhalb eines Intervalls  $i$  entstandenen Individuen gesammelt und auf Partikel gleicher Anzahl aber mittlerer Größe reduziert. Diese werden – je nach Lage der mittleren Größe – auf zwei Intervalle aufgeteilt:  $i$  und  $i - 1$  oder  $i$  und  $i + 1$ . Die Aufteilung der reduzierten Partikel verläuft nach dem Schema der Fixed-Pivot-Methode. Durch die Mittelung der Größe aber werden Partikel zuvor zusammen-

gefasst und müssen nun nur noch auf zwei statt auf drei Intervalle aufgeteilt werden. Der Cell Average stellt damit eine Weiterentwicklung der Fixed-Pivot-Methode dar. Kumar u. a. (2006) weisen ihr gegenüber eine Reduktion des numerischen Aufwandes und eine Verbesserung der Approximation der kontinuierlichen Verteilung nach. Die Methode ist ebenfalls momententreu gegenüber der Anzahl und dem Volumen der dispersen Phase.

Neben Fixed- und Moving-Pivot-Methode, sowie Cell Average können auch Finite Volumen, Finite Differenzen (Mantzaris u. a., 2001a) oder Finite Elemente (Mantzaris u. a., 2001c) zur Lösung der Populationsbilanz genutzt werden. Diese arbeiten mit einer linearen (lange Rechenzeit) oder geometrischen Diskretisierung (Inkonsistenz von  $\mu_1$ ), die die zuvor angeführten Probleme aufweist. Die beiden angegebenen Literaturstellen beschäftigen sich mit dem Zellwachstum in biotechnologischen Prozessen. Die darin gegebene Beschreibung der Methoden ist jedoch allgemeingültig, weshalb für detailliertere Informationen an dieser Stelle darauf verwiesen sei. Einen ähnlichen Überblick liefern auch Mesbah u. a. (2009) für die Anwendung in Kristallisationsprozessen. In deren Arbeit wird auch die Methode der Charakteristiken diskutiert, auf die hier aber nicht näher eingegangen wird. Finite-Volumen-, Finite-Differenzen- und Finite-Elemente-Methoden basieren auf einer lokalen Approximation der Zielfunktion an den Stützstellen. Eine weitere Möglichkeit stellt die Lösung mittels Spektralmethoden dar (Mantzaris u. a., 2001b; Bück u. a., 2012a). Dabei wird die Bilanzgleichung ganzheitlich über allen vorgegebenen Intervallen approximiert. Der Vorteil der Spektralmethoden liegt in der Kombinationsmöglichkeit mit Fixed-Pivot- oder Cell-Average-Methode, wodurch der Erhalt von Anzahl und Volumen der Partikel sichergestellt wird.

Eine weitere Klasse numerischer Lösungsverfahren bilden die Momenten-Methoden QMOM (engl. „Quadrature Method of Moments“) und DQMOM (engl. „Direct Quadrature Method of Moments“), siehe z. B. Fan u. a. (2004) oder Marchisio u. Fox (2005). Diese ließen sich auch dem vorhergehenden Abschnitt 2.3.1 zur Berechnung der Momente einer Verteilung zuordnen. Sie werden vornehmlich zum Ausdruck der Populationsdynamik verwendet, wenn diese z. B. in eine fluiddynamische Berechnung (CFD, siehe auch Teilkapitel 5.2) eingebettet werden soll. Dabei müsste in jeder Zelle der CFD eine komplette Populationsbilanz für die darin befindliche feste Phase gelöst werden. Um diesen Aufwand bei geringem Informationsverlust zu umgehen, werden die Momente einer Verteilung verwendet. Damit lassen sich Stützstellen, die nicht a priori festgelegt werden müssen, und Gewichte ermitteln. Aus diesen kann die zeitliche Änderung der Momente rekonstruiert werden. Die DQMOM ist gegenüber der QMOM vorteilhaft bei mehrdimensionaler Betrachtung der Population. Hierbei werden dynamische Änderungen der Stützstellen und Gewichte direkt errechnet, die explizite Ermittlung der Momente ist nicht notwendig. Für den eindimensionalen Fall liefern beide das gleiche Ergebnis. Die Integralausdrücke der Quell- und Senkenterme z. B. in Gleichung 2.15 werden durch Quadratur angenähert. Damit können geschlossene Lösungen der Momentenverläufe erzielt werden, was Marchisio u. Fox (2005) nachweisen.

## 2.4 Limitierungen der konventionellen Lösung

Die vorgestellten numerischen Lösungsverfahren erlauben eine schnelle und robuste Lösung der Populationsbilanz. Damit eignen sie sich auch zum Einsatz in Prozessreglern. Die Lösbarkeit der Gleichung ist gegeben, sobald alle kinetischen Ausdrücke und Anfangsbedingungen bestimmt sind. In deren Anwendung lassen sich jedoch drei Hauptprobleme benennen:

1. Die makroskopischen Kinetiken sind in der Regel unbekannt und müssen durch die Anpassung an experimentelle Daten gewonnen werden, siehe Teilkapitel 2.2. Die Lösung ist damit nicht mehr prädiktiv und hat eher beschreibenden Charakter. Extrapolation der so erhaltenen Ergebnisse über den getesteten Parameterbereich hinaus, für andere Anlagen oder Stoffe ist nicht möglich. Ennis u. a. (1991) sprechen in diesem Zusammenhang von

einer makroskopischen „Black Box“ und verweisen auf das mangelnde Verständnis der zugrunde liegenden Physik.

2. Die numerische Lösung verlangt nach einer Vorab-Diskretisierung des Lösungsgebietes. Diese muss hinreichend fein sein, sodass sowohl Anfangs- als auch Endverteilung gut abgebildet werden können. Durch die Diskretisierung selbst können Effekte auftreten, die physikalisch unbegründet sind. Als Beispiel dazu ist die Verletzung des Massenerhaltes in dem System zu nennen (vergleiche Abschnitt 2.3.2).
3. Die in diesem Kapitel 2 diskutierten Effekte beziehen sich auf die eindimensionale Populationsbilanz mit einer internen Koordinate (Volumen  $v$ ) ohne Betrachtung der örtlichen Verteilung von Zuständen. Nach Iveson (2002) beeinflussen jedoch auch die Porosität, die Feuchte und die Zusammensetzung der Partikel den Aggregationsprozess. All diese Parameter können nicht in der eindimensionalen Populationsbilanz berücksichtigt werden. Schaafsma (2000) stellt die besondere Bedeutung der Feuchte auf das Partikelwachstum heraus. Sowohl Kernstruktur als auch Dimension der Gleichung müssten erweitert werden, um diesem Einfluss gerecht zu werden, was wiederum nur unter sehr hohem mathematischen Aufwand möglich wäre. Im eindimensionalen Fall kann die Feuchte nur als Mischeffekt im Vorfaktor  $\beta_0$  berücksichtigt werden. Der zweidimensionale Fall erlaubt die Berechnung der Feuchteverteilung – jedoch bei jeweils konstanter (mittlerer) Partikelgröße.

Die stochastische Lösung der Populationsbilanz vereinfacht dagegen den Programmieraufwand für mehrdimensionale Betrachtungen der Population erheblich. Die Anzahl der Eigenschaftskordinaten und wirkenden Mechanismen ist hierin quasi unbeschränkt. Die Methode ist prädiktiv, weist jedoch hohe Rechenzeiten auf. Auf Basis von Kenngrößen des Prozesses, der verwendeten Materialien und des Apparates können damit ohne experimentellen Aufwand neue Konfigurationen getestet werden. Eine genauere Beschreibung der stochastischen Lösungsmethodik liefert das nun folgende Kapitel 3.

## Kapitel 3

# Stochastische Modellierung mittels Monte-Carlo-Methode

Die in Kapitel 2 vorgestellten Lösungsverfahren sind deterministische Verfahren. Deren Ergebnisse sind vollständig reproduzierbar und durch die Anfangsbedingungen der Rechnung festgelegt. Weiterhin sind diese Lösungen zeitkontinuierlich, verlaufen also in infinitesimal kleinen Schritten. Alternativ dazu kann die Populationsbilanz jedoch auch mittels stochastischer Verfahren gelöst werden (Lin u. a., 2002; Zhao u. a., 2007). Ramkrishna (1981) zeigt die Äquivalenz zwischen deterministischer und stochastischer Lösungsmethodik. Letztere ordnet sich zwischen der empirischen und der rein mathematischen Betrachtungsweise von Systemen ein. Die Aussagekraft von Lösungen, die mit Hilfe von stochastischen Methoden herbeigeführt wurden, kann durch die Mittelung mehrerer Rechnungsdurchläufe erhöht werden. Im Vergleich mit experimentellen Daten oder auch einer deterministischen Simulation bleibt die tendenzielle Aussage jedoch auch bei einfachem Durchlauf oder wenigen Wiederholungen erhalten. Dies hängt weiterhin von der Konfiguration der stochastischen Rechnung ab. Werden nur wenige stochastische Ereignisse berücksichtigt und der Zufallszahlengenerator entsprechend selten im Rechnungsvorlauf aufgerufen, minimieren sich ohnehin die stochastischen Schwankungen. Haben diese jedoch einen starken Einfluss, müssen sie durch Mittelung mehrerer Simulationsdurchläufe kompensiert werden. Der Ersatz eines deterministischen Lösungsverfahrens durch ein stochastisches ist vor allem bei mehrdimensionalen Problemen sinnvoll, da sich hier hinsichtlich des Rechenaufwandes Vorteile erzielen lassen (Rosner u. Yu, 2001; Goodson u. Kraft, 2002; Briesen, 2006).

Im Unterschied zu der klassischen deterministischen Lösung einer Populationsbilanz, siehe Kapitel 2, wird innerhalb der stochastischen Simulation nicht eine explizite Gleichung gelöst, die sämtliche kinetische Einflüsse des Prozesses enthält. Vergleiche z. B. die allgemeine Populationsbilanz 2.14. Vielmehr wird das Prozessgeschehen als künstliches Experiment simuliert. Vorgänge, die die Anzahldichteverteilung  $n(v)$  dynamisch verändern, werden als eigenständige Einzelprozesse und -ereignisse erfasst. Während Ereignisse sequentiell aufeinander folgen, laufen Prozesse parallel ab. Die Anzahl der erfassbaren internen Koordinaten zur Charakterisierung der Population, wie z. B. die Masse oder das Volumen der Individuen, ist in einer stochastischen Simulation nicht beschränkt. Anders als bei der deterministischen Lösung besteht hier kein Zusammenhang zur Komplexität der Rechnung. Die Population wird als diskrete Stichprobe ausgedrückt. Dadurch lassen sich z. B. Strukturinformationen der Einzelindividuen zurückverfolgen (Kruis u. a., 2000).

Die Nachteile der Monte-Carlo-Methode liegen vor allem bei der Integration in umfangreichere Prozesssimulatoren (Zhao u. a., 2007). Die darin zumeist verwendeten Optimierungsalgorithmen oder (deterministischen) Standardlöser basieren in der Regel auf kontinuierlichen Zeitskalen. Die Kopplung mit den diskreten Zeitschritten der stochastischen Berechnung ist nicht ohne Weiteres möglich (Briesen, 2006). Durch die langen Rechenzeiten kann die Methode außerdem nicht zur

Echtzeitregelung eingesetzt werden. Hier bietet sich nach wie vor die konventionelle Lösung der Populationsbilanz an, siehe Teilkapitel 2.3.

### 3.1 Entstehung und Idee der Monte-Carlo-Methode

Beruhet eine stochastische Lösungsmethode auf der Verwendung von Zufallszahlen, so wird sie auch als Monte-Carlo-Methode (MC-Methode) bezeichnet. Zufallszahlen können durch das Werfen eines Würfels oder einer Münze generiert werden. Zufallszahlen, die mit Hilfe eines Computers erzeugt werden, bezeichnet man als Pseudo-Zufallszahlen. Die MC-Methode eignet sich für zwei Klassen von Problemen. Zum einen stellt sie eine Alternative zur Berechnung von analytisch nur schwer zu lösenden oder gar unlösbaren, rein mathematischen Problemen dar, z. B. zur Berechnung von Integralen. Weiterhin bietet sich die Methode zur Behandlung von ohnehin sehr komplexen, chaotischen Systemen an. Anwendungsbeispiele dafür finden sich in der Finanz- und Versicherungsmathematik, bei Lagerhaltungsproblemen, Telekommunikationsnetzwerken oder auch in der Meteorologie.

#### 3.1.1 Geschichtliches

Die MC-Methode wurde von Metropolis u. Ulam (1949) im Rahmen des Manhattan-Projekts am Los Alamos Laboratory in den USA entwickelt. Die erste Idee zu der Methode entstand beim Kartenspiel „Solitaire“, für das sich eine bestimmte Abfolge an Karten als kombinatorisches Problem – allerdings sehr aufwändig – berechnen lässt. Mit Hilfe der MC-Methode konnte die Spielkartenabfolge alternativ als stochastisches Experiment dargestellt und das Ergebnis ohne großen Aufwand ebenfalls angenähert werden.

Erste wissenschaftliche Anwendung fand die Methode zur Lösung der Boltzmann-Gleichung, die zur Beschreibung der Aufenthaltsorte und Energien von Nuklearteilchen dient. Der Name der Methode geht auf den gleichnamigen Stadtteil von Monaco zurück, in dem sich sämtliche Casinos und Glücksspielhallen des Stadtstaates befinden (Grinstead u. Snell, 1997). Dadurch sollte der stochastische Charakter der Methode zum Ausdruck gebracht werden. Möglich wurde die Anwendung der MC-Methode durch den Bau und die schnelle Steigerung der Leistungsfähigkeit der ersten programmierbaren Rechenmaschinen (Andrieu u. a., 2003). Heute lassen sich umfangreiche MC-Simulationen bereits mit einfachen Desktop-Rechnern durchführen (Briesen, 2006).

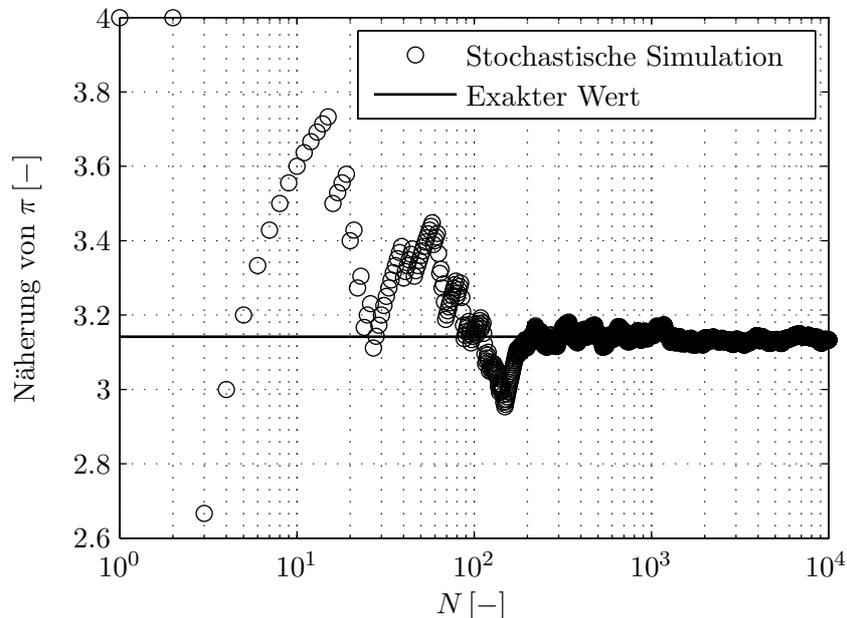
Zunächst nur für statische Probleme angewendet, konnten in den 1950er und 1960er Jahren erstmals dynamische Problemstellungen gelöst werden (Spielman u. Levenspiel, 1965; Beeler, 1966). Die kinetische MC-Methode (KMC-Methode) und deren Weiterentwicklungen, z. B. nach Gillespie (1976), erlaubten nun erstmalig die Kopplung von Simulation und Realzeit. Dadurch wurde auch die transiente Berechnung von naturwissenschaftlichen Vorgängen durch stochastische Lösungsmethoden möglich.

#### 3.1.2 Beispiel einer statischen Monte-Carlo-Methode

Ein sehr einfaches stochastisches Experiment zur Anwendung der MC-Methode ist die näherungsweise Bestimmung der irrationalen *Ludolf*'schen Zahl  $\pi = 3,14158$ , die das Verhältnis vom Umfang zum Durchmesser eines Kreises beschreibt. Dazu werden Nadeln wahllos auf rechteckiges gerastertes Papier geworfen, auf dem sich ein Viertelkreis befindet. Anschließend lassen sich die Treffer innerhalb und außerhalb der Viertelkreisfläche als geometrische Wahrscheinlichkeiten interpretieren. Hat das umschließende Rechteck (Fläche  $A_s$ ) die Kantenlänge  $a_s = 1$  und der Viertelkreis (Fläche  $A_{c/4}$ ) darin den Radius  $r_{c/4} = 1$ , ergibt sich  $\pi$  aus dem Flächenverhältnis der beiden geometrischen Formen:

$$\pi = 4 \frac{A_{c/4}}{A_s} \approx 4 \frac{k}{N} \quad . \quad (3.1)$$

Dabei sind  $k$  die Treffer innerhalb des Viertelkreises,  $N$  ist die Gesamtanzahl der Würfe auf das Papier. Die MC-Methode beruht auf dem Gesetz der großen Zahlen: Mit der Anzahl der Würfe  $N$  steigt auch die Genauigkeit der Näherungslösung für  $\pi$  an (Grinstead u. Snell, 1997), siehe Abbildung 3.1.



**Abbildung 3.1:** Anwendung der MC-Methode zur Ermittlung der Kreiszahl  $\pi$ . Basierend auf dem Gesetz der großen Zahlen nähert sich die stochastische Lösung (Kreise) dem genauen Wert (durchgezogene Linie) mit steigender Anzahl an Würfeln  $N$  an.

### 3.2 Auswahl und Regulation der Stichprobe

Zur Ermittlung des zeitlichen Verlaufes einer Anzahldichteverteilung mit Hilfe deterministischer Lösungsverfahren müssen die gewählten internen Koordinaten diskretisiert werden, siehe Teilkapitel 2.3. Die festgelegten Klassen müssen dabei in Breite und Anzahl sowohl die Anfangs- als auch die Endverteilung der Koordinate möglichst detailliert erfassen können. Die Berechnung ist momententreu und bildet Gesamtmasse und -anzahl der Partikel korrekt ab (Peglow, 2005).

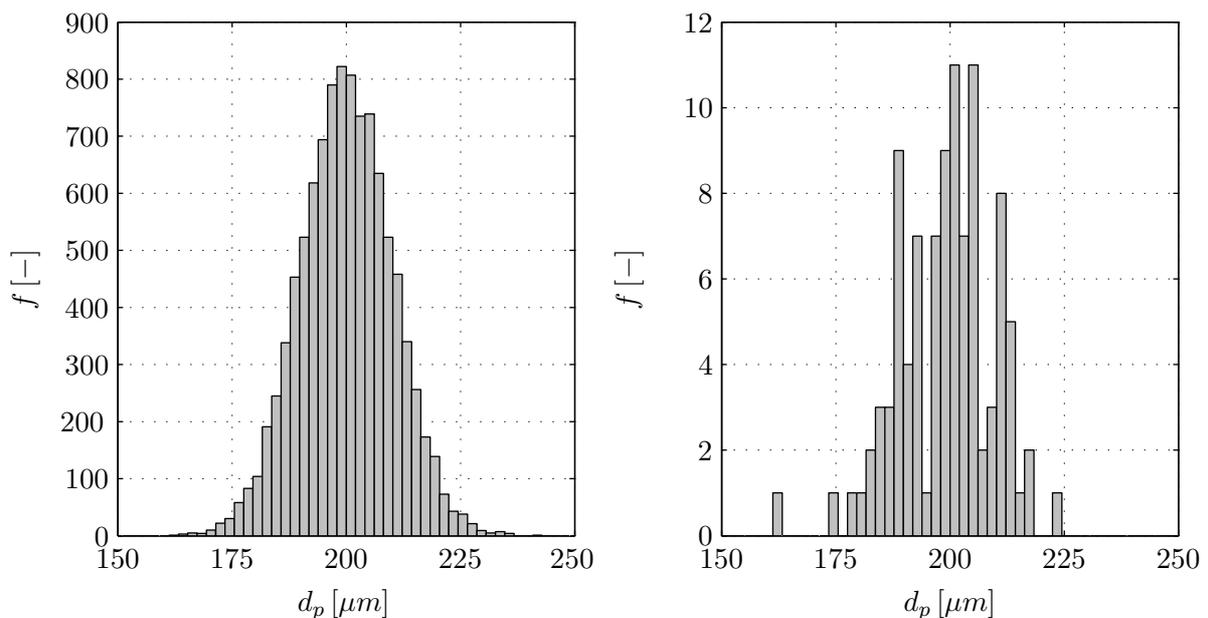
Innerhalb der MC-Methode ist eine solche Diskretisierung nicht notwendig (Smith u. Matsoukas, 1998). Anstatt über Mittelwerte die gesamte Verteilung zu erfassen, wird hier auf Einzelpartikelebene berechnet. Jedes Partikel stellt damit – im Sinne der deterministischen Lösung – eine eigene Klasse dar und wird exakt erfasst (Irizarry, 2008). Shah u. a. (1977) argumentieren, dass für kleine Systeme, die durch diskrete Ereignisse bestimmt werden, ein solcher Ansatz ohnehin einer Kontinuumsbetrachtung vorzuziehen ist. Khalili u. a. (2010) beschreiben dazu die Vorzüge der MC-Methode bei der Betrachtung von finiten Partikelanzahlen, die im Gegensatz zur Kontinuumsmodellierung auf der Realisierung von diskreten Ereignissen (Aggregation, Bruch) beruhen.

Hinsichtlich der simulierten Probengröße wird jedoch zumeist eine Vereinfachung vorgenommen. Betrachtet man ein partikuläres Haufwerk der Masse  $M_p = 0,5 \text{ kg}$ , bestehend aus monodispersen Partikeln mit einem Durchmesser von  $d_p = 135 \mu\text{m}$  (Dichte  $\rho_p = 1300 \text{ kg/m}^3$ ), so entspricht dies einer Anzahl von  $N_p = 298,6 \cdot 10^6$  Einzelpartikeln. Diese Gesamtanzahl lässt sich im Rahmen der Simulation nicht händeln. Daher wird die Stichprobengröße begrenzt. Das Simu-

lationsvolumen und die darin befindlichen Einzelpartikel sind jedoch ein repräsentatives Abbild des realen Systems: Alle (verteilten) Ausgangseigenschaften werden korrekt wiedergegeben.

### 3.2.1 Stichprobengröße

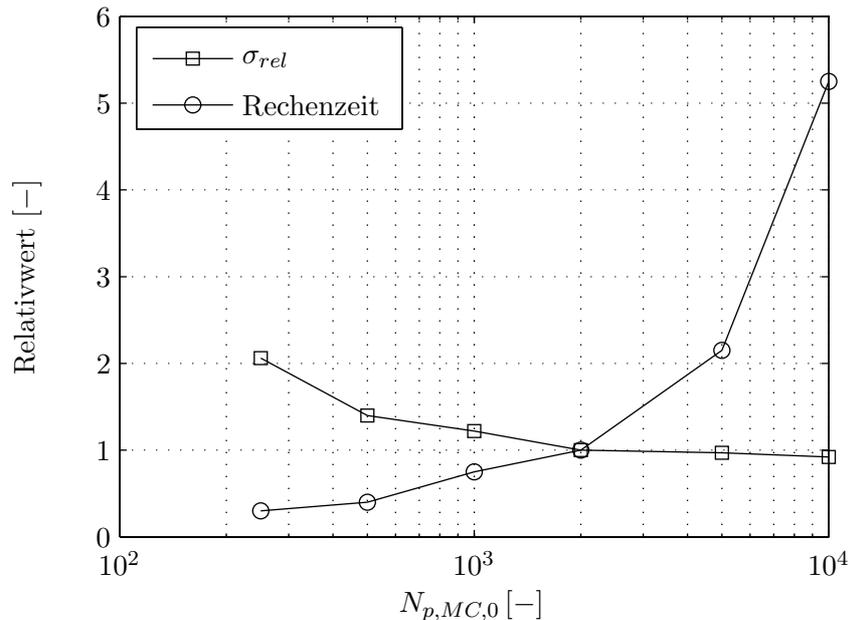
Die Größe der Stichprobe ist sowohl nach oben als auch nach unten begrenzt. Eine Minimalzahl an Individuen muss vorhanden sein, um die statistische Aussagekraft der Probe zu gewährleisten. Weiterhin können verteilte Eigenschaften mit einer zu kleinen Stichprobe nicht oder nur unzureichend dargestellt werden: Ist in einem realen Haufwerk die Partikelgröße quasi-kontinuierlich um einen Mittelwert verteilt, weist ein Simulationsvolumen mit nur wenigen Partikeln keinen stetigen Größenverlauf der Partikel auf (Abbildung 3.2). Entsprechend schlecht ist dann auch die Abbildung dieser normalverteilten Eigenschaft des Realsystems durch die Simulation. Seltene stochastische Ereignisse, wie z. B. die Aggregation zweier sehr großer Partikel, haben einen wesentlich höheren Einfluss auf die Gesamtverteilung als bei einer ausreichend großen Stichprobe. Dies äußert sich in diesem Fall in einer stärkeren Schwankung der mittleren Simulationspartikelgröße über der Zeit. Mit steigender Stichprobengröße nimmt die Schwankungsbreite der betrachteten Eigenschaften ab. Relativ zur Gesamtgröße der Probe tritt die Wirkung seltener stochastischer Effekte in den Hintergrund und verändert mittlere Größen kaum noch.



**Abbildung 3.2:** Darstellung der Frequenz  $f$  einer normalverteilten Partikelgröße  $d_p$  (Mittelwert  $\mu = 200 \mu m$ , Standardabweichung  $\sigma = 10 \mu m$ ) mit 10000 Simulationsteilchen (links) und 100 Simulationsteilchen (rechts) in 50 Klassen gleicher Breite.

Wie in Kapitel 5 beschrieben wird, bestimmt die Anzahl der Individuen in der Stichprobe die Zeitschrittweite im Rechenverlauf: Je höher die Partikelanzahl  $N_{p,MC}$ , desto kleiner der Zeitschritt. Folglich steigt die Genauigkeit der Methode. Terrazas-Velarde u. a. (2009) testeten anhand unterschiedlicher Stichprobengrößen bei sonst gleichen Simulationsparametern deren Einflussnahme auf die Genauigkeit der Berechnung: In Abbildung 3.3 sind die Rechenzeit und die mittlere Standardabweichung des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  relativ dargestellt. Bezugsgröße waren hier jeweils die Werte der Simulation mit  $N_{p,MC} = 2000$  Partikeln. Es wurde eine Prozesszeit von  $t = 250 s$  simuliert. Oberhalb einer Probengröße von 2000 Partikeln tritt keine wesentliche Veränderung der Standardabweichung mehr auf, dafür nimmt jedoch die Rechenzeit exponentiell mit steigender Individuenzahl zu. Die Standardabweichung wächst dagegen

mit sinkender Partikelanzahl. Die Stichprobengröße muss also als Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenzeit verstanden werden. Terrazas-Velarde u. a. (2009) empfehlen daher eine Stichprobengröße von 1000-2000 Partikeln. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen von Zhao u. a. (2007), die 1000 Primärpartikel zur stochastischen Simulation von partikulären Systemen vorschlagen. Kruis u. a. (2000) untersuchten Koagulationsvorgänge mittels einer MC-Methode unter Verwendung einer Stichprobengröße von  $10^4$  bis  $10^5$  Partikeln. In deren Modell wurde die Kinetik des simulierten Prozesses jedoch mittels vorgegebener Aggregationsraten erfasst und so die Komplexität der Rechnung vereinfacht.



**Abbildung 3.3:** Variation der Stichprobengröße  $N_{p,MC}$  hinsichtlich Rechenzeit und Genauigkeit der Simulation nach Terrazas-Velarde u. a. (2009). Als Maß für die Genauigkeit wird hier die mittlere Standardabweichung des Partikeldurchmessers  $d_{50}$  zugrunde gelegt. Die Simulation mit  $N_{p,MC} = 2000$  dient als Bezugsgröße der relativen Darstellung.

Als Folge der Berechnung mittels einer Stichprobe müssen sämtliche auf die Systemmasse beziehbare Größen skaliert werden. Als Beispiel ist hier die Eindüsungrate des Binders zu nennen, die auch als „Masse an Binder pro Masse an Partikeln pro Zeiteinheit“ verstanden werden kann. Zur Skalierung bietet sich die Masse oder die Anzahl der Partikel im Simulationsvolumen an. Der Skalierungsfaktor ergibt sich damit (anzahlbezogen) zu

$$S = \frac{N_{pp,MC}}{N_{pp}} \quad . \quad (3.2)$$

Während die Primärpartikelanzahl  $N_{pp}$  im realen System zeitlich konstant ist, verändert sich die Anzahl der Primärpartikel  $N_{pp,MC}$  im bruch- oder aggregationsdominierten Simulationsvolumen stetig. Hier wird die Zahl der Individuen konstant gehalten (Bsp. Agglomerate), nicht aber die Zahl der Elemente aus denen diese Individuen bestehen (Bsp. Primärpartikel). Bei dieser Betrachtung wird ein diskontinuierliches System vorausgesetzt. In kontinuierlichen Prozessen werden auch im Realsystem der dispersen Phase Individuen zugeführt oder davon abgezogen. Terrazas-Velarde u. a. (2009) passten  $S$  nicht permanent an, sondern erst nachdem alle Partikel im Simulationsvolumen jeweils eine Kollision erfahren hatten. Dies führt zu Ungenauigkeiten bei der dynamischen Beschreibung des Prozesses, wie von Dervedde u. a. (2012) mit Hilfe einer Grenzfallbetrachtung gezeigt wird.

### 3.2.2 Erhalt der Probengröße

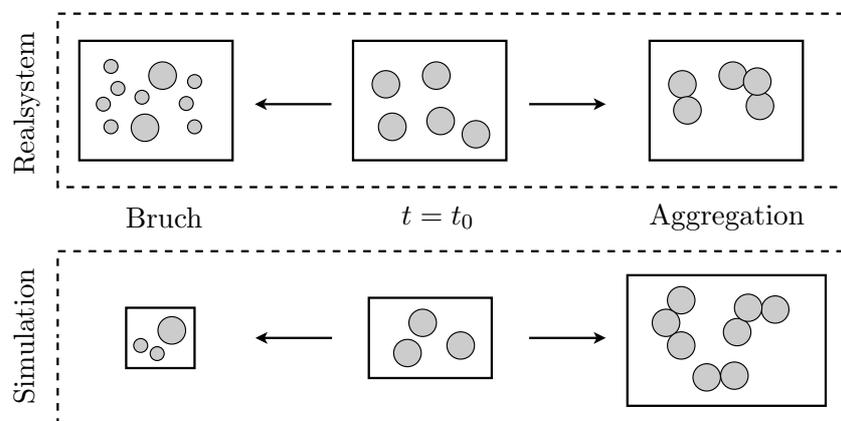
Die Individuen im Simulationsvolumen unterliegen modellhaft den gleichen physikalischen Einflüssen wie im Realsystem. Diese Vorgänge wirken sich auf die mittleren Eigenschaften, aber auch auf die Größe der Stichprobe aus. In reinen Wachstumsprozessen, wie bei der Granulation oder dem Coating von Partikeln, verändert sich die Anzahl der Partikel im Real- als auch im Simulationsvolumen nicht. Treten Bruch (Anzahlzunahme) oder Aggregation (Anzahlabnahme) im Prozessverlauf auf, wird die künstliche Regulation der Stichprobe im Simulationsvolumen notwendig. Die Gründe dafür liegen zum einen im Erhalt der statistischen Aussagekraft der Simulation, zum anderen in der Begrenzung des Rechenaufwands. Ohne die Regulierung der Probengröße sind zwei Extremfälle denkbar, die abgefangen werden müssen (Terrazas-Velarde u. a., 2009):

1. Im Fall der reinen Aggregation kann sich die Partikelanzahl verringern bis theoretisch nur noch ein Agglomerat vorliegt, das sämtliche Primärpartikel enthält. Je kleiner die sich in dem Fall verringern Stichprobe ist, desto geringer ist auch deren Repräsentanz für das reale System, siehe Abbildung 3.2.
2. Im Fall eines ausschließlich bruchdominierten Systems nimmt die Primärpartikelanzahl immer weiter zu: Aus einem Partikel entstehen mindestens zwei Fragmente. Dadurch steigt jedoch auch die Rechenzeit stark an. Ein Erkenntnisgewinn ergibt sich durch die übermäßige Erhöhung der Stichprobengröße jedoch nicht (Abbildung 3.3).

Abbildung 3.4 zeigt das Verhalten der Stichprobe als verkleinertes Abbild des realen Systems beim Auftreten von Aggregation und Bruch. Im Realsystem verändert sich die Systemgröße

$$V_{sys} = \sum_{i=1}^{N_{pp}} V_{pp,i} \quad (3.3)$$

durch Bruch oder Aggregation nicht, da im absatzweisen Betrieb keine Primärpartikel neu entstehen oder hinzugefügt werden ( $N_{pp} = const.$ ). Lediglich die Anzahl der Agglomerate  $N_p$  ändert sich. Diese Zahl wird wiederum im Simulationsvolumen konstant gehalten ( $N_{p,MC} = const.$ ). Je nachdem, aus wievielen Primärpartikeln die Agglomerate dann insgesamt bestehen, erweitert oder verkleinert sich das Simulationsvolumen  $V_{sys,MC}$ . Diese Erkenntnisse werden in Tabelle 3.1 zusammengefasst.



**Abbildung 3.4:** Änderung des Simulationsvolumens durch Bruch oder Aggregation. Während das Realsystem größenkonstant ist, muss die Größe des Simulationsvolumens permanent angepasst werden, um eine aussagekräftige Stichprobe zu erhalten.

**Tabelle 3.1:** Vergleich der Systemgrößen von Real- und Simulationsvolumen.

System	Systemgröße	Partikelanzahl	Primärpartikelanzahl
Realsystem	$V_{sys} = const.$	$N_p = f(t)$	$N_{pp} = const.$
Simulation	$V_{sys,MC} = f(t)$	$N_{p,MC} = const.$	$N_{pp,MC} = f(t)$

Zur dynamischen Regulation der Stichprobengröße haben sich zwei wesentliche Verfahrensweisen entwickelt: Die kontinuierliche und die periodische Regulation. Diese werden im Folgenden nun kurz dargestellt und verglichen. Wird keines der beiden Verfahren angewendet, können oft nur sehr kurze Prozesszeiten dargestellt werden. Ohne weiteres möglich ist dies jedoch bei Prozessen, in denen durch eine Ausgeglichenheit von physikalischen Entstehungs- und Schwundprozessen die Partikelanzahl über einen langen Zeitraum nur sehr gering schwankt (Garcia u. a., 1987).

### Kontinuierliche Regulation<sup>1</sup>

Innerhalb der kontinuierlichen Regulation (engl. „constant-number MC“) wird die Partikelanzahl  $N_{p,MC}$  nach jedem Zeitschritt überprüft und gegebenenfalls angepasst. Bei binärer Aggregation zum Zeitpunkt  $t = t_i$  bilden 2 Partikel ein neues Aggregat. Das „verlorene“ Partikel wird durch zufällige Auswahl und Kopie eines Partikels aus der Stichprobe zum Zeitpunkt  $t = t_{i-1}$  ersetzt. Dabei kann u.U. einer der beiden neu-gebundenen Kollisionspartner reproduziert werden. Hat eine binäre Kollision Bruch zur Folge, zerfallen beide Aggregate in  $N_{frag}$  Fragmente. Dabei entstehen  $N_{frag} - 2$  überschüssige Partikel. Aus dieser Stichprobe bei  $t = t_i$  werden nun wiederum  $N_{frag} - 2$  Partikel zufällig ausgewählt und gelöscht. Dabei können auch die im gleichen Simulationsschritt durch das Bruchereignis „neu“ entstandenen Partikel eliminiert werden.

### Periodische Regulation<sup>2</sup>

Bei der periodischen Regulation (engl. „stepwise constant-volume MC“) wird nicht nach jedem Zeitschritt, also wesentlich seltener als bei der kontinuierlichen Regulation, in das Simulationsvolumen eingegriffen. Erst nachdem sich die Ausgangsgröße des Volumens bzw. die Anzahl der Individuen  $N_{p,MC,0}$  darin halbiert hat,  $N_{p,MC} = N_{p,MC,0}/2$ , wird die komplette Verteilung kopiert und verdoppelt. Ist Bruch der bestimmende Prozess und wird daher im Simulationsverlauf eine Verdopplung der Ausgangsgröße erreicht,  $N_{p,MC} = 2 N_{p,MC,0}$ , wird das Simulationsvolumen halbiert. Dazu werden zufällig  $N_{p,MC,0}/2$  Individuen ausgewählt und gelöscht.

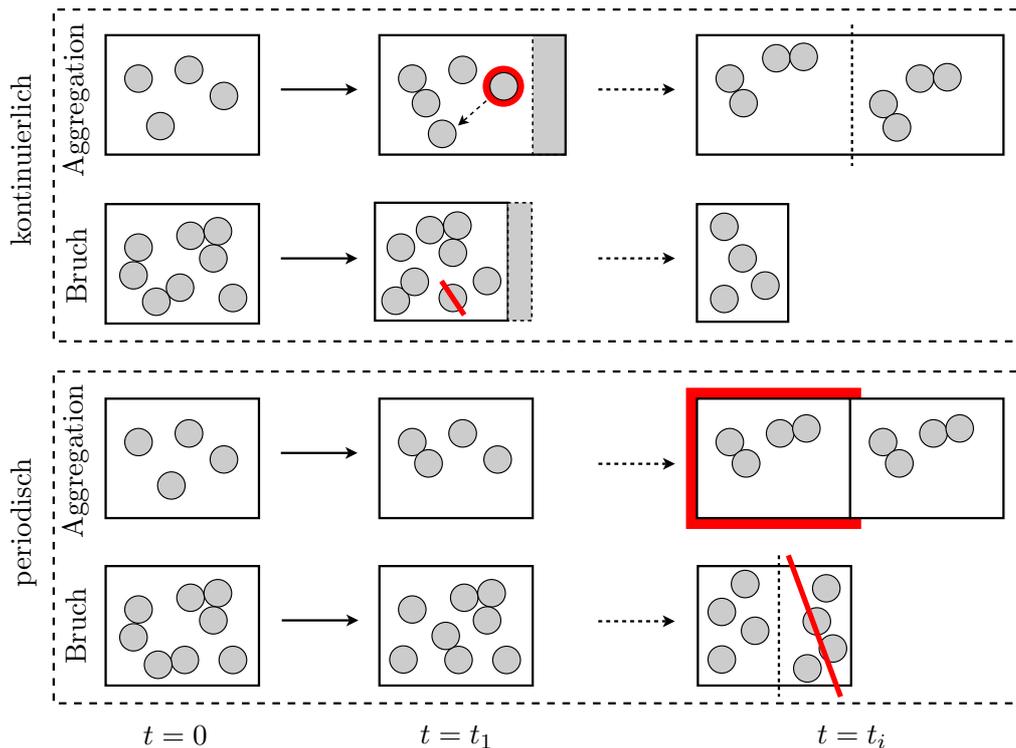
### Vergleich von kontinuierlicher und periodischer Regulation

Zhao u. a. (2007) untersuchten beide Regulationsmethoden für ausgewählte partikuläre Prozesse wie z. B. Bruch, Keimbildung oder Aggregation. Sie schlussfolgern, dass die Auswahl einer Methode nach der zu erwartenden Änderung des Simulationsvolumens erfolgen sollte: Steigt die Individuenanzahl im Prozess (bruchdominiert), liefert die kontinuierliche Regulation genauere Ergebnisse bei kürzerer Rechenzeit. Im umgekehrten Fall (aggregationsdominiert) ist eher die periodische Regulation vorzuziehen. Weit größeren Einfluss auf die Rechnung nimmt jedoch die Auswahl der Stichprobengröße. Abbildung 3.5 zeigt den Erhalt der Probengröße durch beide Methoden für jeweils reine Aggregation und reinen Bruch.

Smith u. Matsoukas (1998) veranschaulichen das Simulationsvolumen als Probe des realen Prozesses. Bei Anwendung der kontinuierlichen Regulation ist deren Aussagekraft permanent gleich

<sup>1</sup>Smith u. Matsoukas (1998); Lee u. Matsoukas (2000); Lin u. a. (2002)

<sup>2</sup>Liffmann (1992); Kruis u. a. (2000); Maisels u. a. (2004)



**Abbildung 3.5:** Kontinuierliche und periodische Regulation der Stichprobengröße nach Lin u. a. (2002). Im Fall der kontinuierlichen Regulation werden nach jedem Simulationsschritt fehlende oder überschüssige Partikel berücksichtigt. Die periodische Regulation greift dagegen nur ein, wenn sich die Individuenzahl halbiert oder verdoppelt hat.

hoch, weil unabhängig von der Probengröße. Wird ein konstantes Volumen untersucht, mag die Partikelkonzentration in der Probe sinken. Diese wird dadurch anfälliger für stochastische Effekte. Terrazas-Velarde (2010) sieht als Nachteil der kontinuierlichen Regulation dagegen den ständigen Eingriff in die Statistik des Prozesses durch Kopie und Löschen von Einzelpartikeln. Wird aber die komplette Verteilung – wie im Fall der periodischen Regulation – vervielfältigt, hat dies keinen Einfluss auf die Eigenschaften der Stichprobe.

Multi-MC-Methoden sind eine Mischform und enthalten Elemente aus beiden Regulationsmechanismen (Haibo u. a., 2005; Zhao u. a., 2005, 2007). Im Simulationsvolumen repräsentiert jedes Individuum  $N_p/N_{p,MC}$  Partikel des realen Prozesses. Innerhalb der Multi-MC jedoch wird pro Individuum ein eigener Wichtungsfaktor  $k_{wt}$  mitgeführt, um die Größe der repräsentierten Partikelklasse auszudrücken. Durch Bruch- oder Aggregationsereignisse ändert sich die Anzahl der Individuen im Simulationsvolumen daher nicht, allerdings wird  $k_{wt}$  nach einem solchen Ereignis angepasst. Aggregieren bspw. zwei Partikel  $i$  und  $j$ , wird der Wichtungsfaktor  $k_{wt,x}$  des Individuums  $x$  im Simulationsvolumen, dessen Masse  $M_{p,x}$  der Summe  $M_{p,i} + M_{p,j}$  am nächsten kommt, um  $k_{wt,i} + k_{wt,j}$  erhöht.

### 3.3 Korrelation von Simulation und Realzeit

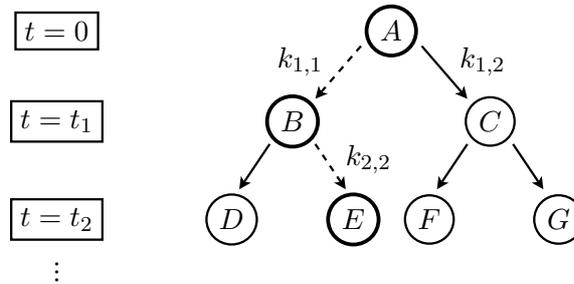
KMC-Methoden wurden insbesondere zur dynamischen Berechnung von molekularen Systemen entwickelt (Voter, 2007). Für diese Problemklassen musste zur vollständigen Beschreibung eine sehr geringe Zeitschrittweite implementiert werden. Trotz der hohen zeitlichen Auflösung tragen ausschließlich sehr seltene Ereignisse (engl. „Rare-Event System“) zur relevanten Veränderung des Systemzustands, der alle betrachteten Eigenschaften der Individuen zusammenfasst, bei.

Im Bereich der Partikeltechnik ließe sich dies z. B. anhand von andauernden trockenen Kollisionen der Primärpartikel veranschaulichen: Weder Bruch noch Aggregation kann auftreten. Das System bzw. dessen Individuen verharren also recht lange in einem unveränderten Zustand  $i$ , wodurch der vorherige Zustand  $i - 1$  seine Bedeutung verliert. Shah u. a. (1977) bezeichnen den Zeitraum zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zuständen dazu treffend als „Interval of Quiescence“ (engl.: „Ruhephase“). Damit ist die Charakteristik eines Markov-Prozesses erfüllt (Norris, 1997; Mishra, 2007), dem ein „erinnerungsloses“ System zugrunde liegt: Ausschlaggebend für die zukünftige Entwicklung  $i + 1$  ist nur noch der aktuelle Zustand  $i$ , nicht aber die Vergangenheit  $i - 1$  des Systems. In der chemischen Reaktionstechnik wird dieses Merkmal für Prozesse erster Ordnung in Anspruch genommen. Ein System, das solche „State-to-State Dynamics“ erfüllt, kann als Markov-Kette dargestellt werden (Voter, 2007). Mathematisch lässt sich dessen „Erinnerungslosigkeit“ auch über

$$P(\Delta t > t_i | \Delta t > t_{i+1}) = P(\Delta t_i > t_{i+1} - t_i) \quad \text{mit} \quad 0 < t_i < t_{i+1} \quad (3.4)$$

erfassen. Ist ein Ereignis nach einer Zeit  $t_i$  noch nicht eingetreten, entspricht die Wahrscheinlichkeit, dass es nach einer längeren Wartezeit  $t_{i+1}$  ebenfalls noch nicht eingetreten ist, gerade der Wahrscheinlichkeit, dass das Ereignis nach  $t_{i+1} - t_i$  noch nicht stattgefunden hat. Die zuvor verstrichene Zeit  $t_i$  spielt also für den Ereigniseintritt keine Rolle. Diese Eigenschaft wird durch eine exponentielle Wahrscheinlichkeitsverteilung, wie in Abbildung 3.8 dargestellt, gewährleistet.

Die Rate  $k_{i,j}$ , mit der ein System seinen Zustand ändert, kann ebenso als Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, wann und wohin sich das System bewegt (Reuter, 2009). Hat das System mehrere Auswege  $j$ , um einen Zustand zu verlassen, wird die stochastische Wahrscheinlichkeit eines einzelnen Pfades durch dessen Rate ausgedrückt. Abbildung 3.6 zeigt eine solche Situation für zwei möglichen Pfade aus dem Zustand  $A$ , die durch die Rate  $k_{1,1}$  bzw.  $k_{1,2}$  charakterisiert sind. Die Raten werden zur Berechnung eines solchen Systems entweder als bekannt oder zumindest als berechenbar vorausgesetzt. Nach Voter (2007) liegt die stochastische umso näher an der wesentlich aufwändigeren, vollständigen deterministischen Lösung, je genauer diese Raten das Prozessgeschehen wiedergeben können.



**Abbildung 3.6:** Nach dem Prinzip einer Markov-Kette kann die Änderung eines Systems als Bewegung von Zustand zu Zustand aufgefasst werden. Die Anzahl der Pfade von einem zum nächsten Zustand ergibt sich aus den möglichen Zustandsänderungen. Die Wahl eines Pfades hängt von dessen Eintrittswahrscheinlichkeit  $k_{i,j}$  ab.

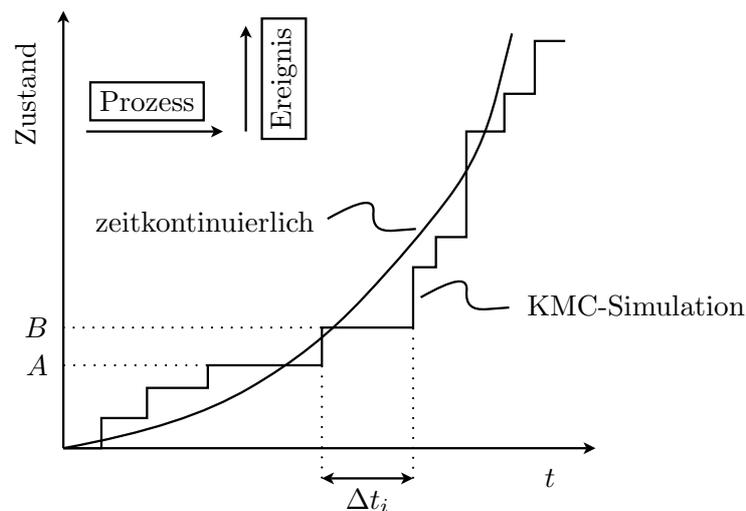
### 3.3.1 Zustandsänderung durch Prozesse und Ereignisse

Die stochastische Simulation beruht auf zwei grundlegenden Elementen: Ereignisse und Prozesse. Ereignisse veranlassen das System zu einer Zustandsänderung. Sie treten nur sequentiell auf und sind stochastisch verteilt. Ereignisse innerhalb eines bestimmten Problems sind frei wählbar und damit modellabhängig. Die Zeitschrittweite  $\Delta t_i$  wird durch die ablaufenden Ereignisse bestimmt. Ein Ereignis (Bsp. mechanischer Kontakt) tritt instantan, also zu einem festen Zeitpunkt, auf. Prozesse dagegen sind deterministische Vorgänge und vor allem thermodynamischer Natur (Bsp.

Trocknung). Sie ergeben sich aus physikalischen Abläufen innerhalb eines technischen oder naturwissenschaftlichen Hergangs und sind nicht frei wählbar. Mehrere Prozesse können parallel auftreten. Dabei verstreicht  $\Delta t_i$ .

Bei der KMC-Methode entsteht durch die sprunghafte Entwicklung des Systems von Zustand zu Zustand ein stufenartiges Zeitprofil, das vorrangig durch Ereignisse hervorgerufen wird. Abbildung 3.7 zeigt diese Systemzeitentwicklung innerhalb der KMC-Methode im Vergleich zu einer zeitkontinuierlichen Lösung. Aus Prozessen dagegen resultiert die Konsequenz eines Ereignisses. Sie sind nur hinreichende Bedingung für die zeitliche Änderung des Systemzustands, Ereignisse dagegen sind notwendig. Zur Aggregation von Partikeln müssen diese zunächst in physischen Kontakt treten, dies entspricht einem (notwendigen) Ereignis. Ist die Partikeloberfläche im Kontaktbereich benetzt, kann eine dauerhafte Verbindung beider Partikel auftreten. Die (hinreichende) Benetzung wird durch Trocknung beeinflusst, die wiederum einem deterministischen Prozess entspricht. Nachdem ein Zustand  $i$  erreicht ist, wird dieser über  $\Delta t_{i+1}$  gehalten. Ein Zustand kann also keinem diskreten Zeitpunkt, sondern nur einem Zeitintervall zugeordnet werden. Die Summe aller Zeitschritte ergibt die simulierte Prozesszeit

$$t = \sum_{i=1}^{N_{step}} \Delta t_i \quad . \quad (3.5)$$



**Abbildung 3.7:** Die Änderung eines Systems von Zustand  $A$  zu  $B$  wird innerhalb der KMC-Methode durch ein stochastisches Ereignis hervorgerufen. Während  $\Delta t_i$  verstreicht, treten außerdem Prozesse auf, die die physikalischen Eigenschaften des Systems ändern.

### 3.3.2 Auswahl von Zeitschritt und Ereignis

Die Zeitschrittbestimmung innerhalb einer KMC-Methode kann nach zwei Hauptansätzen unterteilt werden. Man unterscheidet zwischen zeit- und ereignisgesteuerten Methoden. Durch beide Methodiken wird sowohl der Zeitschritt als auch das nächste Ereignis bestimmt, dem das System ausgesetzt wird. Zeit- und Ereignissteuerung werden im Folgenden kurz vorgestellt und abschließend verglichen.

### Zeitgesteuerte Monte-Carlo-Methode<sup>3</sup>

Alle Ereignisse, die auftreten können, lassen sich durch ihre mittlere Frequenz oder Rate  $k$  charakterisieren. Das Reziprok dieser Rate entspricht der Zeitkonstante des Ereignisses  $j$  im Simulationsschritt  $i$ ,

$$t_{i,j} = (k_{i,j})^{-1} \quad . \quad (3.6)$$

Innerhalb der zeitgesteuerten Methode wird der Simulationszeitschritt  $\Delta t_i$  festgelegt. Nach Liffmann (1992) sollte er etwa ein bis zwei Größenordnungen kleiner gewählt werden als die kleinste Zeitkonstante  $t_{i,j}$  im Prozess, sodass auch sehr schnelle Vorgänge innerhalb dieses Zeitschrittes erfasst werden können:

$$\Delta t_i = \alpha \min \{t_{i,j}\} \quad , \quad \alpha = 0,01 \dots 0,1 \quad . \quad (3.7)$$

Eine Erhöhung des Vorfaktors  $\alpha$  verbessert die Genauigkeit der Rechnung, geht allerdings zu Lasten des Rechenfortschrittes. Da die Zeitkonstanten der Ereignisse von den physikalischen Gegebenheiten abhängig sind, ändern sie sich im Prozessverlauf. Vergleiche dazu als Beispiel die Abhängigkeit der Kollisionsfrequenz (Eintrittshäufigkeit eines ausgesuchten Ereignisses) von der Größe und Schüttporosität der Individuen, Abschnitt 5.2.1. Auch die Simulationszeitschritte sind damit variabel. Ob ein Ereignis  $j$  stattfindet und – sofern mehrere möglich sind – in welcher Reihenfolge die Ereignisse dann eintreten, wird z. B. mittels einer gleichverteilten Zufallszahl  $r_{i,j}$  aus dem Intervall  $[0, 1]$  bestimmt:

$$r_{i,j} < 1 - \exp\left(-\frac{\Delta t_i}{t_{i,j}}\right) \quad . \quad (3.8)$$

### Ereignisgesteuerte Monte-Carlo-Methode<sup>4</sup>

Im Gegensatz zu der zeitgesteuerten Methode findet bei der ereignisgesteuerten MC-Methode innerhalb eines Simulationszeitschrittes genau ein Ereignis statt. Die Auswahl des Ereignisses  $j$  basiert auf dessen Rate  $k_{i,j}$ . Diese Frequenzen können als Eintrittswahrscheinlichkeiten interpretiert und kumulativ zusammengefasst werden (Zhao u. a., 2007). Die Wahrscheinlichkeit  $P_{i,j}$  eines einzelnen Ereignisses  $j$  im Simulationsschritt  $i$  ergibt sich dann zu

$$P_{i,j} = \frac{k_{i,j}}{k_{i,tot}} \quad , \quad \text{wobei} \quad k_{i,tot} = \sum_{j=1}^{N_{event}} k_{i,j} \quad \text{und} \quad \sum_{j=1}^{N_{event}} P_{i,j} = 1 \quad . \quad (3.9)$$

Mit einer gleichverteilten Zufallszahl  $r_i \in [0, 1]$  kann dann das Ereignis bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \text{Ereignis 1} & \quad \text{wenn} \quad r_i \leq P_{i,1}, \\ \text{Ereignis 2} & \quad \text{wenn} \quad P_{i,1} < r_i \leq P_{i,2}, \\ \text{Ereignis 3} & \quad \text{wenn} \quad P_{i,2} < r_i \leq P_{i,3}, \\ & \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Diese Art der Ereignisbestimmung wird mittels kumulierter Wahrscheinlichkeit durchgeführt. Eine Alternative dazu ist die Akzeptanz-Zurückweisung-Prozedur, die in dieser Arbeit jedoch keine Anwendung findet. Dieser Algorithmus hat den Nachteil, dass viele Zufallszahlen zur Kriterienüberprüfung pro Rechenschritt gezogen werden müssen, ehe ein entsprechendes Ereignis ausgewählt ist. Dazu wird auf entsprechende Literatur, z. B. Garcia u. a. (1987) oder Zhao u. a. (2007), verwiesen. Beide Ansätze können auch in der zeitgesteuerten KMC-Methode angewendet werden.

<sup>3</sup>Liffmann (1992); van Peborgh Gooch u. Hounslow (1996)

<sup>4</sup>Smith u. Matsoukas (1998); Tandon u. Rosner (1999); Lee u. Matsoukas (2000)

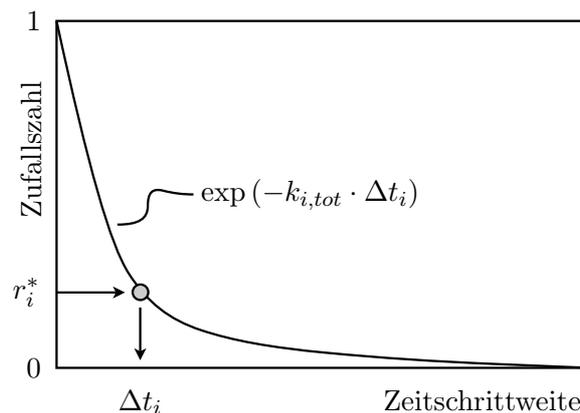
Der Zeitschritt  $\Delta t_i$  ist – wie auch das eintretende Ereignis – eine stochastisch verteilte Größe. Er ergibt sich aus der Summe  $k_{i,tot}$  der Raten aller möglichen Ereignisse und einer weiteren gleichverteilten Zufallszahl  $r_i^* = (0, 1]$ . Nach der Inversionsmethode<sup>5</sup> von Gillespie (1976) folgt der Zeitschritt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ereignissen zu

$$\Delta t_i = -\frac{1}{k_{i,tot}} \ln(r_i^*) \quad . \quad (3.10)$$

Die Vorgehensweise zur Bestimmung von  $\Delta t_i$  wird in Abbildung 3.8 verdeutlicht. Betrachtet man eine große Anzahl an Zeitschritten, entspricht die mittlere Zeitschrittweite gerade

$$\overline{\Delta t_i} = \frac{1}{k_{i,tot}} \quad . \quad (3.11)$$

Nach Gillespie (1976) unterstreicht die stochastische Verteilung des ohnehin variablen Zeitschrittes den Charakter der Methode, die ein chaotisches System mit Hilfe von Mittelwerten abbildet. Das Eintreten eines Ereignisses ist ebenso stochastisch um einen mittleren Zeitschritt verteilt. Berufte man sich auf das Gesetz der großen Zahlen, ist das formale Ansetzen eines festen mittleren Zeitschrittes sachlich ebenso korrekt, entspricht aber nicht der stochastischen Natur der KMC-Methode. Khalili u. a. (2010) verzichten auf die stochastische Variation des Zeitschrittes und wenden stattdessen eine konstante Schrittweite nach Gleichung 3.11 an. Die ansonsten notwendige Generierung der Zufallszahl  $r_i^*$  entfällt dadurch.

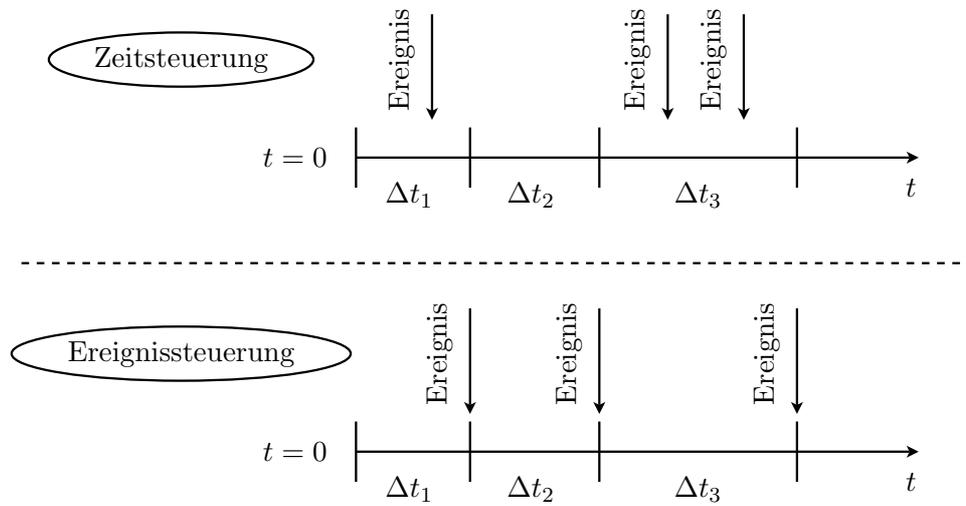


**Abbildung 3.8:** Korrelation von Simulation und Realzeit mittels Inversionsmethode nach Gillespie (1976). Per Zufallszahl  $r_i^* = (0, 1]$  wird aus einer von  $k_{i,tot}$  abhängigen Exponentialverteilung die Länge des nächstfolgenden Zeitschrittes bestimmt.

### Vergleich von Zeit- und Ereignissteuerung

Die zeitgesteuerte KMC-Methode gibt die Zeitschritte zur Entwicklung des Systems vor. Innerhalb eines Zeitschrittes können ein, mehrere oder auch gar kein Ereignis stattfinden. Dadurch können uneffektive „Leerrechnungen“ auftreten (Haibo u. a., 2005). Die ereignisgesteuerte Methode garantiert genau ein Ereignis pro Zeitschritt. Nach Zhao u. a. (2007) bietet sie daher Vorteile gegenüber der Zeitsteuerung hinsichtlich Rechenzeit und im Fall der reinen Aggregation insbesondere zu Prozessbeginn auch bei der Genauigkeit der Ergebnisse. Die zeitgesteuerte Variante bietet sich bei einem Einsatz im Verbund mit konventionellen deterministischen Lösern an. Diese integrieren ebenfalls explizite Zeitschritte, wodurch eine Synchronisierung möglich ist. Abbildung 3.9 zeigt schematisch die Zeit- und Ereignissteuerung im Vergleich.

<sup>5</sup>Eine vollständige Herleitung der Zeitschrittberechnung findet sich in Anhang A.1.



**Abbildung 3.9:** Vergleich von zeit- und ereignisgesteuerter KMC-Methode. Bei der Zeitsteuerung wird die Länge von  $\Delta t_i$  vorgegeben. Ein, mehrere oder kein Ereignis(se) in dem Intervall sind dann möglich. Die Ereignissteuerung garantiert dagegen genau ein Ereignis pro Zeitschritt.

## Kapitel 4

# Beschreibung der Partikelmorphologie

Nach Stepánek u. a. (2009) kann die Aggregationsrate von Partikeln ähnlich einem Massenwirkungsgesetz aufgefasst werden. Sie ist proportional der zeitlichen Kollisionshäufigkeit zwischen den Partikeln sowie der Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Kollision. Die Kollisionsfrequenz hängt in erster Linie von strömungsmechanischen (Anströmgeschwindigkeit) und stofflichen Gegebenheiten (Partikelgröße und -dichte) ab. Für eine detaillierte Beschreibung dessen sei an dieser Stelle auf Kapitel 5 der vorliegenden Arbeit verwiesen. Eine erfolgreiche Kollision wird dagegen durch die Erfüllung von drei wesentlichen Voraussetzungen gewährleistet, die vor allem die Struktur der Partikel betreffen:

1. Die kollidierenden Partikel müssen über eine zumindest anteilig mit Binderflüssigkeit benetzte Oberfläche verfügen,
2. Der Binder muss an der Oberfläche der Partikel lokalisiert und im Rahmen der Kollision für andere Partikel sterisch erreichbar sein,
3. Der Flüssigkeitsfilm muss in der Lage sein, die beim Aufprall zwischen den Partikeln freiwerdende Kollisionsenergie durch visko-elastisches Verhalten aufzunehmen.

Ist eine dieser Voraussetzungen nicht erfüllt, kommt es zum Rückprall der Partikel. Es findet keine Aggregation statt. Eine solche erfolglose Kollision kann gegenteilig zum Bruch führen. In diesem Fall wird die Kollisionsenergie durch die Partikelstruktur aufgenommen und durch Bruchereignisse dissipiert.

Uhlemann u. Mörl (2000) geben eine Übersicht über eine Vielzahl weiterer Bindungsmechanismen, die auf Pionierarbeiten wie die von Rumpf u. Hermann (1970) und Rumpf (1974) zurückgehen. Neben stofflichen Bindungen, wie Flüssigkeits-, Feststoff- oder Sinterbrücken, können auch nicht-stoffliche Bindungen durch Van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Kräfte oder formschlüssige Verbindungen von Partikeln zur Ausbildung von Agglomeraten führen. In dieser Arbeit wird jedoch lediglich der Aufbau von Agglomeraten durch temporäre Binderbrücken (flüssig) und deren Verfestigung durch Trocknung berücksichtigt.

### 4.1 Stokes-Kriterium für Koaleszenz

Zur Überprüfung der Voraussetzung ob die kinetische Energie bei der Kollision zwischen Partikeln durch den vorhandenen Binderfilm dissipiert werden kann, hat sich ein von Ennis u. a. (1991) vorgeschlagenes Konzept durchgesetzt: Das *Stokes-Kriterium*. Es nimmt idealisiert zwei gleich große Partikel an, die von einem Flüssigkeitsfilm umschlossen sind. Beide Partikel stoßen gerade und zentrisch mit gleicher Geschwindigkeit zusammen. Dabei wird der Flüssigkeitsfilm

bis zum Kontakt der Feststoffoberflächen verdrängt und nimmt die kinetische Energie der Kollision auf. Weitere Anwendungsbeispiele des Kriteriums finden sich z. B. auch in den Arbeiten von Tardos u. a. (1997) und Terrazas-Velarde u. a. (2011a). Hiermit wurde erstmalig versucht, den Einfluss makroskopischer Prozessparameter auf mikrokinetische Vorgänge zu untersuchen. Ausgehend von der Kräftebilanz an einem einzelnen, kollidierenden Partikel,

$$M_p \frac{dv_p}{dt} = \frac{3}{2} \pi \eta_l r_p^2 \frac{1}{x} \frac{dx}{dt} \quad , \quad (4.1)$$

worin die wirkende Kapillarkraft gegenüber der viskosen Kraft vernachlässigt wird, ergibt sich nach Integration mit  $v_p = v_{p,0}$  bei  $x = h$  die Partikelgeschwindigkeit

$$v_p = v_{p,0} \left[ 1 - \frac{1}{St_v} \ln \left( \frac{h}{x} \right) \right] \quad . \quad (4.2)$$

Darin ist  $h$  die Höhe des Flüssigkeitsfilms auf dem Partikel und  $x$  die halbe Spaltbreite zwischen zwei kollidierenden Partikeln, siehe Abbildung 4.1. Der viskose Film wird während der Kollision durch die Partikel im Kontakt verdrängt. Die dabei verrichtete Arbeit gegen die innere Reibung des Fluids dient dem Abbau der Kollisionsenergie und dem Abbremsen der Partikel. Die viskose *Stokes-Zahl*  $St_v$  ist definiert als

$$St_v = \frac{2 M_p v_{p,0}}{3 \pi \eta_l r_p^2} \quad (4.3)$$

mit der Masse  $M_p$  und dem Radius  $r_p$  des Partikels sowie der dynamischen Viskosität des Flüssigkeitsfilms  $\eta_l$  auf der Partikeloberfläche. Sie gibt das Verhältnis von kinetischer Energie beim Aufprall zur dissipierten Energie im Flüssigkeitsfilm wieder (Tardos u. a., 1997).  $St_v$  lässt sich für die Kollision zweier Partikel mit ungleicher Masse und Radius noch weiter verallgemeinern (Ennis u. a., 1991):

$$St_v = \frac{\overline{M}_p v_{p,0}}{12 \pi \eta_l \overline{r}_p^2} \quad . \quad (4.4)$$

Für die gemittelten Größen der Kollisionspartner wird eine Berechnung nach Cox (1974) vorgeschlagen. Demnach ist die Masse definiert als

$$\overline{M}_p = \frac{2 M_{p,1} M_{p,2}}{M_{p,1} + M_{p,2}} \quad (4.5)$$

und der Radius als

$$\overline{r}_p = \frac{2 r_{p,1} r_{p,2}}{r_{p,1} + r_{p,2}} \quad . \quad (4.6)$$

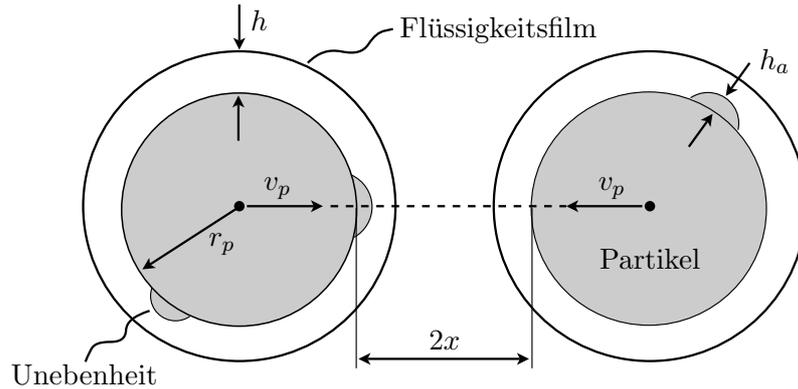
Die viskose *Stokes-Zahl* muss nun mit der kritischen *Stokes-Zahl*,

$$St_v^* = \left( 1 + \frac{1}{e} \right) \ln \left( \frac{h}{h_a} \right) \quad , \quad (4.7)$$

verglichen werden. Darin ist  $e$  der Restitutionskoeffizient. Er beschreibt das Verhältnis

$$e = \frac{|v_{p,r}|}{v_{p,0}} \quad , \quad \text{wobei} \quad e \leq 1 \quad , \quad (4.8)$$

der Geschwindigkeiten des Partikels beim Rückprall ( $r$ ) und vor dem Aufprall ( $0$ ), siehe z. B. Antonyuk u. a. (2009). Der Restitutionskoeffizient muss in der Regel messtechnisch für die untersuchte Paarung aus Feststoff und Flüssigkeit ermittelt werden. Bei der Anwendung des Konzeptes auf Wirbelschichten erschweren die Azentrität der Stöße und schnell wechselnde Bewegungsrichtungen der Partikel die Betrachtung (Huilin u. a., 2006). Der Restitutionskoeffizient ist damit eine eher verteilte statt diskrete Größe.  $h_a$  ist ein Maß für die mittlere Höhe



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung zweier kollidierender (Einzel-)Partikel nach Ennis u. a. (1991). Beide Partikel sind mit einem Binderfilm der Höhe  $h$  benetzt und weisen Oberflächenrauigkeiten der Höhe  $h_a$  auf.

der Unebenheiten auf dem Partikel (Abbildung 4.1). Wird  $h_a > h$ , nimmt  $St_v^*$  negative Werte an. Diese können physikalisch durch die sterische Abschattung der Flüssigkeit durch umgebende Rauigkeiten interpretiert werden: Die benetzte Oberfläche kann durch kollidierende Partikel nicht mehr erreicht werden, siehe auch Abbildung 5.10. Das Stokes-Kriterium wird dadurch außer Kraft gesetzt.  $St_v^*$  definiert den Umschlag von Koaleszenz zu Rückprall bei Kollision zweier Partikel (Barnocky u. Davis, 1988). Eine vollständige mathematische Herleitung der viskosen Stokes-Zahl  $St_v$  und der kritischen Stokes-Zahl  $St_v^*$  findet sich in Hede u. a. (2009). Die kritische Stokes-Zahl enthält die Filmhöhe  $h$  des Binders auf dem Partikel. Durch Trocknungs- und Einsaugungsvorgänge verändert sie sich dynamisch. Daher muss auch  $St_v^*$  für jede Einzelkollision neu bestimmt werden. Zur endgültigen Entscheidung ob eine Kollision zwischen zwei benetzten Partikeln zur Ausbildung einer dauerhaften Binderbrücke führt, muss folgendes Kriterium überprüft werden:

$$St_v \leq St_v^* \quad . \quad (4.9)$$

Ausgehend von diesem Kriterium leiten Ennis u. a. (1991) drei Prozessregime ab:

- I für  $St_v \ll St_v^*$ : Nur die Benetzung von Partikeln entscheidet über eine erfolgreiche Kollision. Entscheidende Einflussgrößen in diesem Regime sind Tropfengröße und -verteilung sowie die Gastemperatur (Tropfentrocknung). Wachstum der Partikel wird durch Aggregation von Primärpartikeln und Partikelclustern erreicht.
- II für  $St_v \approx St_v^*$ : Für wachsende Partikelgrößen  $r_p$  nimmt auch  $St_v$  zu. Nähert sie sich  $St_v^*$  an, entscheiden Binderviskosität und Gasgeschwindigkeit der Fluidisation (kinetische Energie der Partikel bei Kollisionen) über die Ausbildung von dauerhaften Binderbrücken. Innerhalb dieses Regimes kann sowohl Wachstum durch Aggregation als auch durch Granulation bzw. Coating auftreten.
- III für  $St_v > St_v^*$ : Dieses Regime begrenzt die für Koaleszenz notwendigen Prozessbedingungen. Partikelwachstum innerhalb des Regimes wird nur noch über die Abscheidung von Tropfen und deren Trocknung auf den Partikeln erreicht: Der zurückbleibende Feststoffanteil führt zu einer schalenartigen Vergrößerung. Interpartikuläre Kollisionen führen selbst an benetzten Oberflächen nicht mehr zur Aggregation.

Die viskose Stokes-Zahl ist eine sowohl zeitlich im Prozessverlauf als auch örtlich im Reaktor verteilte Größe. Die Einbettung in eine MC-Berechnung, die Kollisionen als Einzelereignisse zwischen präzise hinsichtlich ihrer Eigenschaften definierbaren Partikeln auffasst, unterstützt daher die Anwendbarkeit eines solchen Kriteriums hinsichtlich der Selektivität von Kollisionen.

In einer deterministischen Berechnung müssen sämtliche Größen in  $St_v$  und  $St_v^*$  mit Mittelwerten belegt werden. Das Stokes-Kriterium dient dann lediglich vorab zur qualitativen Abschätzung des Prozessgeschehens, nicht aber zur wiederholten Anwendung im Rechnungsverlauf.

## 4.2 Strukturmodelle

Anhand der Morphologie wird die Funktionalität von Partikeln bestimmt. Als Beispiel dafür sind die Einhaltung bestimmter Kompositionen von Düngemitteln in der Landwirtschaft oder auch die Steuerung der Wirkstofffreisetzung von Tabletten in der Pharmaindustrie zu nennen (Ansari u. Stepánek, 2006). Auch makroskopische Eigenschaften wie Löslichkeit oder Festigkeit der Partikel werden maßgeblich durch deren Struktur mitbestimmt (Stepánek, 2007). Katalysatorpartikel oder Adsorbentien begründen ihre Wirkung auf der sterischen Erreichbarkeit von Inhaltsstoffen. Briesen (2006) erläutert am Beispiel der Kristallisation den Zusammenhang zwischen Strukturmodell und makroskopischen Eigenschaften. Er konstatiert weiterhin einen Mangel an Beschreibungsmöglichkeiten der Geometrie in der vorhandenen Literatur und leitet daraus einen Bedarf an neuen Morphologiemodellen ab.

Die Morphologie der Partikel spielt also in zweierlei Hinsicht eine entscheidende Rolle: Zum einen für die physikalisch richtige Beschreibung des Agglomerationsvorganges, zum anderen aber auch zur Bewertung der finalen Produktqualität. Im Gegensatz zu flüssigen Produkten begründet diese sich bei partikulären Gütern nicht nur auf deren Zusammensetzung, sondern auch in der Struktur und Organisation der Komponenten.

Vor allem in makroskopischen Populationsbilanzmodellen findet die Partikelstruktur kaum Eingang in die Berechnung (Ennis u. a., 1991). Die Struktur nimmt jedoch wesentlichen Einfluss auf Bruch- und Aggregationsvorgänge und bestimmt damit die Kinetik des Prozesses maßgeblich. In diskreten Berechnungsmethoden kann die Partikelstruktur dagegen erfasst und ausgewertet werden (Stepánek, 2007; Thielmann u. a., 2008). Zwei Nachteile hierbei sind die bisher oft fehlende experimentelle Überprüfbarkeit sowie der hohe rechentechnische Aufwand. Mit Hilfe von Röntgentomographieverfahren können Einzelpartikel mittlerweile hinsichtlich ihres morphologischen Aufbaus auch messtechnisch untersucht werden (Farber u. a., 2003; Hounslow u. a., 2009; Dadkhah u. a., 2012). Damit steht ein Werkzeug zum direkten Vergleich zwischen Experiment und Strukturmodell zur Verfügung. Ähnlich wie bei der Messtechnik werden auch bei der Rechenleistung immer größere Fortschritte erzielt. Dies kommt durch den stetigen Leistungsanstieg einfacher Desktop-Computer zum Ausdruck.

Im Folgenden werden nun drei unterschiedliche Ansätze zur Erfassung der Partikelmorphologie in diskreten Berechnungsmethoden dargestellt. Im Anschluss wird die neuartige dreidimensionale Beschreibung erläutert, die die Grundlage der Betrachtungen in dieser Arbeit liefert.

### 4.2.1 Positionskonzept

Zur Untersuchung des Agglomerationsprozesses in Wirbelschichten schlagen Terrazas-Velarde u. a. (2009) ein „Positionskonzept“ vor, das die Partikelstruktur als zweidimensionale Matrix erfasst. Dazu wurde die Oberfläche eines Primärpartikels in  $K_{max} = 6$  Sektoren untergliedert.  $K = [0, K_{max}]$  ist ganzzahlig und entspricht der Koordinationszahl des Primärpartikels, also der Anzahl der unmittelbaren Nachbarn bzw. der Kontaktpunkte mit umgebenden Primärpartikeln.  $K_{max}$  ist abhängig von dem gewählten Packungsmodell, siehe Tabelle 4.1. Diese Klassifizierung gilt für monodisperse Kugeln, wobei  $K_{max} = 12$  die höchstmögliche Koordinationszahl aller Packungsmodelle darstellt. Einzelpartikel in Aggregaten, die aus polydispersen oder unregelmäßig geformten Primärpartikeln aufgebaut sind, können weitaus höhere Koordinationszahlen  $K > 12$  aufweisen (Nguyen u. a., 2011). In Wirbelschichten erzeugte Agglomerate weisen im Vergleich

zu Mischern oder Trommeln aufgrund geringerer mechanischer Beanspruchung im Prozess ein höheres Lückenvolumen

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{V_s}{V_p} \quad (4.10)$$

auf, wobei  $V_s$  dem Feststoffanteil im gesamten Partikelvolumen  $V_p$  entspricht. Daher ist die Annahme einer einfachen kubischen Packung mit  $K_{max} = 6$  in diesem Fall gerechtfertigt.

**Tabelle 4.1:** Packungsstrukturen monodisperser Kugeln.

Packungsstruktur	$K [-]$	$\varepsilon [-]$
kubisch	6	0,476
kubisch-raumzentriert	8	0,396
kubisch-flächenzentriert	12	0,260
hexagonal	12	0,260

Die Fläche der  $K_{max}$  Sektoren wird nochmalig in Positionen unterteilt. Deren Gesamtanzahl pro Partikel ergibt sich aus dem Verhältnis der Grundfläche eines Tropfens und der Oberfläche eines Primärpartikels:

$$N_{pos,tot} = \frac{d_{pp}^2}{a_{drop}^2} \quad (4.11)$$

$d_{pp}$  ist hier der Primärpartikeldurchmesser,  $a_{drop}$  ist der Radius der Grundfläche des Tropfens auf dem Partikel. Sowohl Tropfen als auch Primärpartikel werden dabei als monodispers angenommen. Die Positionen pro Sektor,

$$N_{pos,sec} = \frac{N_{pos,tot}}{K_{max}} \quad \text{mit} \quad N_{pos,sec} \in \mathbb{N} \quad , \quad (4.12)$$

geben die Anzahl der Tropfen wieder, die maximal pro Sektor platziert werden können.  $N_{pos,sec}$  ist ein ganzzahliger Wert und ergibt sich durch Rundung. Wie in Dervedde u. a. (2012) gezeigt wird, können dadurch Ungenauigkeiten hinsichtlich der Flächenbedeckung entstehen. Diese haben Auswirkungen auf die theoretische Aggregationswahrscheinlichkeit pro Kollision, die dem Verhältnis der benetzten zur gesamten Partikeloberfläche entspricht. Die Belegung der Positionen durch Tropfen wird als Binärkode realisiert (0 - trocken, 1 - benetzt). Die Positionen werden als diskretes Raster aufgefasst. Eine Überlappung von Tropfen ist daher nicht möglich.

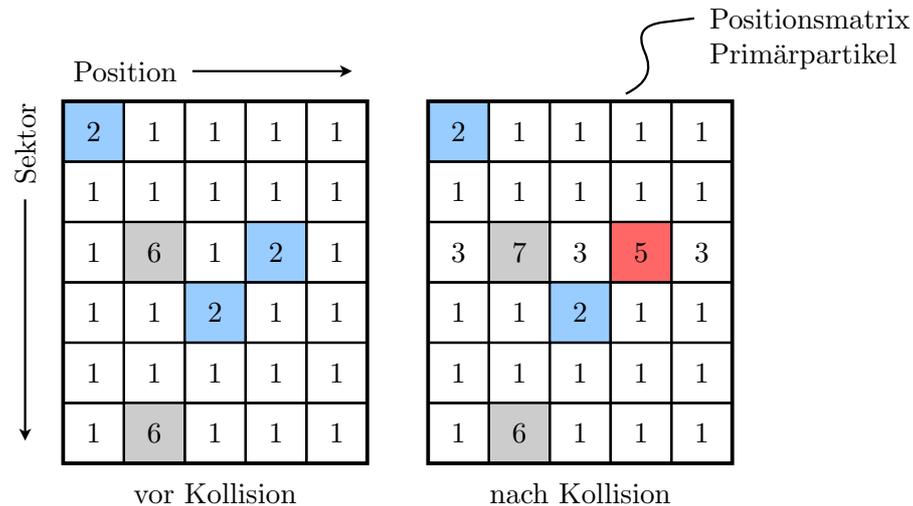
Im Prozessverlauf wird pro Kollision je eine freie Position aus den zwei Positionsmatrizen der Kollisionspartner gezogen. Die Auswahl erfolgt per Zufallszahl. Die Positionsmatrix enthält alle zur Verfügung stehenden Positionen der Primärpartikel eines Agglomerates. Ist eine oder sind beide ausgewählte Positionen benetzt, kann eine Binderbrücke ausgebildet werden. Kollisionen werden hier als Binäreignisse verstanden: Es kollidieren nie mehr als zwei Partikel gleichzeitig miteinander. Ist eine Kollision erfolgreich und wird eine Binderbrücke ausgebildet, wird der komplette Sektor auf diesem Partikel „deaktiviert“. Das bedeutet für die Positionen innerhalb des Sektors:

- Es können keine weiteren Tropfen mehr abgeschieden werden,
- Die Positionen sind nicht mehr zugänglich für weitere interpartikuläre Kollisionen,
- Andere Bindertropfen innerhalb des Sektors können keine Brücke mehr ausbilden.

Durch diese Deaktivierung wird der sterischen Abschattung von Primärpartikeln durch benachbarte Partikel Rechnung getragen. Die gleichen Vorgaben gelten ebenso für den jeweils anderen Kollisionspartner und dessen beteiligten Sektor. Werden zwei Partikel nach erfolgreicher Kollision zu einem Aggregat zusammengefasst, bleiben die Strukturierung und die Informationen

der Positionsmatrix erhalten und werden zu einer einzelnen, neuen Matrix zusammengeführt. Gleiches gilt für den Bruch von Partikeln. Die Fragmente übernehmen die ihnen zugeordneten Anteile der Positionsmatrix.

Das Positionskonzept nach Terrazas-Velarde u. a. (2009) wurde von Dervede u. a. (2012) aufgegriffen und hinsichtlich des Informationsgehaltes der Positionen erweitert (Abbildung 4.2). So konnten zusätzliche Untersuchungen zur Morphologie der Partikel angestellt und Vergleiche zu einer dreidimensionalen Beschreibung, siehe Teilkapitel 4.3, gezogen werden. Die Erweiterung der binär-codierten Positionsinformationen ist in Tabelle 4.2 dargestellt.



**Abbildung 4.2:** Isolierte Positionsmatrix eines Primärpartikels im erweiterten Positionskonzept (Dervede u. a., 2012) mit  $K_{max} = 6$  Sektoren. Pro Sektor sind 5 Positionen enthalten, die mit Tropfen besetzt werden können. Nach einer Kollision, die die Ausbildung einer Binderbrücke (Eintrag 5) zur Folge hat, werden alle Positionen des Sektors als sterisch nicht zugänglich belegt.

Der Kollisionsalgorithmus des erweiterten Positionskonzeptes lässt sich wie folgt beschreiben:

1. Auswahl von 2 Kollisionspartnern mittels Zufallszahl,
2. Auswahl von je einer Position aus der Positionsmatrix der beiden Kollisionspartner per Zufallszahl,
3. Überprüfung ob mindestens eine Position benetzt und zugänglich (Eintrag 2) ist,
4. Falls ja: Alle Positionen im Kollisionssektor werden als 3, 4 oder 7 entsprechend ihrer vorherigen Belegung markiert, der Eintrag in der Kollisionsposition wird 5,
5. Falls nein (Kollisionsposition nicht zugänglich): Erneute Auswahl einer Kollisionsposition und Kontrolle, Wiederholung bis sterisch erreichbare Position gefunden ist,
6. Falls nein (Position ist zugänglich aber enthält keinen flüssigen Tropfen): Rückprall der Partikel, Kollision erfolglos.

Der gleiche Ablauf wird auch zur Abscheidung von Tropfen auf Partikeln angewendet. Tropfen können jedoch nur auf Positionen mit dem Eintrag 1, also frei zugänglichen und noch unbenetzten Positionen, platziert werden. Der Eintrag in der Positionsmatrix ändert sich dann entsprechend zu 2. Eine Abscheidung von mehreren Tropfen auf der gleichen Position ist nicht vorgesehen.

Durch das Positionskonzept ist ein klarer Bezug der dynamischen Deaktivierung von Tropfen nicht nur zu Trocknung und Brückenbildung, sondern auch zur Morphologie der Partikel gegeben. Dies lässt sich durch makroskopische Modelle nicht erfassen. Die mathematische Organisation der Struktur in Matrixschreibweise ist zudem rechentechnisch sehr effizient. Nachteilig an diesem Konzept ist jedoch die fehlende geometrische Zuordnung der Sektoren untereinander. Es

**Tabelle 4.2:** Erweiterung des Positionskonzeptes durch Dervedde u. a. (2012).

Positionseintrag	Sterische Zugänglichkeit	Tropfenzustand
1	+	kein Tropfen
2	+	flüssig
3	-	kein Tropfen
4	-	flüssig
5	-	Binderbrücke
6	+	Tropfen, getrocknet
7	-	Tropfen, getrocknet

enthält keine Information über die Position der Sektoren auf dem Partikel. Dadurch lässt sich aus der Positionsmatrix auch keine vollständige Partikelstruktur rekonstruieren. Physikalisch mögliche Fälle, wie die mehrfache Benetzung einer Position oder das Überlappen von Tropfen auf dem Partikel können ebenfalls nicht wiedergegeben werden. Durch Rundung bei der Ermittlung der Tropfenpositionen pro Partikel wird die Aggregationswahrscheinlichkeit beeinflusst und verfälscht. In seiner hier vorgestellten Form ist das Positionskonzept beschränkt auf monodisperse Tropfen und Partikel. Zur Anwendung des Konzeptes für Granulationsvorgänge sind Erweiterungen zwingend notwendig, um homogene Flüssigkeitsfilmbildung und die Rekonstruktion der Filmstärke zu ermöglichen.

#### 4.2.2 Hierarchische Charakterisierung

Briesen (2006) stellt eine hierarchische Charakterisierung von Aggregaten innerhalb eines Kristallisationsprozesses vor. Primärpartikel werden hierin als kubische Körper angenommen, die durch drei Seitenlängenhälften

$$\mathbf{l} = (l_1, l_2, l_3)^T \quad (4.13)$$

charakterisierbar sind. Je nach Variation der Längen lassen sich dadurch die Kristallform Nadel, Platte oder Würfel beschreiben. Jedem Primärpartikel wird ein ihm eigenes kartesisches Koordinatensystem zugewiesen. Dabei verlaufen die Koordinatenachsen parallel zu  $l_1$ ,  $l_2$  und  $l_3$ . Mit Hilfe dieser Seitenlängenhälften und einer Transformationsmatrix

$$\mathbf{M}_{trans} = \begin{pmatrix} r_{1,1} & r_{1,2} & r_{1,3} & t_1 \\ r_{2,1} & r_{2,2} & r_{2,3} & t_2 \\ r_{3,1} & r_{3,2} & r_{3,3} & t_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.14)$$

die rotatorische ( $r$ ) und translatorische Anteile ( $t$ ) enthält, werden die Primärpartikel nun in ein globales Koordinatensystem eingeführt. Dieses übergeordnete System entspricht dem Aggregat. Jede einzelne Seiten- und Stirnfläche der Primärpartikel ist außerdem durch die Wachstumsordinate

$$\mathbf{g} = (g_1, g_2, g_3, g_4, g_5, g_6)^T \quad (4.15)$$

gekennzeichnet, um das für die Kristallisation relevante Flächenwachstum der Partikel zu erfassen. Die Koordinaten sind binär belegt:  $g = 1$  bedeutet, dass eine weitere Ausdehnung der Fläche möglich ist.  $g = 0$  drückt die sterische Hinderung des Wachstums durch benachbarte Partikel aus. Die Identifikation der äußeren Agglomeratflächen, deren Wachstum im Prozessverlauf möglich ist ( $g = 1$ ), wird über eine konvexe Hülle um das Partikel bestimmt. Ein Partikelsystem bestehend aus  $i$  Agglomeraten mit  $j$  Primärpartikeln ist also vollständig beschrieben durch  $\mathbf{I}^{(i,j)}$ ,  $\mathbf{g}^{(i,j)}$  und  $\mathbf{M}_{trans}^{(i,j)}$ .

Die Besonderheit des Modells von Briesen (2006) liegt in der Reduktion der Partikelstruktur zur Anwendung in einer kinetischen MC-Simulation. Dazu werden die Agglomerate als Punkt-massensysteme ausgedrückt. Für jedes Agglomerat werden 7 Punktmassen angelegt: Eine Punkt-masse im Massenschwerpunkt sowie jeweils eine an gegenüberliegenden Punkten auf den Koordinatenachsen. Die Massenschwerpunkte müssen durch ihre Position und ihren tatsächlichen Wert charakterisiert werden. Dafür werden der Massenschwerpunkt, die Massenträgheitsmomente bezüglich jeder Achse sowie die maximale Ausdehnung des Partikels in jeder Raumrichtung berücksichtigt.

Die Ableitung für ein Primärpartikel ist trivial. Der Massenpunkt im Zentrum des Partikels hat den Wert 0. Sechs Punktmassen befinden sich jeweils im Zentrum der Seitenflächen,

$$\mathbf{X}_{pp,subst}^{(i,j)} = \begin{pmatrix} l_1^{(i,j)} & 0 & 0 & -l_1^{(i,j)} & 0 & 0 \\ 0 & l_2^{(i,j)} & 0 & 0 & -l_2^{(i,j)} & 0 \\ 0 & 0 & l_3^{(i,j)} & 0 & 0 & -l_3^{(i,j)} \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} . \quad (4.16)$$

Die Masse in diesen Punkten entspricht einem Sechstel der Primärpartikelmasse:

$$\mathbf{M}_{pp,subst}^{(i,j)} = \frac{M_{pp}^{(i,j)}}{6} (1, 1, 1, 1, 1, 1) . \quad (4.17)$$

Um mögliche Aggregationsereignisse zwischen Primärpartikeln und Aggregaten ausführen zu können, basiert das reduzierte Substitutionssystem eines Aggregates ebenso auf 7 Punktmassen. Ein einzelnes Aggregat ergibt sich aus den Transformationsmatrizen und allen substituierten Primärpartikeln, aus denen es aufgebaut ist, sowie den Massen der Primärpartikel:

$$\mathbf{X}_p^{(i)} = \left( \mathbf{M}_{trans}^{(i,1)} \cdot \mathbf{X}_{pp,subst}^{(i,1)}, \dots, \mathbf{M}_{trans}^{(i,N_{pp,i})} \cdot \mathbf{X}_{pp,subst}^{(i,N_{pp,i})} \right) , \quad (4.18)$$

$$\mathbf{M}_p^{(i)} = \left( \mathbf{M}_{pp,subst}^{(i,1)}, \dots, \mathbf{M}_{pp,subst}^{(i,N_{pp,i})} \right) . \quad (4.19)$$

Das so entstandene Koordinatensystem eines Aggregates hat seinen Mittelpunkt wiederum im Zentrum aller Massenpunkte  $\mathbf{X}_p^{(i)}$ . Die Orientierung des Koordinatensystems ist bisher willkürlich. Um die Koordinatenachsen an den Massenpunkten der Einzelpartikel auszurichten, führt Briesen (2006) eine Hauptkomponentenanalyse durch. Abschließend stellt sich die Frage nach der Positionierung und dem Wert der 7 Punktmassen des Aggregates. Dazu können die Maximal-  $(l_{1,max}^{(i)}, l_{2,max}^{(i)}, l_{3,max}^{(i)})$  und Minimalwerte  $(l_{1,min}^{(i)}, l_{2,min}^{(i)}, l_{3,min}^{(i)})$  aller Eckenkoordinaten der Primärpartikel herangezogen werden. Auch hier finden der Massenschwerpunkt und die Massenträgheitsmomente bezüglich jeder Achse Berücksichtigung. Das komplette Agglomerat  $i$  kann als reduzierte Struktur somit durch

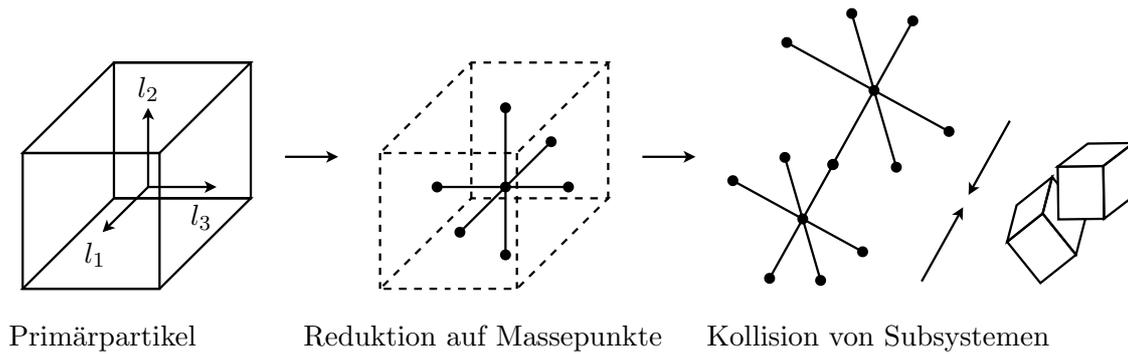
$$\mathbf{X}_{p,subst}^{(i)} = \begin{pmatrix} l_{1,max}^{(i)} & 0 & 0 & l_{1,min}^{(i)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & l_{2,max}^{(i)} & 0 & 0 & l_{2,min}^{(i)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & l_{3,max}^{(i)} & 0 & 0 & l_{3,min}^{(i)} & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

und

$$\mathbf{M}_{p,subst}^{(i)} = \left( \mathbf{M}_{p,subst,1}^{(i)}, \dots, \mathbf{M}_{p,subst,7}^{(i)} \right) \quad (4.21)$$

erfasst werden.

Die Agglomeratbildung erfolgt auf Basis binärer Kollisionen. Dazu werden aus dem kompletten Satz von vorhandenen Simulationspartikeln zwei Partikel per Zufallszahl ausgewählt. Von diesen beiden Partikeln wird zufällig je ein Massenpunkt ausgewählt. Die kollidierenden Partikel



**Abbildung 4.3:** Reduktion der Partikelstruktur zur Simulation von Aggregationsvorgängen am Beispiel eines Primärpartikels nach Briesen (2006). Komplexe Strukturen können durch Wert und Lage von je 7 Massepunkten beschrieben werden.

werden nun so angeordnet, dass die beiden Massenpunkte zusammenfallen und die Koordinatenachsen, auf denen sich die ausgewählten Massenpunkte befinden, parallel zueinander verlaufen. Abbildung 4.3 zeigt die Reduktion eines Partikels und die Kollision der reduzierten Strukturen.

Briesen (2006) zeigt in seinem Modell neben der Aggregation außerdem den Fall des reinen Wachstums der Partikel als Nadel, Würfel oder Platte. Damit wird die Flexibilität der Partikeldarstellung mittels hierarchischer Subsysteme unterstrichen. Die Darstellung geht über perfekt sphärische Partikel hinaus und erlaubt auch Formen, die durch zusätzliche Formfaktoren beschrieben werden können (z. B. Kantenlängen eines Quaders). Ein weiterer Vorteil des Modells ist die mathematische Organisation der Partikel in Matrizen, was sehr recheneffizient ist. Als Nachteil gibt Briesen (2006) an, dass bei steigenden Primärpartikelanzahlen  $N_{pp,i} > 10$  pro Agglomerat Ungenauigkeiten innerhalb der Morphologie auftreten können. So bilden Primärpartikel ein Agglomerat, ohne dass deren eigentliche geometrische Berührung untereinander gegeben ist. Die Primärpartikel werden weiterhin als kompakt und formstabil angenommen. Eine Differenzierung der Primärpartikelstruktur hinsichtlich porösen Einschlüssen im Inneren oder Oberflächenrauigkeiten lässt sich mit dem reduzierten Modell nicht vornehmen. Die Möglichkeit der Implementierung einer zweiten Komponente, wie lokal auf den Partikeln verteilte Binderflüssigkeit, wird nicht dargestellt. Dadurch entfällt ebenso die Anwendungsmöglichkeit jeglicher Kriterien zur selektiven Aggregation, z. B. die Lokalisierung benetzter Flächen oder das weiterführende Stokes-Kriterium. Die Einbindung in das Modell scheint technisch ohne weiteres möglich, würde aber zu Lasten der mathematische Effektivität des reduzierten Strukturmodells gehen.

### 4.2.3 Phasenfunktion

Stepánek u. Ansari (2005) geben eine interessante Möglichkeit der dreidimensionalen Darstellung von Partikeln mit Hilfe einer Phasenfunktion

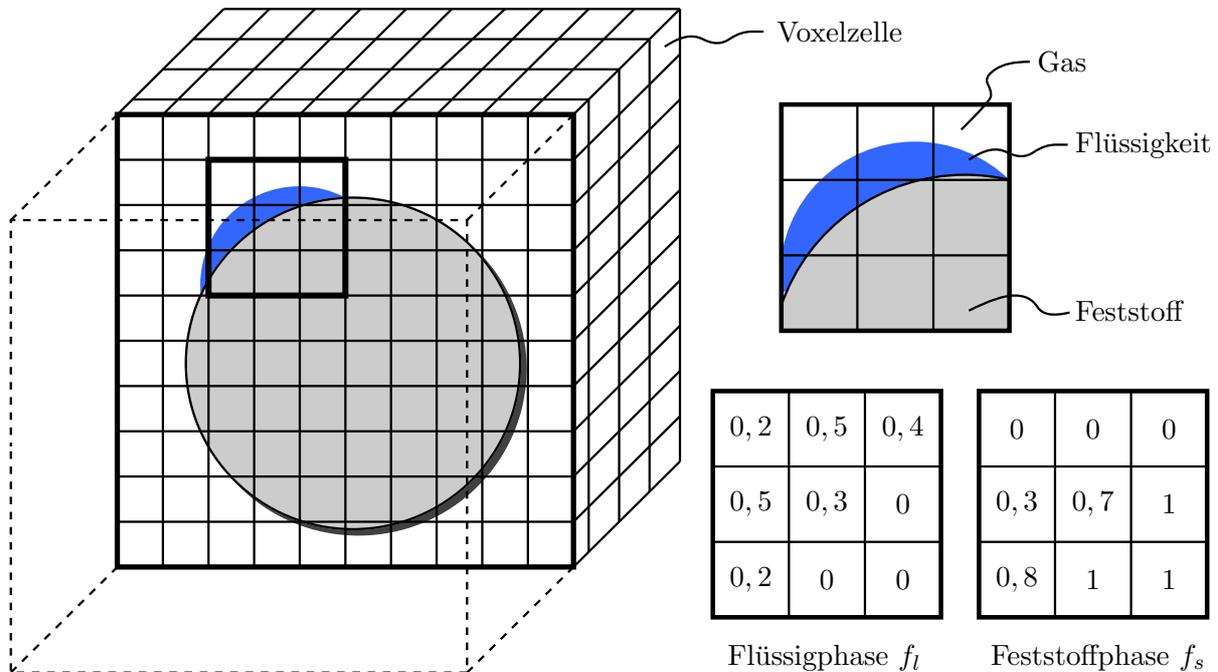
$$f_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \mathbf{x} \in i \\ 0 & \text{wenn } \mathbf{x} \notin i \\ 0 < f_i < 1 & \text{wenn } \mathbf{x} \in \text{Phasengrenze} \end{cases} \quad (4.22)$$

an. Dazu wird das Partikel innerhalb eines dreidimensionalen Rasters  $\mathbf{x}$  dargestellt, das aus einzelnen Voxelzellen (Pixel mit Tiefeninformation) aufgebaut ist, siehe Abbildung 4.4.  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$  umhüllt das Partikel vollständig. Durch Verringerung der Voxelkantenlänge bzw. durch Erhöhung der Zellenanzahl in  $\mathbf{x}$  kann die darin eingefasste Struktur beliebig fein aufgelöst werden. Jede Voxelzelle kann mehrere Phasen  $i = [\text{fest, flüssig, gasförmig}]$  und unterschiedliche

Komponenten dieser Phasen, z. B.  $i = [\text{fest } 1, \text{fest } 2, \dots, \text{fest } N]$ , enthalten. Die Summe aller Volumenanteile pro Voxel ergibt sich zu

$$\sum_i f_i(\mathbf{x}) = 1 \quad . \quad (4.23)$$

Ist innerhalb eines Voxels ausschließlich eine einzige Phase vorhanden, ist  $f_i(\mathbf{x}) = 1$ . Beim vollständigen Fehlen dieser Phase gilt folglich:  $f_i(\mathbf{x}) = 0$ .



**Abbildung 4.4:** Darstellung eines benetzten, sphärischen Partikels in einem dreidimensionalen, kubischen Gitter mittels Phasenfunktion (Stepánek, 2007). Jede Voxelzelle kann anteilig auch mehrere Phasen enthalten.

Die Phasenfunktion eines Partikels kann laut Stepánek (2007) auf drei unterschiedlichen Wegen bestimmt werden. Zum einen kann dies direkt durch Vermessung eines Partikels mittels Röntgenmikrotomographie geschehen. Dabei wird ein Datensatz durch zweidimensionale Röntgenaufnahmen der Probe in unterschiedlichen Winkelstellungen angelegt (Dadkhah u. a., 2012). Alle Einzelaufnahmen ergeben nach mathematischer Rekonstruktion zusammen eine dreidimensionale Struktur, die durch Grauwerte in den Voxelzellen determiniert wird. Unterscheiden sich die Grauwerte der Phasen, kann eine bestimmte Phase nach Binarisierung gegen alle anderen zusätzlich vorhandenen Phasen abgegrenzt werden. Die Intensität der Grauwerte gibt Aufschluss über den Anteil der Phase in einem Voxel. Der zweite Ansatz beruht auf einer Einzelmessung des Partikels z. B. mittels Rasterelektronenmikroskopie. Aus dieser Einzelaufnahme werden Kenngrößen wie die Porosität der betrachteten Fläche ermittelt. Durch stochastische Rekonstruktionsalgorithmen erhalten die zweidimensionalen Pixel auch eine Tiefeninformation und können so zu Voxeln transformiert werden. Eine Übersicht zu dieser Methode geben Kosek u. a. (2005). Die dritte Methode soll an dieser Stelle etwas ausführlicher dargestellt werden. Es handelt sich um eine vollständige Simulation der Mikrostrukturbildung.

Pro Simulationsgitter wird zunächst ein Einzelpartikel erfasst. Dieses wird als „Gauß-Tropfen“ dargestellt (Stepánek u. Rajniak, 2006). Grundlage dafür sind regelmäßige Körper wie Kugeln oder Ellipsoide. Auf deren Hülle wird eine mittels stochastischer Gauß-Korrelation erzeugte Oberfläche gefaltet. Mittlere Kenngrößen dieser Flächen (z. B. Rauigkeit) und Partikel (z. B.

Verhältnis von Länge zu Breite) können durch Bildanalyse-Verfahren ermittelt werden. Zur Berechnung der Phasenfunktion wird die Volume-of-Fluid-Methode angewendet, die die Lokalisierung von sterisch zugänglichen Oberflächen erlaubt. Die Kollision von Partikeln mit anderen Partikeln und Tropfen wird durch einen Algorithmus von Coelho u. a. (1997) beschrieben. Der Kollisionspartner bewegt sich dazu auf einem Vektor

$$\mathbf{v}_{tot} = \mathbf{v}_{attrac} + \mathbf{v}_{rep} \quad (4.24)$$

auf das Gitterzentrum zu (Stepánek u. Ansari, 2005).  $\mathbf{v}_{attrac}$  ist – beginnend im Zentrum des Kollisionspartners – auf das Zentrum des Gitters gerichtet. Seine Länge ist  $\|\mathbf{v}_{attrac}\| = 1$ . Der repulsive Vektor  $\mathbf{v}_{rep}$  ist die Summe aller Kontaktpunkte zwischen Kollisionspartner und Ursprungspartikel und jeweils vom Kontaktpunkt zum Massenzentrum des Kollisionspartners gerichtet. Kontaktpunkte werden über die Phasenfunktion definiert, wobei in dem betreffenden Voxel  $f_i > 0$  für Ursprungspartikel ( $i = 0$ ) und Kollisionspartner ( $i = coll$ ) gilt. Die Länge des repulsiven Vektors

$$\|\mathbf{v}_{rep}\| = \frac{\sum f_0 f_{coll}}{\alpha_{max} \sum f_{coll}} \quad (4.25)$$

ergibt sich aus dem Volumen des entstehenden Aggregates und dem überlappenden Volumen des Kollisionspartners. Damit ist  $0 \leq \|\mathbf{v}_{rep}\| \leq 1$ . Der Faktor  $\alpha_{max}$  gibt den zulässigen überlappenden Anteil des Kollisionspartners an. Stepánek u. Ansari (2005) schlagen Werte von  $\alpha_{max} = 0,20$  bei der Kollision zwischen Tropfen und Partikeln, sowie  $\alpha_{max} = 0,02$  bei interpartikulären Kollisionen vor. Dieses iterative Verfahren zur Positionssuche wird beendet, sobald  $\|\mathbf{v}_{tot}\| = 0$  ist. Dies entspricht einer Minimierung der potentiellen Energie des Kollisionspartners bezüglich des Gitterzentrums. Die so gefundene Position ist stabil. Die Tropfenspreitung auf einem Partikel innerhalb des Gitters ist dabei an keine Bedingungen geknüpft. Die Kollision zwischen zwei Partikeln führt jedoch nur zur Ausbildung einer Binderbrücke wenn mindestens ein Kontaktpunkt neben Ursprungspartikel und Kollisionspartner auch anteilig flüssige Phase  $f_l(\mathbf{x}) > 0$  enthält.

Die Beschreibung der Partikelmorphologie nach Stepánek u. Rajniak (2006) erlaubt die Darstellung einer Struktur beliebiger Komplexität und Komposition. Binderflüssigkeit kann ebenso inhomogen auf dem Partikel verteilt werden. Unregelmäßige Körper müssen allerdings auch entsprechend fein aufgelöst werden, was viele Voxelzellen pro Simulationsgitter und einen damit verbundenen hohen Rechenaufwand erfordert. Diese Darstellung der Morphologie ist an keinen bestimmten Prozess oder Apparatetyp gebunden. Durch die stoffliche Charakterisierung von Partikeln und Tropfen ist die Anwendung des Stokes-Kriteriums möglich, wie in Stepánek u. a. (2009) gezeigt wird. Schalenartiges Wachstum durch Tropfenabscheidung und -trocknung, als auch Aggregation können berücksichtigt werden. Einschränkungen des Modells bestehen hinsichtlich Bruchvorgängen, da – durch die stets zusammenhängende Struktur – Primärpartikel ihre Eigenständigkeit innerhalb des Agglomerat-Kollektivs verlieren. Die durch Bruch hervorgerufene Änderung der Voxelanzahlen pro Simulationsgitter erschwert die rechentechnische Implementierung des Algorithmus.

### 4.3 Dreidimensionale Beschreibung

Die zuvor aufgeführten Modelle erlauben einen mathematisch sehr effizienten Ausdruck der Partikelstruktur. Dabei sind jedoch alle Modelle mit Einschränkungen hinsichtlich der physikalischen Richtigkeit verbunden:

- Innerhalb des Positionskonzeptes ist die Struktur stark abstrahiert, eine Rekonstruktion daher nicht möglich. Entsprechend wird auch die Sterik nicht korrekt wiedergegeben.
- Der hierarchische Aufbau der Morphologie mit Hilfe von Subsystemen bietet sich nur für geringe Primärpartikelanzahlen pro Agglomerat an. „Berührungslose“ Kontaktstellen sind nicht auszuschließen.

- Die Ermittlung der Phasenfunktion mittels Volume-of-Fluid-Methode dient vor allem zur Beschreibung von Wachstumsprozessen. Die Struktur als Ganzes lässt kaum Aussagen zum Bruch von Partikeln zu.

Daran anknüpfend versucht das nun vorgestellte morphologische Modell diese Nachteile zu überwinden. Es basiert auf einer dreidimensionalen Struktur, die die kompletten geometrischen Informationen der Aggregate enthält. Die Modellierung der Partikelstruktur bildet ein zentrales Element dieser Arbeit.

Der Aufbau der Aggregate erfolgt durch die Kollision mit anderen Partikeln und Tropfen. „Kollision“ steht in diesem Zusammenhang immer für ein Binärereignis zwischen zwei Kollisionspartnern. Ein gleichzeitiges Aufeinandertreffen von mehr als zwei Tropfen oder Partikeln wird nicht betrachtet. Die Grundelemente des Aggregates sind perfekt-sphärische, inelastische Primärpartikel. Plastische Verformungen bei Kollisionen oder auch Überlappungen (Versinterung) der Primärpartikel treten nicht auf.

### 4.3.1 Kollision zwischen Partikeln

Zur Füllung des Simulationsvolumens werden zum Zeitpunkt  $t = 0$   $N_{pp,MC,0}$  Primärpartikel erzeugt. Jedes Primärpartikel  $i$  wird in einem ihm eigenen lokalen Koordinatensystem über die Mittelpunktskoordinate

$$\mathbf{X}_{M,i} = \mathbf{X}_{1,i} = \begin{pmatrix} x_{1,i} \\ y_{1,i} \\ z_{1,i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

und seinen Radius  $r_{pp,i}$  beschrieben. Die Primärpartikelgröße kann mono- oder polydispers angelegt werden. Zum Vergleich mit experimentellen Daten wird gebräuchlicherweise eine Normalverteilung der Einzelpartikelmasse angenommen, die durch ihren Mittelwert  $\overline{M}_{pp}$  und ihre Standardabweichung  $\sigma_{M_{pp}}$  charakterisiert werden kann. Beide Größen stimmen mit der Ausgangsverteilung des Experimentes überein. Durch Generierung von  $N_{pp,MC,0}$  normalverteilten Zufallszahlen  $r_n$  ergibt sich die Verteilung

$$\mathbf{M}_{pp} = \overline{M}_{pp} + \sigma_{M_{pp}} \mathbf{r}_n \quad . \quad (4.27)$$

Der Radius des Primärpartikels  $i$  folgt dann mit der Einzelpartikeldichte  $\rho_{pp}$  aus

$$r_{pp,i} = \sqrt[3]{\frac{1}{\pi} \frac{3}{4} \frac{M_{pp,i}}{\rho_{pp}}} \quad . \quad (4.28)$$

### Ermittlung der Kollisionsrichtung

Lautet im Simulationsverlauf das gewählte Ereignis „Kollision“, werden aus der Gesamtverteilung per Zufallszahl zwei Kollisionspartner  $A$  und  $B$  ausgewählt. Die Auswahl erfolgt für jedes Partikel mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Zur Erweiterung des Modells hinsichtlich einer größenabhängigen Kollision können diese Wahrscheinlichkeiten angepasst werden, sodass größere oder kleinere Partikel bei der Auswahl als Kollisionspartner bevorzugt werden. Die Einzelpartikel sind statisch in ihrem jeweiligen Koordinatensystem positioniert. Die Kollisionsrichtung wird jedoch willkürlich gewählt, was einer Rotation der Partikel im Prozess gleichkommt. Dazu werden zwei Winkel

$$\alpha = \cos^{-1}(2r_\alpha - 1) \quad , \quad \text{wobei} \quad \alpha \in [0, \pi] \quad , \quad (4.29)$$

$$\beta = 2\pi r_\beta \quad , \quad \text{wobei} \quad \beta \in [0, 2\pi) \quad , \quad (4.30)$$

mit Hilfe zweier gleichverteilter Zufallszahlen  $r_\alpha \in [0, 1]$  und  $r_\beta \in [0, 1]$  bestimmt. Die Winkel bestimmen eine Position auf dem Radius einer Einheitskugel. Die Kollisionsrichtung  $\mathbf{R}$  kann nun durch

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \alpha \cos \beta \\ \sin \alpha \sin \beta \\ \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

in kartesische Koordinaten übersetzt werden. Sie zeigt vom Ursprung des lokalen Koordinatensystems von  $A$  auf den durch  $\alpha$  und  $\beta$  bestimmten Punkt. Der Ursprung ergibt sich aus dem Mittelpunkt  $\mathbf{X}_{1,A}$  des ersten Primärpartikels des Aggregates  $A$  nach rein geometrischer Betrachtung.  $\mathbf{X}_{1,A}$  verkörpert demnach weder den Massenschwerpunkt, noch den geometrischen Schwerpunkt des Partikels. Durch die Orientierung der Kollisionsrichtung auf den Mittelpunkt des lokalen Koordinatensystems von  $A$  ist eine berührungsfreie Translation selbst bei einzelnen unverzweigten Primärpartikeln ausgeschlossen.

### Zusammenführung der Koordinatensysteme

Kollisionen werden stets als gerade zentrische Stöße ausgeführt. Während der zuerst ausgewählte Kollisionspartner  $A$  in seinem lokalen Koordinatensystem verbleibt, wird  $B$  in dieses Koordinatensystem überführt. Zunächst wird über den Abstand der Primärpartikel zum jeweiligen noch unabhängigen Koordinatenursprung die maximale Ausdehnung beider Partikel berechnet:

$$r_{max,A} = \max \left( \sqrt{x_{j,A}^2 + y_{j,A}^2 + z_{j,A}^2} \right) \quad \text{bzw.} \quad (4.32)$$

$$r_{max,B} = \max \left( \sqrt{x_{j,B}^2 + y_{j,B}^2 + z_{j,B}^2} \right) \quad . \quad (4.33)$$

Nun werden alle geometrischen Koordinaten (Mittelpunkte der Primärpartikel und Tropfen) des Partikels  $B$  in Kollisionsrichtung verschoben und im Koordinatensystem von  $A$  positioniert,

$$\mathbf{X}_{j,B}^* = \lambda \mathbf{R} + \mathbf{X}_{j,B} \quad . \quad (4.34)$$

$\mathbf{X}_{j,B}$  und  $\mathbf{X}_{j,B}^*$  sind hier die geometrischen Koordinaten vor und nach dem Transfer in das Koordinatensystem von  $A$ . Abbildung 4.5 zeigt beispielhaft sowohl  $A$  als auch  $B$  in zweidimensionaler Darstellung nach Zusammenführung der Koordinatensysteme. Der Verschiebungsparameter

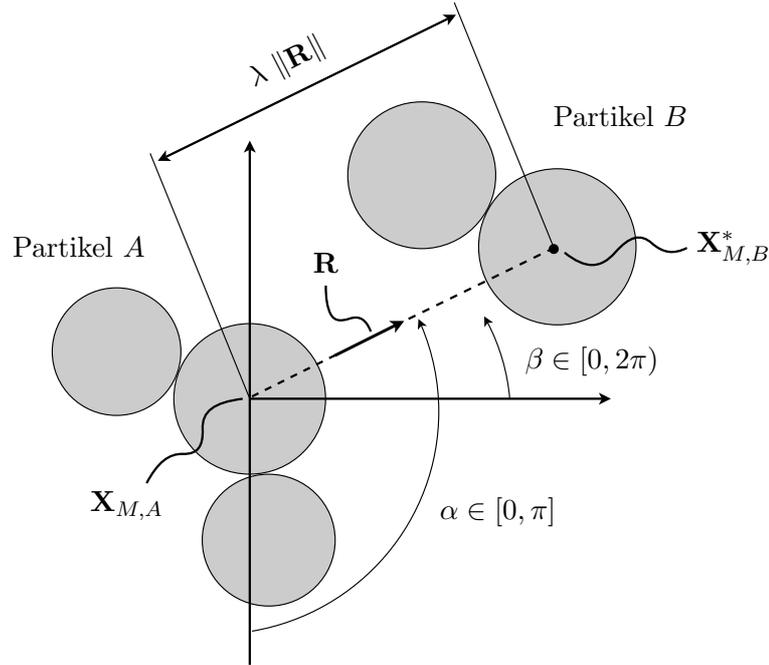
$$\lambda = 2 (r_{max,A} + r_{max,B} + 2\bar{r}_{pp}) \quad (4.35)$$

wird so gewählt, dass zunächst keine Berührung von  $A$  und  $B$  stattfinden kann.  $\bar{r}_{pp}$  ist der mittlere Primärpartikelradius nach Initialisierung des Simulationsvolumens. Zwischen beiden Partikeln muss nun der Kontaktpunkt ermittelt werden, wobei die geometrische Lage der Primärpartikel untereinander unverändert und als Information während der gesamten Simulation erhalten bleibt. Dadurch können morphologische Betrachtungen angestellt werden. Eine Konsolidierung der Einzelpartikel im Agglomerat wird hier nicht betrachtet. Neben Bruch erscheint eine solche Rekonstitution als zweite Möglichkeit zur Verdichtung der Partikel im Prozess zwar möglich, die zugrunde liegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten aber momentan kaum erfassbar. Neue Kontaktpunkte zwischen Primärpartikeln werden daher ausschließlich durch Kollisionen gebildet bzw. durch Bruch gelöst.

### Ermittlung der Kontaktpartner

Die Bestimmung der Kontaktpartner kann auf die analytische Geometrie der Schnittpunktbeziehung zwischen Kugel und Gerade im Raum zurückgeführt werden. Dazu wird die Kollisionsrichtung  $\mathbf{R}$  parallel in alle Mittelpunkte der Primärpartikel  $j$  von  $B$  verschoben:

$$\mathbf{R}_j = \lambda \mathbf{R} + \mathbf{X}_{j,B} \quad . \quad (4.36)$$



**Abbildung 4.5:** Kollisionspartner  $A$  und  $B$  in zweidimensionaler Darstellung. Der Horizontalwinkel  $\beta$ , der mit  $\alpha$  (vertikal) die Kollisionsrichtung  $\mathbf{R}$  bildet, ist nur angedeutet.  $A$  verbleibt in seinem lokalen Koordinatensysteme, in das  $B$  überführt wird.

Um die Abstände zu den Primärpartikeln  $k$  von  $A$  zu überprüfen, wird um diese Partikel jeweils eine Hüllkugel konstruiert. Diese hat den Radius  $r_{k,j,hull} = r_{j,B} + r_{k,A}$ . Die Berechnung der Schnittpunkte von  $\mathbf{R}_j$  mit der Hüllkugel wird als Lösung der quadratischen Gleichung

$$(\mathbf{R}_j - \mathbf{X}_{k,A})^2 = (r_{j,B} + r_{k,A})^2 \quad (4.37)$$

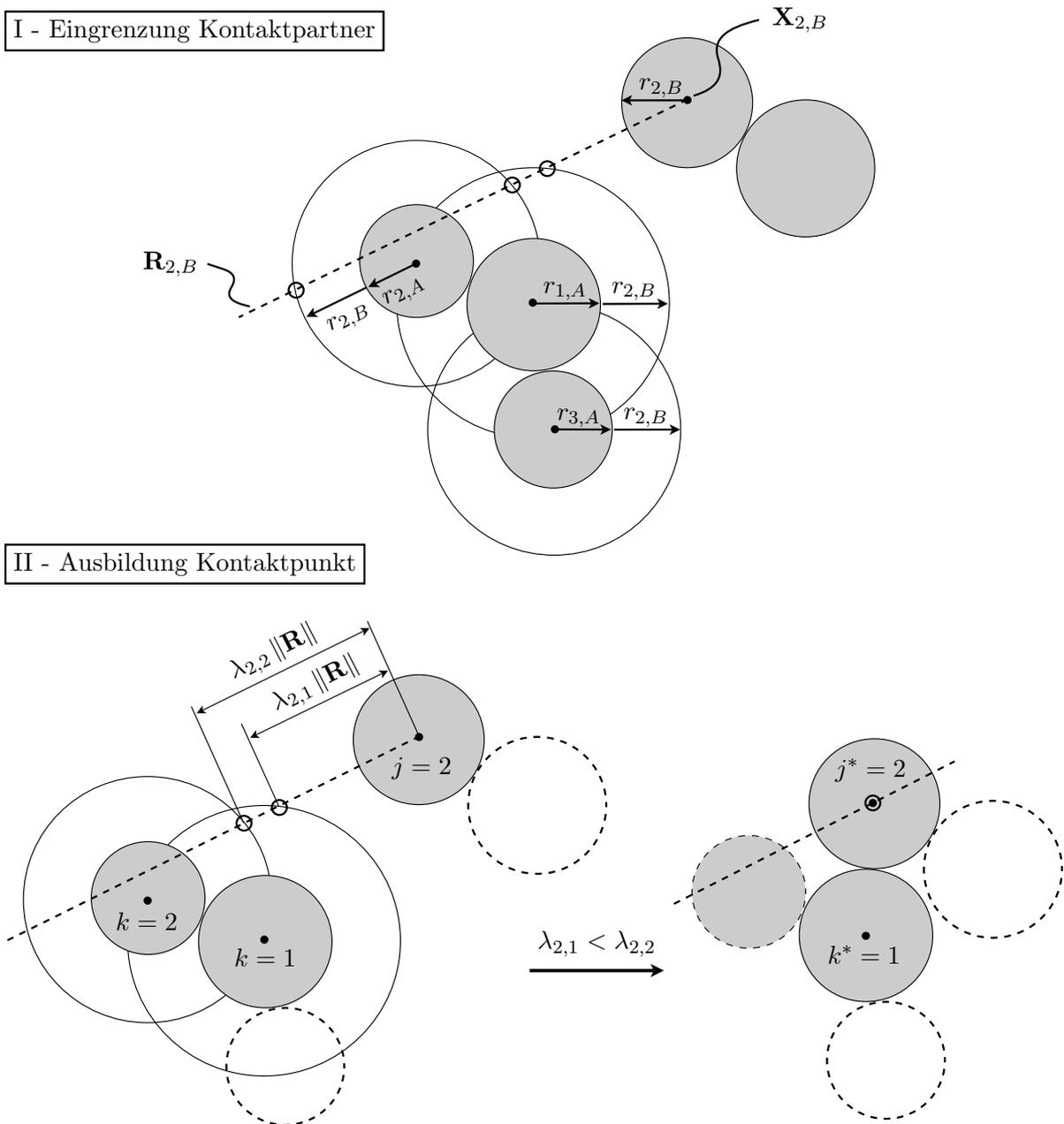
ausgeführt. Ergänzungen zur mathematischen Abhandlung finden sich in Anhang A.2. Hat die quadratische Gleichung zwei Lösungen, schneidet  $\mathbf{R}_j$  die Hüllkugel von  $k$ . Zunächst kann damit die Zahl aller Primärpartikel-Paarungen  $j$  und  $k$  eingegrenzt werden, zwischen denen innerhalb der speziellen geometrischen Konfiguration von  $A$  und  $B$  überhaupt die Ausbildung eines Kontaktpunktes möglich ist. Dies trifft bei komplexeren Agglomeraten zumeist auf mehrere Paarungen von  $j$  und  $k$  zu.

Im zweiten Schritt müssen nun die beiden äußeren Primärpartikel von  $A$  und  $B$  in Kollisionsrichtung gefunden werden. Der Minimalwert

$$\lambda_{min} = \min \{ \lambda_{j,k,1}, \lambda_{j,k,2} \} \quad (4.38)$$

aller Lösungen bestimmt den geringsten Abstand zwischen den Primärpartikeln  $j^*$  und  $k^*$  der kollidierenden Aggregate. Zwischen  $j^*$  und  $k^*$  kann dann ein physikalisch begründeter Kontaktpunkt in der zuvor bestimmten Kollisionsrichtung ausgebildet werden. Der Ablauf zur geometrischen Ermittlung des Kontaktpunktes wird in Abbildung 4.6 vereinfacht zweidimensional dargestellt. Neben den Primärpartikeln werden auch alle Tropfen des Partikels  $B$  um  $\lambda_{min}$  in Kollisionsrichtung verschoben.

Durch diese Art der geometrischen Betrachtung wird eine Überlappung der als formstabil angenommenen Partikelvolumina ausgeschlossen. Die Berührung der Partikel entspricht einem Punktkontakt. Versinterung (Abplattung der Kontaktfläche) oder Formschluss (mehrere Auflagepunkte zwischen zwei Primärpartikeln) entfallen damit als mögliche Bindungsmechanismen. Da die Primärpartikel einzig über deren Mittelpunktskoordinate und Radius beschrieben werden, ist eine Erweiterung zu unregelmäßig geformten Objekten nicht trivial möglich. Weiterhin



**Abbildung 4.6:** Nach Eingrenzung der möglichen Kontaktpartner wird der Verschiebungsparameter  $\lambda$  für alle möglichen Paarungen  $j$  und  $k$  verglichen. So kann der geringste Abstand zwischen den in Kollisionsrichtung äußeren Primärpartikeln  $j^*$  und  $k^*$  ermittelt werden. Diese Primärpartikel bilden den Kontaktpunkt von  $A$  und  $B$  aus.

ist der Algorithmus sehr rechenintensiv, da zunächst die Gleichung 4.37 für jedes Primärpartikel  $j$  in Kombination mit jedem Primärpartikel  $k$  gelöst werden muss.

### Überprüfung des Kontaktpunktes

Die bisher dargestellte Berechnungsabfolge dient dazu, den Kontaktpunkt beider Partikel zu ermitteln. Wie bereits einführend in diesem Kapitel erwähnt, kann eine physikalisch begründete Aggregation nur an mit Binderflüssigkeit benetzten Partikeloberflächen stattfinden. Die sterische Zugänglichkeit der Oberfläche wird durch den vorgestellten Algorithmus berücksichtigt.

Nun muss noch ermittelt werden, ob sich Binderflüssigkeit an dem ausgebildeten Kontaktpunkt zwischen  $j^*$  und  $k^*$  befindet.

Zunächst wird die benetzte, kreisförmige Grundfläche (Grundradius  $a_{drop}$ ) des Tropfens

$$A_{drop} = \pi a_{drop}^2 \quad (4.39)$$

durch Gleichsetzen mit

$$A_{pp,wet} = 2 \pi x_h r_{pp} \quad (4.40)$$

auf die Primärpartikeloberfläche projiziert. So kann die Krümmung der Partikeloberfläche einbezogen und die Anteile an benetzter und unbenetzter Oberfläche des Partikels korrekt wiedergegeben werden. Die benetzte Fläche kann als Deckfläche einer Kugelkappe mit der Höhe

$$x_h = \frac{a_{drop}^2}{2 r_{pp}} \quad (4.41)$$

ausgedrückt werden, siehe Abbildung 4.7. Ziel ist jedoch die Ermittlung der Distanz zwischen dem Tropfenmittelpunkt und dem Rand der benetzten Kreisfläche,

$$r_{drop,surf} = \sqrt{x_h^2 + x_s^2} \quad , \quad (4.42)$$

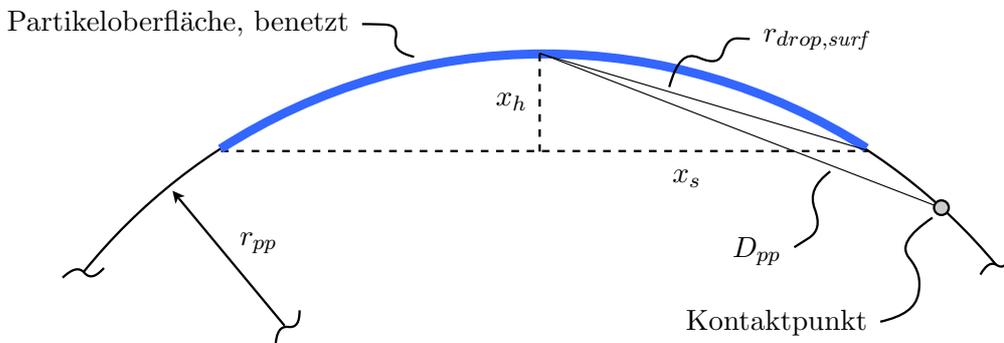
mit

$$x_s = \sqrt{r_{pp}^2 - (r_{pp} - x_h)^2} \quad . \quad (4.43)$$

Ist der Abstand  $D_{pp}$  zwischen dem Mittelpunkt eines abgeschiedenen Tropfens und dem Kontaktpunkt der Primärpartikel  $j^*$  und  $k^*$  kleiner als  $r_{drop,surf}$ ,

$$D_{pp} \leq r_{drop,surf} \quad , \quad (4.44)$$

liegt der Kontaktpunkt innerhalb des benetzten Bereiches auf  $j^*$  oder  $k^*$ . Folglich müssen alle Tropfen sowohl auf  $j^*$  als auch auf  $k^*$  bezüglich ihrer Nähe zum Kontaktpunkt überprüft werden. Wird eine Benetzung im Kontaktbereich identifiziert, bricht die Prozedur ab.

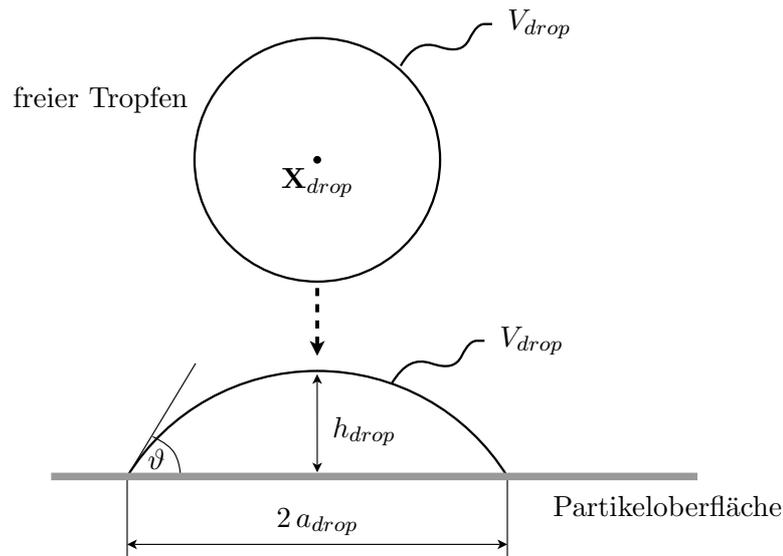


**Abbildung 4.7:** Überprüfung der Lage des Kontaktpunktes zweier Primärpartikel. Im dargestellten Fall ist  $D_{pp} > r_{drop,surf}$ , d.h. der Kontaktpunkt befindet sich außerhalb des benetzten Bereiches („trockene“ Kollision). Es kann keine Binderbrücke gebildet werden.

Erfolgt die Kollision in einem benetzten Bereich, soll zusätzlich das in Teilkapitel 4.1 vorgestellte Stokes-Kriterium angewendet werden, um die Dissipation der Kollisionsenergie durch den Binderfilm zu prüfen. Ist Ungleichung 4.9 erfüllt, wird eine Binderbrücke zwischen den Partikeln  $A$  und  $B$  ausgebildet. Zum Erhalt der statistischen Aussagekraft wird ein Partikel der Gesamtverteilung in die Vakanz von  $B$  kopiert, siehe Teilkapitel 3.2. Ist  $D_{pp} > r_{drop,surf}$ , liegt der Kontaktpunkt in einem unbenetzten Bereich der Partikeloberfläche. Es findet keine Aggregation statt.  $B$  bleibt demzufolge eigenständig und wird in dessen lokales Koordinatensystem zurücktransformiert. Mögliche Folge einer „trockenen“ Kollision ist der Bruch von Binderbrücken zur Dissipation der Kollisionsenergie.

### 4.3.2 Kollision zwischen Partikel und Tropfen

Abgeschiedene Tropfen werden als Kugelkappe auf dem Partikel dargestellt, es wird von einem Kontaktwinkel  $\vartheta > 0^\circ$  ausgegangen. Die Tropfen nehmen augenblicklich diese geometrische Form an, welche sich als Gleichgewicht zur Minimierung der Oberflächenenergie einstellt. Die Dynamik der Spreitung wird nicht berücksichtigt. Weiterhin sind die Tropfen klein gegenüber den Primärpartikeln. Die Krümmung der Partikeloberfläche unterhalb des Tropfens wird daher vernachlässigt. Ein auf einem Partikel platzierter Tropfen lässt sich nach Erbil u. Meric (1997) durch dessen Höhe  $h_{drop}$ , den Grundradius  $a_{drop}$  und den Kontaktwinkel  $\vartheta$  zwischen Flüssigkeit und Trägerfeststoff beschreiben, siehe Abbildung 4.8.



**Abbildung 4.8:** Beschreibung der Geometrie eines gespreiteten Tropfens mittels Tropfenhöhe  $h_{drop}$ , Grundradius  $a_{drop}$  und Kontaktwinkel  $\vartheta$  (Terrazas-Velarde, 2010). Die Spreitung selbst verläuft instantan. Deren Dynamik wird nicht berücksichtigt.

Grundlage der vorliegenden Arbeit zur Geometrie von gespreiteten Tropfen bildet ein 2-Parameter-Modell. Dabei wird der Kontaktwinkel, der für bestimmte Binderflüssigkeit-Feststoff-Paarungen experimentell ermittelt werden kann (Terrazas-Velarde, 2010), als gegeben angenommen. Das Tropfenvolumen  $V_{drop}$  unmittelbar nach der Spreitung ist identisch mit dem Volumen des sphärischen Tropfens vor der Spreitung. Daraus können Grundradius und Tropfenhöhe bestimmt werden. Tabelle 4.3 gibt einen Überblick über die Umrechnungen der einzelnen Parameter ineinander.

Das 2-Parameter-Modell stellt eine Vereinfachung der Tropfengeometrie dar, welche sich eher als Semi-Ellipse ausbildet. Die Vergleichbarkeit mit experimentellen Daten ist nur bedingt gegeben (Meric u. Erbil, 1998), wenn von einer unabhängigen Messung aller drei Parameter ausgegangen wird. In Tabelle 4.3 sind alle geometrischen Größen über

$$h_{drop} = a_{drop} \tan\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \quad (4.45)$$

verknüpft und daher nicht unabhängig voneinander. Die Berechnung des Volumens oder der Oberfläche aus Messwerten ist modellabhängig. Die Tropfenhöhe  $h_{drop}$  fließt in die Berechnung der kritischen *Stokes*-Zahl ein, siehe Gleichung 4.7. Diese entscheidet über die Ausbildung einer Binderbrücke an einem benetzten Kontaktpunkt.

Der Kollisionsalgorithmus zwischen Tropfen und Partikeln ist vergleichbar mit interpartikulären Kollisionen. Der Tropfen entspräche hier einem Primärpartikel mit dem Durchmesser

**Tabelle 4.3:** Zwei-Parameter-Modell zur Berechnung des Volumens und der Oberfläche gespreiteter Tropfen nach Meric u. Erbil (1998) in Abhängigkeit der gegebenen Größen. Der Kontaktwinkel  $\vartheta$  wird in jedem Fall als aus Messungen gegeben angenommen.

Parameter	$\vartheta, a_{drop}$	$\vartheta, h_{drop}$
$V_{drop} [m^3]$	$\frac{\pi a_{drop}^3 (2 - 3 \cos \vartheta + \cos^3 \vartheta)}{3 \sin^3 \vartheta}$	$\pi h_{drop}^3 \left( \frac{1}{1 - \cos \vartheta} - \frac{1}{3} \right)$
$A_{drop} [m^2]$	$\frac{2\pi a_{drop}^2}{1 + \cos \vartheta}$	$\frac{2\pi h_{drop}^2}{1 - \cos \vartheta}$
$a_{drop} [m]$	gegeben	$h_{drop} \left( \frac{\sin \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \right)$
$h_{drop} [m]$	$a_{drop} \left( \frac{1 - \cos \vartheta}{\sin \vartheta} \right)$	gegeben

$d_{drop}$ . Zunächst wird die Kollisionsrichtung  $\mathbf{R}$  nach Gleichung 4.31 bestimmt. Der Tropfenmittelpunkt bewegt sich auf  $\mathbf{R}$  in Richtung Ursprung des Partikels  $A$ . Dieses wurde per gleichverteilter Zufallszahl aus der Gesamtverteilung ausgewählt. Zur Ermittlung des in Kollisionsrichtung äußersten Primärpartikels, auf dem sich der Tropfen abscheiden wird, muss Gleichung 4.37 modifiziert werden:

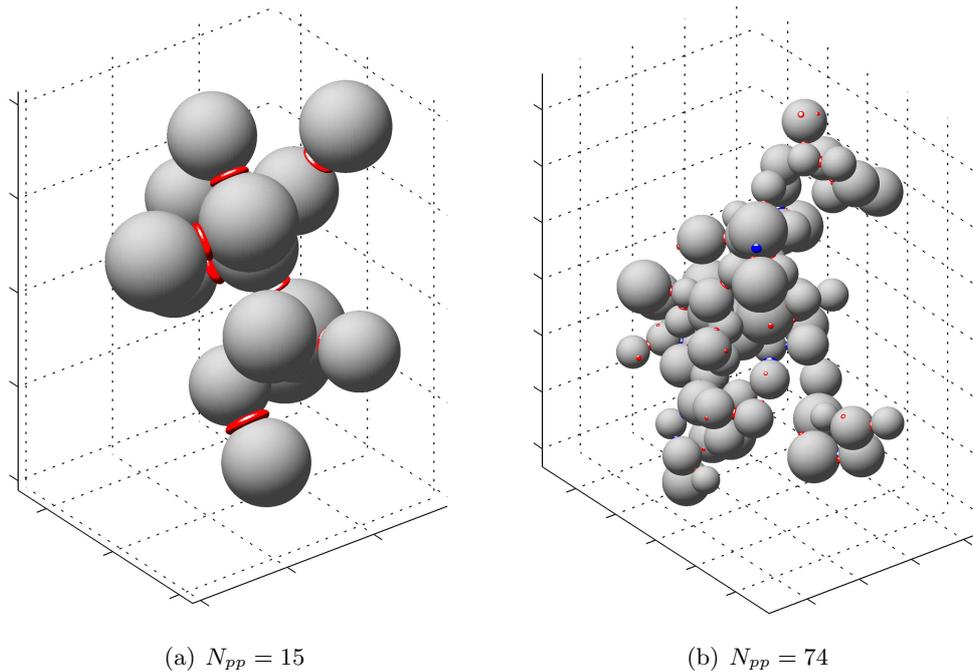
$$(\mathbf{R}_{drop} - \mathbf{X}_{k,A})^2 = r_{k,A}^2 \quad . \quad (4.46)$$

Der Tropfenmittelpunkt wird direkt auf dem Partikel platziert, daher wird der rechte Teil der Gleichung auf den Primärpartikelradius  $r_{k,A}$  reduziert. Das geometrische Problem beschreibt wiederum den Schnitt zwischen Gerade und Kugel im Raum. Der Schnittpunkt bildet sich direkt zwischen Tropfen und Primärpartikel  $k$  aus, die Betrachtung einer Hüllkugel entfällt für diesen Fall. Der Tropfenmittelpunkt auf dem Partikel wird durch Lösen der quadratischen Gleichung und Minimierung aller Verschiebeparameter  $\lambda_k$  entsprechend Gleichung 4.38 gefunden, siehe auch Anhang A.2.

### 4.3.3 Einordnung des 3D-Modells

Die dreidimensionale Beschreibung der Partikelstruktur bietet gegenüber den zuvor vorgestellten Modellen deutliche Vorteile hinsichtlich der Auswertbarkeit der Morphologie. Die innere Struktur der Agglomerate wird während der Simulation erhalten, Kontaktpunkte werden nach streng physikalischen Gesetzmäßigkeiten (unverformbare Partikel) ausgebildet. Die Benetzung der Partikel kann genau lokalisiert werden, sodass das *Stokes*-Kriterium, Teilkapitel 4.1, angewendet werden kann. Thermodynamische Effekte wie Tropfentrocknung oder Einsaugung werden berücksichtigt. Dadurch ergibt sich die Struktur eines Einzelpartikels direkt aus der Prozesshistorie. Pro abgechiedenem Tropfen ist – sofern keine sterische Hinderung durch umgebende Partikel eintritt – die Ausbildung einer Brücke zu einem kollidierenden Partikel möglich. Die Oberflächenbenetzung erfolgt ohne Vorgabe eines Rasters, sodass eine Überlappung von Tropfen realisiert werden kann. Weiterhin können polydisperse Tropfen berücksichtigt werden. Das Modell ist daher in der Lage auch schalenartiges Wachstum durch den Feststoffgehalt der Binderflüssigkeit zu simulieren. Dies muss allerdings in der Berechnung der Partikelgröße berücksichtigt werden. Die chaotische Bewegung und Kollision der Partikel wird durch eine zufällige Kollisionsrichtung simuliert, die einen zentrischen Zusammenprall der Partikel einleitet. Abbildung 4.9 zeigt exemplarisch zwei Modellpartikel, die aus der dreidimensionalen Beschreibung erhalten werden.

Leba u. a. (2010) stellen einen Cluster-Cluster-Aggregationsalgorithmus zur theoretischen Validierung der Sehnenlängenmessung von Gashydraten vor. Diese Art der Strukturmodellierung



**Abbildung 4.9:** Beispielhafte Darstellung zweier Partikel mit unterschiedlichen Primärpartikelanzahlen  $N_{pp}$  in deren lokalem Koordinatensystem. Die Binderbrücken sind nach Kollisionstreffern auf benetzter Partikeloberfläche entstanden.

von Aggregatkollisionen ist eng angelehnt an die hier vorgestellte dreidimensionale Beschreibung. Durch die Wertevorgabe für bestimmte Strukturdeskriptoren des Partikels, z. B. deren fraktale Dimension, werden die Agglomerate jedoch bei Leba u. a. (2010) unter nicht physikalisch motivierten Gesichtspunkten aufgebaut. Eine Tropfenzugabe oder Abfrage der Benetzung am Kontaktpunkt erfolgt nicht, lediglich die Überlappung von Primärpartikeln wird durch den Algorithmus verhindert. Zwei Aggregate werden über ein freies Primärpartikel miteinander verbunden, dessen Mittelpunkt zum neuen Zentrum  $\mathbf{X}_M$  des entstandenen Partikels wird. Das „Verbindungspartikel“ dient als stochastische Komponente des Algorithmus und wird zufällig platziert – ähnlich der Kollisionsrichtung  $\mathbf{R}$  in Abschnitt 4.3.1. Weiterhin ist der Algorithmus auf monodisperse Primärpartikel beschränkt. Ein Wechsel des Zentralpartikels führt zu hohen Porositäten und dendritischen Strukturen, die nicht mit in Sprühagglomerationsprozessen erzeugten Partikeln zu vergleichen sind. Im dreidimensionalen Strukturmodell dieser Arbeit bleibt der lokale Mittelpunkt eines Aggregates daher unverändert.

#### 4.3.4 Berechnung von Strukturgrößen

Aus dem hohen Informationsgehalt der Partikelstruktur ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten zur Charakterisierung der Partikel. Diese dienen vor allem dem Vergleich von theoretisch (Simulation) und real (Experiment) erzeugten Einzelpartikeln. Zur Darstellung und Auswertung der im Folgenden diskutierten Strukturgrößen wurde mit Hilfe der dreidimensionalen Beschreibung eine Partikelpopulation erzeugt. Hierbei lag das Augenmerk einzig auf der Veranschaulichung von morphologischen Kenngrößen dieser Partikel. Das zugrundeliegende Prozessmodell nach Kapitel 5 wurde dazu stark reduziert, sodass kein Anspruch mehr auf die vollständige, physikalisch begründete Beschreibung des Prozesses besteht. Folglich wird an dieser Stelle auch kein Zusammenhang zwischen Strukturgrößen und Prozessparametern hergestellt. Dieser wird in Teilkapitel 6.3 behandelt. Tabelle 4.4 fasst die wichtigsten Ausgangsgrößen der Simulation zur Erzeugung der Einzelpartikel zusammen. Die Wahl der dargestellten Parameter erfolgte mit

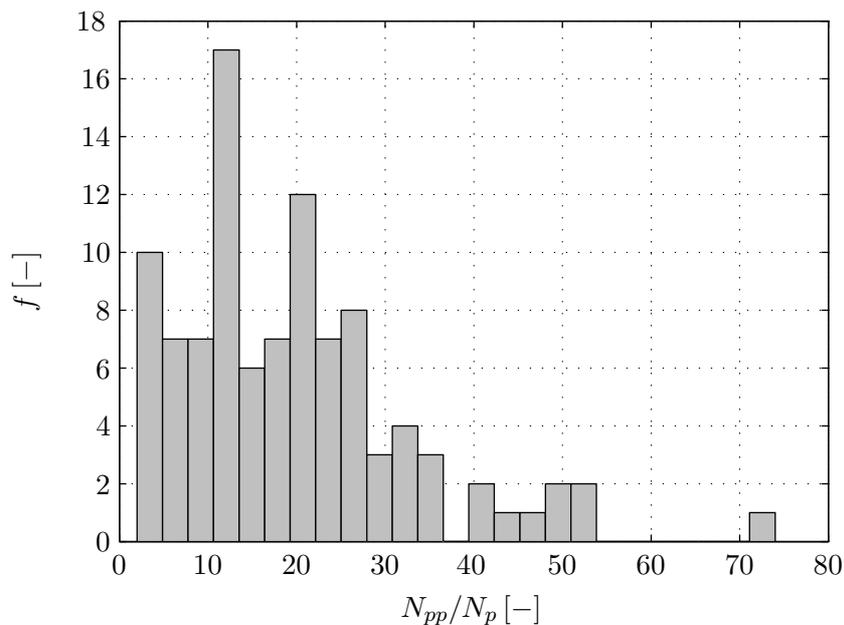
dem Ziel, eine möglichst breite Verteilung über einen weiten Bereich der Primärpartikelanzahl pro Agglomerat zu erzeugen. Dies wird erreicht durch

- den Ansatz einer hohen Kollisionsfrequenz,
- die Nichtberücksichtigung von Trocknung und Einsaugung des Binders,
- sowie das Außerachtlassen von Bruchvorgängen.

Die Anzahl der Simulationspartikel wurde reduziert, um den rechnerischen Aufwand der Auswertung einzugrenzen. Deren Primärpartikelanzahl pro Agglomerat nach dem Durchlauf der Simulation ist in Abbildung 4.10 als Frequenz illustriert. Die Agglomeratgröße liegt hier im Bereich  $N_{pp}/N_p = 2 \dots 74$ . Sämtliche Berechnungen und Darstellungen in diesem Abschnitt 4.3.4 beziehen sich von nun an auf die Partikelpopulation aus Abbildung 4.10.

**Tabelle 4.4:** Konfiguration der Simulation zur Erzeugung einer willkürlichen Partikelpopulation mittels dreidimensionaler Beschreibung. Diese Simulationspartikel werden beispielhaft zur Auswertung und Darstellung morphologischer Kenngrößen genutzt.

Parameter	Wert	Verweis
Prozessgrößen	wie Experiment 081105E	Tabelle 6.2
Anzahl Simulationspartikel	$N_{p,MC} = 100$	Tabelle 6.6
Vorfaktor Kollisionsfrequenz	$F_{coll} = 1$	Gleichung 5.33
Simulationszeit	$t_{process} = 400 \text{ s}$	Abschnitt 6.2.4
Mikroprozessmodell	Tropfenzugabe und Kollision	Kapitel 5
Stokes-Kriterium	deaktiviert	Teilkapitel 4.1



**Abbildung 4.10:** Frequenz  $f$  der zur Diskussion morphologischer Deskriptoren verwendeten Partikelpopulation in Abhängigkeit der Primärpartikelanzahl pro Agglomerat (25 Klassen). Der Datensatz wurde mit dem reduzierten Prozessmodell nach Tabelle 4.4 erzeugt.

### Koordinationszahl

Trivial ermittelt werden kann die Koordinationszahl des Primärpartikels  $k$  in Aggregat  $A$  durch Summation der unmittelbaren Kontaktstellen mit den anderen Konstituenten des Aggregates:

$$K_k = \sum_{i=1}^{N_{pp,A}} K_{k,i} \quad \text{mit} \quad i \neq k \quad . \quad (4.47)$$

Entspricht der Abstand  $D_{k,i}$  zwischen den Mittelpunkten von  $k$  und  $i$  der Summe der Radien der beiden Primärpartikel, sind diese jeweils nächste Nachbarn. Damit ist

$$K_{k,i} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } D_{k,i} = r_{pp,k} + r_{pp,i} \\ 0 & \text{wenn } D_{k,i} > r_{pp,k} + r_{pp,i} \end{cases} \quad . \quad (4.48)$$

Die Koordinationszahl bzw. die Anzahl der Kontaktpunkte eines Primärpartikels ist ein Maß für die mechanische Festigkeit des Agglomerates. Je mehr Kontaktstellen ausgebildet sind, desto größer ist die interpartikuläre Haftkraft zwischen den Primärpartikeln. Weiterhin wird die thermische Leitfähigkeit der Partikel durch deren Koordinationszahl beeinflusst (Brasil u. a., 2001). Wie die Koordinationszahl ist auch die Primärpartikelanzahl pro Agglomerat ein sehr universelles Maß zur Charakterisierung eines Partikels. Diese ergibt sich durch einfaches Zählen der integrierten Konstituenten. Zur Validierung müssen Messungen jedoch ebenfalls auf Einzelpartikel bezogen werden, was kaum einen ausreichenden Umfang der Stichprobengröße zulässt.

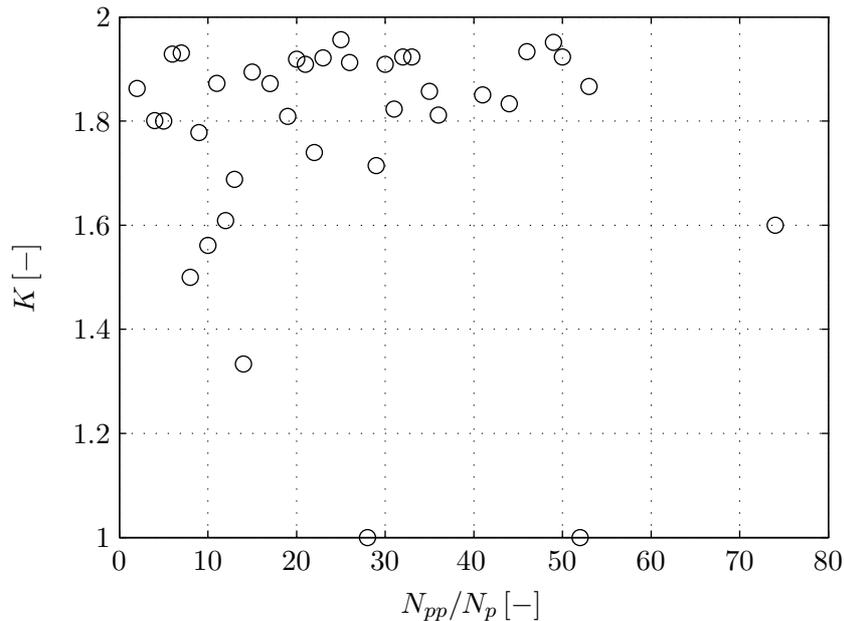
Die in der Literatur verfügbaren Daten, die auf experimentellen Resultaten beruhen und die räumliche Anordnung der Partikel berücksichtigen, sind limitiert. Brasil u. a. (2001) zeigen zumindest für simulierte Agglomeratstrukturen die Unabhängigkeit zwischen Koordinationszahl und Agglomeratgröße. Es wurde eine mittlere Koordinationszahl von  $K = 2$  für Cluster-Cluster-Aggregationen ermittelt, die weit unter dem Maximalwert  $K_{max} = 12$  für monodisperse Kugeln liegt, siehe auch Abschnitt 4.2.1. Abbildung 4.11 zeigt Koordinationszahlen für die in Abbildung 4.10 dargestellte Verteilung von Simulationspartikeln. Die gemittelten Werte liegen im Bereich  $K = 1,8 \dots 2$ , was auf eine Kettenstruktur der Primärpartikel schließen lässt. Weiterhin lässt sich kein Zusammenhang zwischen der Partikelgröße – in diesem Fall: Der Primärpartikelanzahl pro Agglomerat – und der Koordinationszahl erkennen. Höhere Koordinationen mit Werten bis zu  $K = 6$  ergeben sich durch Versinterung und Restrukturierungseffekte.

### Fraktale Dimension

Die fraktale Dimension  $D_f$  ist eine statistische Größe und bewertet die Raumauffüllung eines fraktalen Objektes (Mandelbrot, 1983; Jullien u. Botet, 1987). Deren Wert lässt sich physikalisch interpretieren: Der Minimalwert  $D_{f,min} = 1$  repräsentiert eine gerade Strecke im Raum.  $D_{f,max} = 3$  steht für alle regelmäßigen dreidimensionalen Objekte, bspw. einen Würfel oder eine Kugel, mit maximaler Kompaktheit (Artelt u. a., 2003). Für Aggregate bestehend aus kugelförmigen Konstituenten geben Tandon u. Rosner (1999) Werte von  $D_f = 1,7 \dots 3$  an. Sie definieren die fraktale Dimension als

$$D_f = \frac{d(\ln N_{pp})}{d(\ln r_p)} \quad . \quad (4.49)$$

$r_p$  ist hier der Partikelradius, gemessen vom Massenmittelpunkt des Partikels.  $D_f$  ist damit einheitenbehaftet, was wenig intuitiv erscheint. Ein kompaktes Primärpartikel bildet dadurch den Grenzfall  $D_f = 3$  nicht notwendigerweise ab. Zur Vereinfachung wird  $D_f$  im Prozessverlauf zumeist als konstant angenommen. Richtigerweise ändert sich die Kompaktheit eines Aggregates jedoch mit zunehmender Integration von Primärpartikeln und in Abhängigkeit von den im Prozess wirkenden Einflüssen wie Konsolidierung (Kollision mit Bruch) oder Verdichtung (Kollision ohne Bruch).



**Abbildung 4.11:** Koordinationszahlen der in Abbildung 4.10 dargestellten Verteilung als Funktion der Primärpartikelanzahl pro Agglomerat.  $K$  ergibt sich durch Mittelung der Koordinationszahlen aller Primärpartikel in einem Agglomerat mit der jeweils betrachteten Primärpartikelanzahl.

### Partikeldurchmesser

Der Partikeldurchmesser ist die gebräuchlichste Größe zur experimentellen Charakterisierung eines Haufwerks. Er kann z. B. durch optische Messmethoden bestimmt werden. Dazu zählen die einfache Bildanalyse der Abschattung eines Partikels mittels Gegenlichtquelle (CAMSIZER, Retsch GmbH), die faseroptische Messung durch Abschattung von Lichtwellenleitern (PARSUM-Sonde, Parsum GmbH) oder die Detektion der Beugung von Laserstrahlen an Partikeln (MASTERSIZER 2000, Malvern Instruments Ltd). Als ein klassisches mechanisches Messverfahren ist die Siebanalyse zu nennen. Bei unregelmäßig geformten Partikeln wird eine Sehnenlänge vermessen. Diese entspricht jedoch nicht der Korngröße und muss transformiert werden, um Aussagen über die eigentliche Partikelgröße zu ermöglichen (Fischer u. a., 2011). Generell besteht hier die Schwierigkeit, ein dreidimensionales Objekt mit nur einem skalaren Parameter allumfassend zu beschreiben. Daher sind vorab zu treffende Annahmen über die Partikelform notwendig. Vereinfachend wird oft eine sphärische Gestalt zugrunde gelegt. Neben der genauen Definition der Größe bzw. des Durchmessers eines Einzelpartikels ist auch die Wahl der Verteilungsart zur Darstellung nicht rein intuitiv möglich. Sommer (2000) greift dieses Problem auf und erläutert die Anwendung von Dichteverteilung  $q$  und Summenverteilung  $Q$  zur Beschreibung der Partikelgröße, siehe auch Teilkapitel 2.1 der vorliegenden Arbeit.

Zum makroskopischen Vergleich zwischen Simulation und experimentell gewonnenen Daten wird in Teilkapitel 6.2 dieser Arbeit die Verringerung der Partikelanzahl  $N_p/N_{p,0}$  im Agglomerationsprozess herangezogen. Während die Partikelanzahl aus der Simulation des Realsystems über Gleichung 6.14 zu allen Zeitpunkten direkt ermittelt werden kann, liegt als Messinformation der Experimente zunächst nur die kumulative Anzahlverteilung  $Q_0 = f(d_p)$  als Funktion des Partikeldurchmessers vor. Diese wurde mit Hilfe des Messsystems CAMSIZER der Firma Retsch GmbH gewonnen, siehe auch Abschnitt 6.2.2. Die Messung beruht auf der Analyse von zu diskreten Prozesszeitpunkten aus der Wirbelschicht entnommenen Partikelproben. Folglich lässt sich die Entwicklung von  $Q_0$  nicht kontinuierlich, sondern nur zu den ausgewählten Zeitpunkten darstellen. Bei der Messung wird eine Gegenlichtprojektion des Partikels ausgewertet, siehe Ab-

bildung 4.12. Unter der hier verwendeten Messaufgabe wird  $d_p$  als der Durchmesser  $x_{area}$  eines flächengleichen Kreises ausgegeben. Die Flächengleichheit bezieht sich dabei auf die Projektion des aktuell vermessenen Partikels. Um die vorhandene Partikelanzahl  $N_p$  aus  $Q_0$  zu errechnen, wird nach Gleichung 2.12 zunächst die normierte Anzahldichteverteilung  $q_0$  gebildet. Mit der Intervallmitte  $\bar{d}_{p,i}$  (Gleichung 2.13) und der (hier konstanten) Intervallbreite  $\Delta d_p$  lässt sich das dritte Moment, bezogen auf die Partikelanzahl, ableiten:

$$\mu_{3,0} = \sum_i \bar{d}_{p,i}^3 q_{0,i} \Delta d_p \quad . \quad (4.50)$$

Hier entspricht  $i$  der Anzahl der vorhandenen Klassen der Verteilung. Die allgemeine Definition des Momentes wird in Abschnitt 2.3.1 gegeben, siehe z. B. Gleichung 2.22. Aus  $q_0$  und  $\mu_{3,0}$  folgt die Massendichteverteilung

$$q_{3,i} = \frac{\bar{d}_{p,i}^3 \cdot q_{0,i}}{\mu_{3,0}} \quad . \quad (4.51)$$

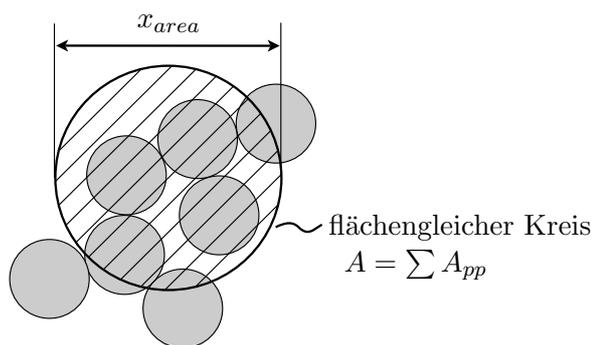
Daraus ergibt sich nun die gesuchte Gesamtpartikelanzahl

$$N_p = \sum_i \frac{q_{3,i} \Delta d_p M_{bed}}{\frac{\pi}{6} \bar{d}_{p,i}^3 \rho_p} \quad (4.52)$$

im Prozess.  $M_{bed}$  entspricht der vorgelegten Feststoffmasse. Die Gewichtszunahme des Feststoffes durch die Abscheidung des Binders auf den Partikeln wird hier vernachlässigt. Im Verlauf der Agglomeration verändert sich die Porosität der Partikel: Durch die Integration von immer mehr Konstituenten in das Agglomerat wächst diese an, vergleiche Abbildung 4.17. Dies muss in der Partikeldichte

$$\rho_p = \frac{M_p}{V_p} = \frac{M_p}{V_{p,s}} (1 - \varepsilon_p) \quad (4.53)$$

berücksichtigt werden. Die Masse  $M_p$  des Partikels und das Volumen  $V_{p,s}$  des Feststoffes sind bekannt. Für die Partikelporosität aber ergibt sich aufgrund der Abhängigkeit von der eigentlich gesuchten Partikelanzahl (hier:  $N_{pp}/N_p$ ) jedoch ein Zirkelbezug, siehe Gleichung 4.68. Um eine iterative Lösung zu umgehen, wird daher bei der Auswertung des Messergebnisses für den Zeitpunkt  $t_j$  die bereits bekannte Porosität  $\varepsilon_p$  aus  $t_{j-1}$  in Gleichung 4.53 eingesetzt. So lässt sich die zeitliche Entwicklung von  $N_p$  unter Berücksichtigung der steigenden Partikelporosität aus den Versuchsdaten  $Q_0(d_p)$  rekonstruieren.



**Abbildung 4.12:** Prinzip der optischen Partikelmessung mittels CAMSIZER (Retsch GmbH). Die Abschattung der Detektorfläche durch ein Partikel im Messschacht wird zur Bestimmung des Partikeldurchmessers genutzt. Dieser entspricht dem Durchmesser des flächengleichen Kreises.

Es existieren zwei Hauptansätze zur Berücksichtigung der Partikelstruktur bei der Berechnung der Korngröße (Terrazas-Velarde, 2010). Zum einen kann dies mittels fraktaler Dimension  $D_f$  der Partikel geschehen. Nach Gleichung 4.49 ergibt sich der Partikeldurchmesser aus

$$d_p = d_{pp} (N_{pp})^{D_f^{-1}} \quad . \quad (4.54)$$

In dieser Arbeit wird eine zweite, etwas gebräuchlichere Berechnungsvariante gewählt. Diese erfasst auch den Aufbau der Aggregate durch eventuell polydisperse Primärpartikel. Der Partikeldurchmesser ergibt sich dabei aus der Porosität und dem reinen Feststoffvolumen des Partikels. Das Feststoffvolumen eines Aggregates  $A$ , welches aus  $N_{pp,A}$  unporösen Primärpartikeln aufgebaut ist, ergibt sich aus der Summe der Primärpartikelvolumina,

$$V_{p,A,s} = \sum_{k=1}^{N_{pp,A}} V_{pp,k} \quad . \quad (4.55)$$

Zur Berechnung des tatsächlichen Partikelvolumens wird die Porosität  $\varepsilon_A$  von  $A$  berücksichtigt, die den Hohlraum zum Gesamtvolumen des Partikels ins Verhältnis setzt:

$$V_{p,A} = \frac{V_{p,A,s}}{1 - \varepsilon_A} \quad . \quad (4.56)$$

Die Korngröße ergibt sich schließlich auf Basis einer volumengleichen Kugel zu

$$d_{p,A} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} V_{p,A}} \quad . \quad (4.57)$$

Soll ein Granulationsprozess betrachtet und dabei ein schalenartiges Wachstum erfasst werden, muss der getrocknete Feststoffanteil der Bindertropfen  $i$  auf den Partikeln berücksichtigt werden:

$$V_{p,A} = V_{p,A,s} + \sum_{i=1}^{N_{drop,i}} V_{drop,i,s} \quad . \quad (4.58)$$

Hier handelt es sich um kompakte Einzelpartikel, deren Koordinationszahl  $K = 0$  beträgt. Binderbrücken werden nicht ausgebildet, folglich muss auch keine Partikelporosität betrachtet werden.

### Trägheitsradius

Ein äquivalentes Maß für die Ausdehnung unregelmäßiger Aggregate ist neben dem Partikeldurchmesser auch der Gyration- oder Trägheitsradius  $R_g$ . Konzentriert man die gesamte Masse eines Partikels im Abstand  $R_g$  zu dessen Zentrum auf einer Kugel, entspricht das Massenträgheitsmoment der Kugel gerade dem des Partikels (Dadkhah u. a., 2012). Der Trägheitsradius drückt damit sowohl die Größe als auch die Kompaktheit eines Partikelculsters aus. Seine Berechnung

$$R_g = \sqrt{\frac{I_p}{M_p}} = \sqrt{\frac{1}{N_{pp}} \sum_{i=1}^{N_{pp}} R_i^2} \quad (4.59)$$

beinhaltet die Masse  $M_p$  des Partikels und dessen Trägheitsmoment  $I_p$ . Zu dessen Berechnung muss der Abstand  $R_i$  der Mittelpunkte seiner Primärpartikel  $i$  zu einem Punkt im Raum, z. B. dem Massenmittelpunkt oder dem geometrischen Mittelpunkt des Partikels, berücksichtigt werden. Aufgrund der Gleichheit von geometrischem Zentrum und geometrischem Mittelpunkt bzw. Massenmittelpunkt gilt laut Definition  $R_g = 0$  für eigenständige Primärpartikel. Der Trägheitsradius ist jedoch eine statistische Größe für komplexe Körper. Dessen Berechnung für Primärpartikel macht daher keinen Sinn. Vereinbarungsgemäß setzt man daher  $R_g^* = r_{pp}$  für  $N_{pp} = 1$ .

Die Masse  $M_p$  fügt sich additiv aus den Massen aller Primärpartikel  $i$  des Agglomerates zusammen:

$$M_p = \sum_{i=1}^{N_{pp}} M_{pp,i} \quad . \quad (4.60)$$

Der Massenschwerpunkt entspricht bei Primärpartikeln gerade deren geometrischem Mittelpunkt. Bei zusammengesetzten Aggregaten ist die Lage weniger intuitiv und muss rechnerisch ermittelt werden. Die Koordinaten ergeben sich dazu aus

$$x_g = \frac{\sum_{i=1}^{N_{pp}} M_{pp,i} \cdot x_{M,i}}{M_p} \quad , \quad (4.61)$$

$$y_g = \frac{\sum_{i=1}^{N_{pp}} M_{pp,i} \cdot y_{M,i}}{M_p} \quad , \quad (4.62)$$

$$z_g = \frac{\sum_{i=1}^{N_{pp}} M_{pp,i} \cdot z_{M,i}}{M_p} \quad . \quad (4.63)$$

Ist die geometrische Anordnung der Konstituenten in einem lokalen Koordinatensystem bekannt, können nun die einzelnen Distanzen  $R_i$  zwischen den Mittelpunkten  $\mathbf{X}_{M,i} = (x_{M,i}, y_{M,i}, z_{M,i})$  der Primärpartikel  $i$  und dem Massenschwerpunkt  $\mathbf{X}_g = (x_g, y_g, z_g)$  des Agglomerates durch die Gleichung

$$R_i = \sqrt{(x_{M,i} - x_g)^2 + (y_{M,i} - y_g)^2 + (z_{M,i} - z_g)^2} \quad (4.64)$$

beschrieben werden.

Während Gleichung 4.59 den Trägheitsradius eines kompakten Objektes determiniert, dessen Massenschwerpunkt als bekannt vorausgesetzt wird, stellt die Transformation der Gleichung zu

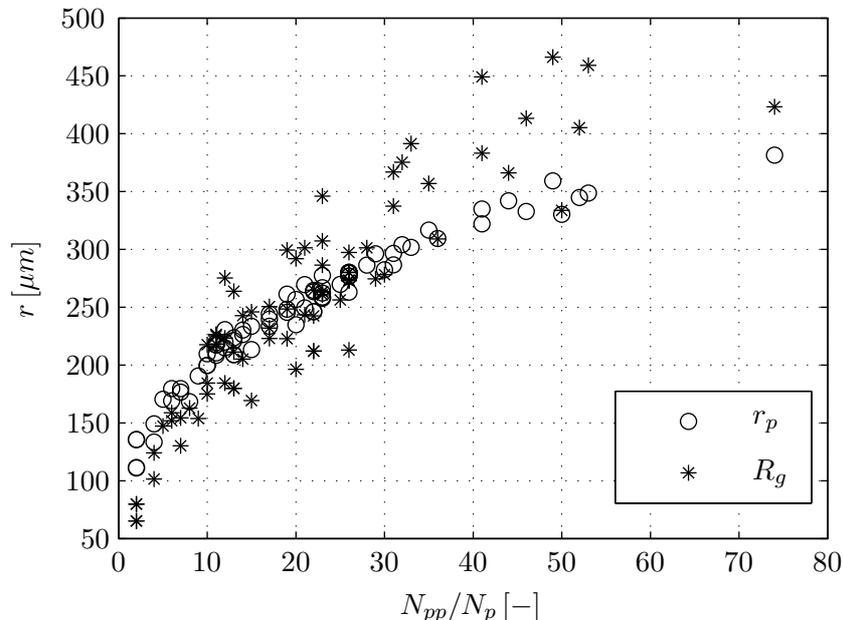
$$R_g = \sqrt{\frac{1}{2 N_{pp}^2} \sum_{i=1}^{N_{pp}} \sum_{j=1}^{N_{pp}} (\|\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_j\|)^2} \quad (4.65)$$

eine Erweiterung für zusammengesetzte Körper dar. In dem hier diskutierten Fall: Aggregate bestehend aus Primärpartikeln (Flory, 1953; Grosberg u. Khokhlov, 1994). In Gleichung 4.65 wird zunächst durch Subtraktion der Positionsvektoren  $\mathbf{P}_i$  und  $\mathbf{P}_j$  der Richtungsvektor zwischen den Primärpartikeln  $i$  und  $j$  gebildet. Dessen Länge wird quadriert und für alle möglichen Paarungen  $i$  und  $j$  aufsummiert. Die Positionsvektoren  $\mathbf{P}$  können relativ zu jedem willkürlich wählbaren Referenzpunkt in dem lokalen Koordinatensystem angegeben werden. Die in Gleichung 4.59 notwendige Berechnung des Massenschwerpunktes als Referenz kann damit für komplexe zusammengesetzte Körper umgangen werden. Stattdessen kann z. B. die geometrische Lage der Partikel im gewählten Koordinatensystem eingesetzt werden.  $\mathbf{P}_i$  und  $\mathbf{P}_j$  entsprechen dann einfach den Positionen der Mittelpunkte  $\mathbf{X}_{M,i}$  bzw.  $\mathbf{X}_{M,j}$  der Konstituenten vom Ursprung  $\mathbf{X}_0 = (0, 0, 0)$ . Eine Verteilung der Masse bzw. der Größe der Konstituenten innerhalb des Partikels wird in Gleichung 4.65 vernachlässigt (Dadkhah u. a., 2012). Zur Validierung dieser Annahme dient der Quotient aus der Standardabweichung der Primärpartikelgröße und deren Mittelwert, der klein gehalten werden sollte:

$$\sigma_{rel} = \frac{\sigma_{r_{pp}}}{\bar{r}_{pp}} \quad . \quad (4.66)$$

Für den in Abbildung 4.13 verwendeten Datensatz (aus Tabelle 4.4) beträgt  $\sigma_{rel} = 5,47\%$ , was die Vernachlässigung der Verteilung von  $r_{pp}$  rechtfertigt. Vergleicht man den im Teilabschnitt zuvor dargestellten Partikelradius bzw. -durchmesser nach Gleichung 4.57, so liegt  $R_g$  (Gleichung 4.65) etwa in der gleichen Größenordnung. Der mittlere Radius  $\bar{r}_{pp}$  der Konstituenten entspricht für niedrige Primärpartikelanzahlen pro Agglomerat dem Minimalwert des Trägheitsradius für Agglomerate ( $R_g/\bar{r}_{pp} \approx 1$ ). Primärpartikel (rechnerisch:  $R_g = 0$ ) sind in der dargestellten Verteilung nicht enthalten. Mit zunehmenden Partikelgrößen nimmt der Trägheitsradius der Partikel

stärker zu als der Volumen-basierte Radius  $r_{pp}$ . Dies ist unüblich. Dadkhah u. a. (2012) vergleichen die Sehnenlänge  $L$  der Agglomerate mit  $R_g$  und geben dafür eine Abschätzung an:  $L/(2 \cdot R_g) = 1,72$ . Die Berechnung des Radius  $r_p = d_p/2$  nach Gleichung 4.57 beruht auf einem mittleren Lückenvolumen  $\varepsilon_p = f(N_{pp})$  der Partikel, das durch Gleichung 4.68 wiedergegeben wird.  $R_g$  dagegen schließt die konkrete Struktur des betrachteten Agglomerates ein. Durch dessen individuellen Aufbau können Werte  $R_g > r_p$  entstehen.

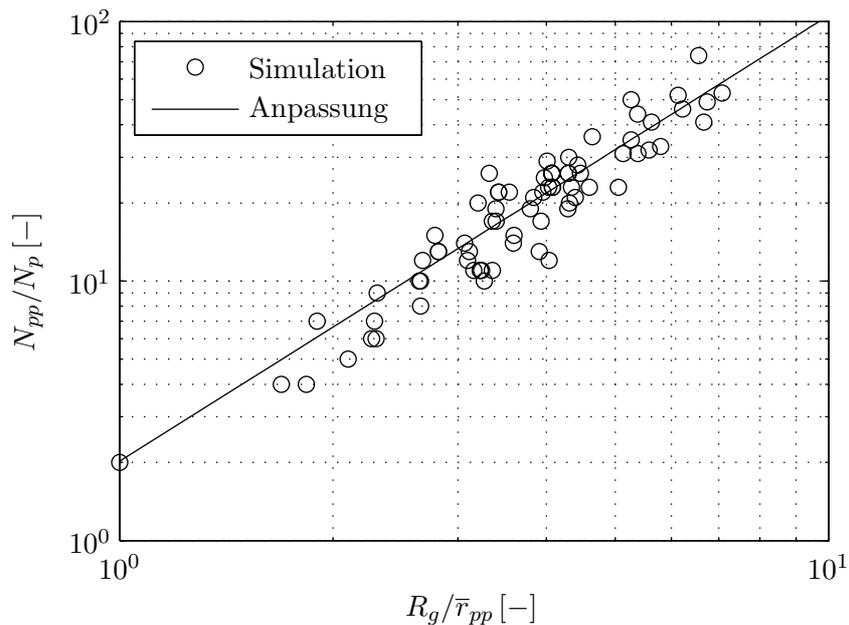


**Abbildung 4.13:** Trägheitsradius  $R_g$  und Volumen-basierter Partikelradius  $r_p$  als Funktion der Primärpartikelanzahl  $N_{pp}$  pro Agglomerat. Gezeigt werden 100 morphologisch individuelle Partikel der nach Tabelle 4.4 erzeugten Partikelpopulation. Deren Größenverteilung mit  $N_{pp}/N_p > 1$  ist Abbildung 4.10 zu entnehmen.

Fraktale Dimension  $D_f$ , Trägheitsradius  $R_g$  und die Primärpartikelanzahl  $N_{pp}$  eines Aggregates lassen sich über die Gleichung

$$N_{pp} = k_g \left( \frac{R_g}{\bar{r}_{pp}} \right)^{D_f} \quad (4.67)$$

miteinander verknüpfen (Köylü u. a., 1995).  $\bar{r}_{pp}$  ist der mittlere Primärpartikelradius in dem betrachteten Aggregat. Dem Vorfaktor  $k_g$  lässt sich schwer eine physikalische Bedeutung zuweisen. Er wird als Lakunarität bezeichnet (Mandelbrot, 1983). Durch die doppelt-logarithmische Auftragung von  $N_{pp}$  über dem Quotienten  $R_g/\bar{r}_{pp}$  kann er jedoch graphisch als Achsenabschnitt ermittelt werden.  $D_f$  entspricht dem Anstieg des sich ergebenden linearisierten Kurvenverlaufes. Abbildung 4.14 zeigt beispielhaft die rechnerische Ermittlung von  $k_g$  und  $D_f$  aus dem Datensatz nach Tabelle 4.4. Die 100 betrachteten Agglomerate weisen eine Verteilung der Primärpartikelanzahl und -größe auf, siehe auch Abbildung 4.10. Lakunarität und fraktale Dimension wurden mit Hilfe der Funktion `lsqcurvefit` der Software MATLAB (The MathWorks, Inc.) errechnet. Die aus der Simulation vorhandenen Daten lassen sich so auf Grundlage der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Funktion 4.67 anpassen. Im dargestellten Fall ergeben sich  $k_g = 2,02$  und  $D_f = 1,72$  unter Vorgabe der Startwerte  $k_{g,0} = 1$  und  $D_{f,0} = 2$  für die numerische Iteration. Wie aus Abbildung 4.14 zu entnehmen ist, streuen die experimentellen Daten sehr stark. Die Anpassung erfasst diese Streuung nicht in ganzer Breite. Der niedrige Wert der fraktalen Dimension lässt hier auf Partikel mit hohem Lückenvolumen schließen.

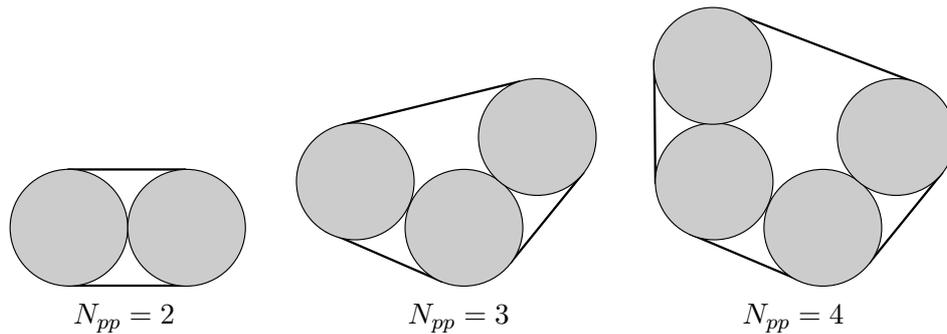


**Abbildung 4.14:** Anpassung der Simulationsdaten (Punkte) durch nichtlineare Regression (durchgezogene Linie). Für den hier doppelt-logarithmisch aufgetragenen Datensatz nach Tabelle 4.4 wurde  $k_g = 2,02$  (Achsenabschnitt) und  $D_f = 1,72$  (Anstieg) bestimmt.

### Partikelporosität

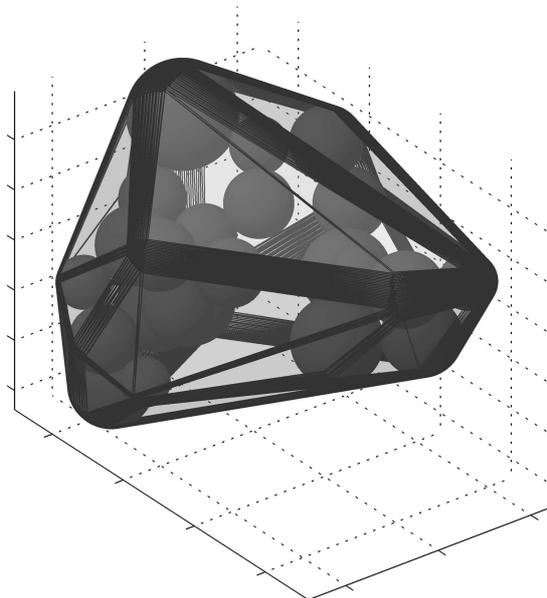
Die Partikelporosität bestimmt als Strukturgröße einige makroskopische Eigenschaften von Agglomeraten mit. Dazu zählen z. B. die Benetzbarkeit oder die Löslichkeit der Partikel. Einige gebräuchliche Messmethoden zur Charakterisierung von Agglomeraten wurden von Polke u. a. (1979) zusammengestellt. Dazu zählen z. B. Durchströmungsmessung, Benetzungsmessung oder auch radiometrische Porositätsbestimmung. Hoge Kamp u. Pohl (2003) untersuchten die Porosität von unterschiedlichen Lebensmitteln und pharmazeutischen Produkten mittels Wägung und Bildauswertung (Volumen). Die im Dampfstrahler erzeugten Agglomerate wiesen dabei Porositäten von  $\varepsilon = 0,7 \dots 0,8$  auf. Sie liegen damit höher als bei Agglomeraten, die in Trommeln und Mischern erzeugt werden. Dort wird durch den direkten mechanischen Einfluss von Einbauten oder der Gerätwand eine ständige Konsolidierung der Partikel im pendularen Bindungszustand erreicht. In Wirbelschichten wird die Bewegung der Partikel durch ein Fluid hervorgerufen. Eine Kompaktierung wird im Wesentlichen durch Kollisionen mit anderen Partikeln erzielt. Die wirkenden Kräfte sind daher entsprechend gering. Die Porosität der in Wirbelschichten produzierten Partikel ordnet sich im Bereich zwischen den in Trommeln (kompakt) und den im Dampfstrahl (porös) erzeugten Agglomeraten ein. Uhlemann u. Mörl (2000) stellen für ausschließlich sphärische Partikel einen Zusammenhang zwischen der Porosität und dem Verhältnis von Primärpartikel- zu Agglomeratdurchmesser her. Steigende Agglomeratgrößen werden durch die zunehmende Integration von Primärpartikeln hervorgerufen. Damit sinkt das relative Lückenvolumen innerhalb der Partikel ab, die Kompaktheit steigt.

Zur Berechnung der Porosität der dreidimensional beschriebenen Simulationspartikel wurde die in der kommerziell verfügbaren Software MATLAB (The MathWorks, Inc.) vordefinierte Funktion *convhulln* verwendet. Diese Rechenroutine erzeugt um beliebige, geometrisch beschriebene Körper  $A$  im Raum eine konvexe Hülle und berechnet den Volumeninhalt  $V_{ch,A}$  und die Oberfläche  $A_{ch,A}$  dieser Hülle. Eine solche konvexe Einhüllung von Agglomeraten unterschiedlicher Größe ist in Abbildung 4.15 beispielhaft für den zweidimensionalen Fall dargestellt.



**Abbildung 4.15:** Veranschaulichung der konvexen Hülle um Agglomerate, hier vereinfacht in 2D-Darstellung. Das Volumen und die Oberfläche dieser Hülle können mittels *convhulln* in MATLAB (The MathWorks, Inc.) berechnet werden. Das so bestimmte Volumen enthält das Lückenvolumen sowie das reine Feststoffvolumen der Primärpartikel.

Nach Gleichung 4.55 ist das reine Feststoffvolumen  $V_{p,A,s}$  aller Primärpartikel in  $A$  bekannt. Somit kann die Porosität  $\varepsilon_{p,A}$  mit  $V_{p,A} = V_{ch,A}$  bestimmt werden (Gleichung 4.10). Mit steigender Primärpartikelanzahl, insbesondere bei sehr verzweigten, losen Strukturen, wird der eingehüllte Raum sehr groß, vergleiche Abbildung 4.16. Er entspricht dennoch der kleinstmöglichen Konvexität, die alle geometrischen Punkte des umhüllten Körpers erfasst. Die Oberfläche  $A_{ch,A}$  der konvexen Hülle weicht von der Gesamtoberfläche  $\sum A_{pp,A}$  der Primärpartikel des Agglomerates teilweise deutlich ab, siehe Abbildung 4.15. Während die summierte Primärpartikeloberfläche den von der Struktur unabhängigen Maximalwert darstellt, wird die Oberfläche der konvexen Hülle stark von der Morphologie des Clusters beeinflusst.



**Abbildung 4.16:** Beispielhafte Darstellung einer konvexen Hülle um ein simuliertes Agglomerat. Deren Volumen und Oberfläche kann durch die Funktion *convhulln* in MATLAB (The MathWorks, Inc.) bestimmt werden.

Die Berechnung der Einzelpartikelporosität mittels *convhulln* ist sehr rechenintensiv. Diese wird zur Bestimmung anderer Eigenschaftsgrößen (z. B. Partikeldurchmesser) jedoch ebenfalls herangezogen und im Verlauf der Prozesssimulation entsprechend oft aufgerufen. Daher wird die

Porosität durch eine logarithmische Funktion in Abhängigkeit von der Primärpartikelanzahl des Agglomerates wiedergegeben:

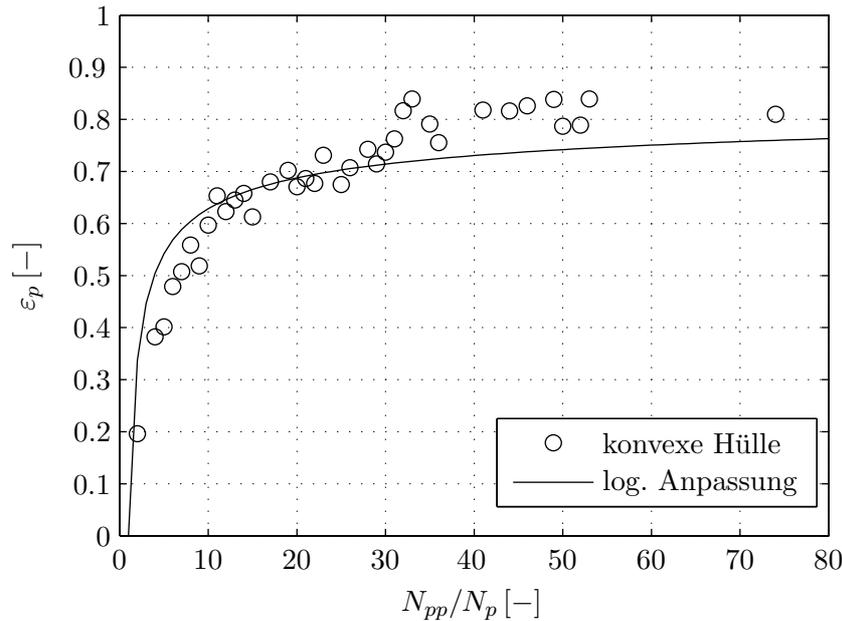
$$\varepsilon_{p,A} = \frac{k_1 \ln(N_{pp,A})}{k_1 \ln(N_{pp,A}) + k_2} \quad (4.68)$$

Zur Bestimmung der darin enthaltenen Parameter  $k_1$  und  $k_2$  wurde zunächst die Porosität der auf Grundlage von Tabelle 4.4 erzeugten Einzelpartikel mittels *convhulln* berechnet. Die zugehörige Verteilung der Primärpartikelanzahl pro simuliertem Agglomerat ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Wiesen mehrere Partikel die gleiche Primärpartikelanzahl auf, wurde deren berechnete Porosität gemittelt. Damit ergibt sich pro vorhandenem Wert für  $N_{pp}/N_p$  eine (mittlere) Porosität. Abbildung 4.17 zeigt die Auftragung der so erhaltenen relativen Lückenvolumina in Abhängigkeit von der Primärpartikelanzahl. In Übereinstimmung mit Hoge Kamp u. Pohl (2003) weisen Partikel mit geringeren Primärpartikelzahlen von  $N_{pp} = 2 \dots 10$  kleinere Porositäten bzw. eine größere Kompaktheit auf. Steigt die Primärpartikelzahl auf  $N_{pp} > 20$  verändert sich die Porosität mit wachsendem  $N_{pp}$  nur noch langsam. Maximalwerte der simulierten Partikel liegen hier unterhalb von  $\varepsilon_p < 0,85$ . Aus den Datenpunkten der Einzelpartikel wurden durch Anpassung der Funktion 4.68 mittels Summe der kleinsten Fehlerquadrate die Faktoren  $k_1$  und  $k_2$  zu

$$\begin{aligned} k_1 &= 0,0437 & \text{und} \\ k_2 &= 0,0595 \end{aligned}$$

bestimmt. Die Ermittlung dieser Parameter erfolgte wiederum über die Funktion *lsqcurvefit* der Berechnungssoftware MATLAB (The MathWorks, Inc.). Als Startwerte der Iteration wurden  $k_{1,0} = 0.2$  und  $k_{2,0} = 1$  vorgegeben. Der für den betrachteten Sprühagglomerationsprozess relevante Bereich liegt bei weniger als 30 Primärpartikeln pro Agglomerat. Hier weist die Partikelpopulation mindestens jeweils 5 Einzelpartikel pro in Abbildung 4.10 gewählter Klasse auf. Im Bereich kleiner Werte für  $N_{pp}/N_p$  gibt die Anpassungsfunktion nach Gleichung 4.68 daher die Porositäten der Simulation auch mit zufriedenstellender Genauigkeit wieder. Mit wachsenden Primärpartikelanzahlen pro Agglomerat dünnt die Anzahl der vorhandenen Datenpunkte aus. Laut Abbildung 4.10 finden sich in den darin eingeteilten Klassen mit  $N_{pp}/N_p > 40$  nur noch jeweils maximal 2 Simulationspartikel. Entsprechend der Fehlerquadratminimierung wird dadurch auch die Anpassung schlechter bzw. die Wichtung dieser Datenpunkte geringer: Die Porositäten der Einzelpartikel im Bereich  $N_{pp} < 30$  bestimmen die Faktoren  $k_1$  und  $k_2$  maßgeblich.

Auf Grundlage der numerisch effektiveren Berechnung mit Gleichung 4.68 und den mittels *lsqcurvefit* iterativ ermittelten Parametern  $k_1$  und  $k_2$  werden die Porositäten der in Teilkapitel 6.2 vorgestellten Simulationsergebnisse dieser Arbeit bestimmt. Dort wird der makroskopische Vergleich zwischen Simulation und Experiment betrachtet. Aus dem Feststoffvolumen der Partikel und der Anzahl an enthaltenen Konstituenten folgt der Partikeldurchmesser. Dieser wird zur Berechnung von dimensionslosen Kennzahlen, wie der *Reynolds*-Zahl nach Gleichung 5.38, eingesetzt. Auf diese Weise wird z. B. die Stoffübergangsgeschwindigkeit zwischen Partikeln und Gas beschrieben. Durch den vereinfachten Ausdruck der Porosität als ausschließliche Funktion der Primärpartikelanzahl geht deren ohne Zweifel vorhandene Abhängigkeit von den Prozessbedingungen verloren. Die Auswertung der individuellen Partikelstruktur und deren Beeinflussung durch Prozessgrößen, wie der Gaseingangstemperatur, wird in Teilkapitel 6.3 diskutiert. Darin wird die Partikelporosität nicht durch den Ansatz nach Gleichung 4.68 beschrieben, sondern für jedes Einzelpartikel individuell aus dessen konvexer Hülle bestimmt. So ergeben sich bei gleicher Primärpartikelanzahl unterschiedliche Porositäten der Agglomerate. Diese Methodik ist sehr zeitintensiv, bietet aber maximalen Aufschluss über die Kompaktheit der Partikel und deren Interaktion mit den Prozessbedingungen, siehe z. B. Abbildung 6.25.



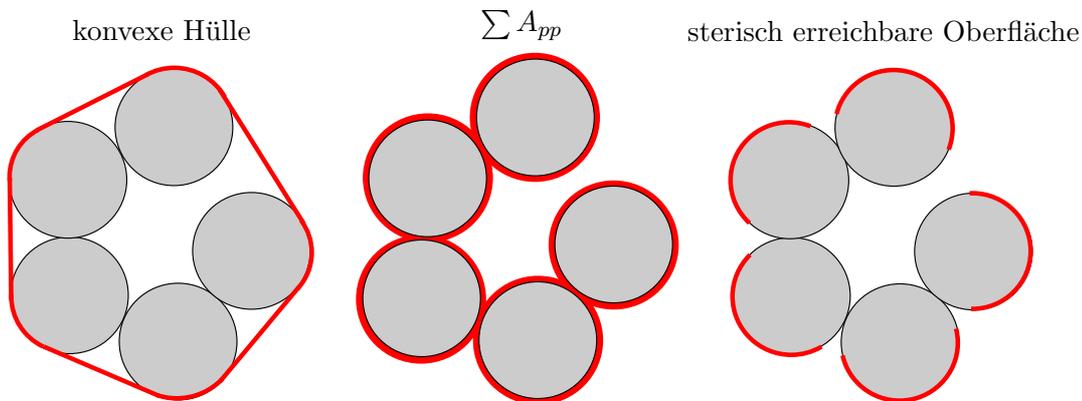
**Abbildung 4.17:** Mittlere Porosität der dreidimensional beschriebenen Einzelpartikel pro Primärpartikelanzahl der Agglomerate. Die Konfiguration der erzeugenden Simulation erfolgte nach Tabelle 4.4. Die Datenpunkte dienen zur Anpassung einer logarithmischen Funktion nach Gleichung 4.68 (durchgezogene Linie).

### Zugänglichkeit von benetzter Partikeloberfläche

Der Anteil an benetzter Oberfläche auf einem Partikel kann als Wahrscheinlichkeit einer nasen Kollision interpretiert werden, siehe Abschnitt 5.2.1 und 6.1.1. Sie hat damit erheblichen Einfluss auf die Kinetik des betrachteten Prozesses. Anhand der tatsächlich benetzten Oberfläche kann die Überlappung von Tropfen oder auch deren Anzahlverteilung auf den Partikeln untersucht werden, siehe z. B. Abschnitt 6.1.3. Neben unmittelbaren Strukturgrößen wie dem Trägheitsradius oder der Koordinationszahl von Primärpartikeln innerhalb eines Aggregates ist die Benetzung jedoch keine direkt definierte Größe. Auch die durch Bindungspartner abgeschatteten Oberflächen innerhalb eines Partikels sind nicht ad hoc bestimmbar, sondern von der Größe und Position des anhaftenden Primärpartikels, der nächsten Nachbarn und der eventuellen neuen Kollisionspartner abhängig. Da im Regelfall die Partikelgröße variiert, kann kaum ein genaues Maß dafür angegeben werden. So sind einzelne Stellen in Bindungsnähe noch für kleine Primärpartikel zugänglich, während Cluster oder größere Primärpartikel an dem spezifischen Oberflächensegment keinen Kontakt mehr finden können. Die Partikelstruktur wird in der hier vorgestellten dreidimensionalen Beschreibung als starr und nicht deformierbar angesehen.

Zur besseren begrifflichen Unterscheidung der Oberflächen werden diese in der nun folgenden Abbildung 4.18 voneinander abgegrenzt. Die konvexe Hülle wird mittels *convhulln* in MATLAB (The MathWorks, Inc.) bestimmt. Deren Oberfläche  $A_{ch,A}$  berechnet sich direkt aus der MATLAB-Routine. Die summierte Oberfläche  $\sum A_{pp,A}$  aller in  $A$  enthaltenen Primärpartikel stellt den Maximalwert der vorhandenen Feststoffoberfläche eines Agglomerates dar und ist unabhängig von dessen strukturellem Aufbau. Die sterische Erreichbarkeit unterscheidet frei zugängliche Oberflächensegmente eines Partikels von den abgeschatteten Anteilen (nicht zugänglich). Letztere sind zu den sterisch erreichbaren Anteilen komplementär und daher in Abbildung 4.18 nicht separat dargestellt. An dieser Stelle wird die sterische Erreichbarkeit der Oberfläche für andere Partikel diskutiert. Dies entspricht der eigentlichen Agglomeratbildung. Für die Platzierung von Tropfen auf den Agglomeraten bestehen ebenfalls sterische Einschränkungen, siehe dazu Abschnitt 4.3.2. Tropfen sind im Normalfall kleiner als die hier betrachteten Partikel und nehmen

folglich weniger Raum ein. Daher sind für partikuläre Kollisionen nicht mehr zugängliche Flächen oftmals für Tropfen noch erreichbar und müssen daher – je nach Kollisionspartner (Tropfen oder Partikel) – sterisch unterschiedlich bewertet werden.



**Abbildung 4.18:** Abgrenzung der im Rahmen von sterischer Erreichbarkeit und Benetzung diskutierten Partikeloberflächen in 2D-Darstellung. Komplementär zu dem Anteil der zugänglichen ergibt sich die abgeschattete Oberfläche.

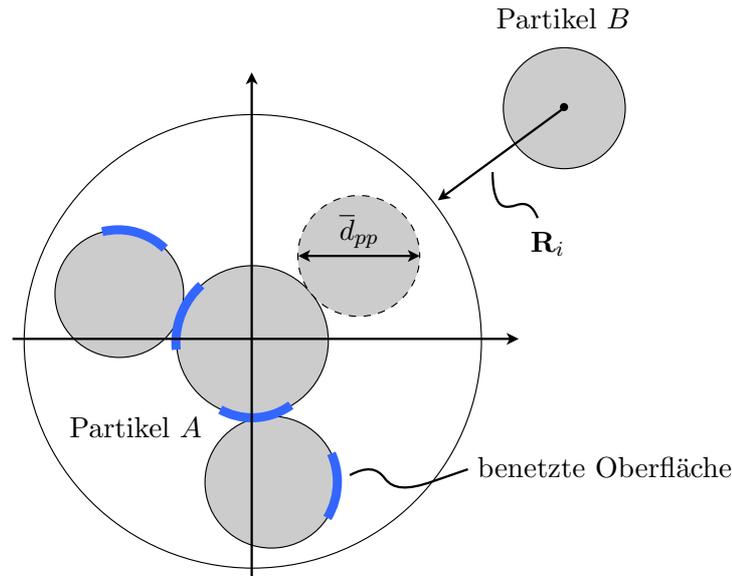
**Relative Benetzung** Die geometrische Lage der Tropfen innerhalb der Struktur ist durch deren Mittelpunkte und Grundflächen auf den Primärpartikeln bekannt. Informationen über die Erreichbarkeit der abgeschiedenen Tropfen für andere Partikel, die durch sterische Hinderung beeinträchtigt werden kann, liegen zunächst nicht vor. Der benetzte Anteil der sterisch erreichbaren Partikeloberfläche kann jedoch durch einen stochastischen Algorithmus ermittelt werden. Dieser entspricht dem in Abschnitt 4.3.1 vorgestellten ballistischen Kollisionsalgorithmus zwischen Partikeln. Sterisch nicht erreichbare Oberflächen bleiben bei dieser Untersuchung unberücksichtigt. Während Kollisionspartner  $A$  hier das zu untersuchende Partikel darstellt, wird Kollisionspartner  $B$  als Testpartikel gewählt. Abbildung 4.19 verdeutlicht die stochastische Ermittlung graphisch. Dargestellt wird eine trockene Kollision.

Um vollständige Genauigkeit zu erreichen, müsste jedes Partikel  $j$  innerhalb einer Verteilung mit allen Partikeln  $k$  der gleichen Verteilung in jeder möglichen Richtung  $\mathbf{R}_i$  kollidieren, um dessen Sterik zu prüfen. Dieser numerische Aufwand ist nicht leistbar.  $B$  wird daher als Primärpartikel mit dem mittleren Durchmesser  $\bar{d}_{pp}$  vorgegeben. Pro enthaltenem Primärpartikel in  $A$  werden  $N_{coll} = 1000$  Kollisionsrichtungen  $\mathbf{R}_i$  generiert. Dadurch wird eine ausreichend große Stichprobe gewährleistet. Sehr komplexe Strukturen werden mit einer größeren Anzahl an Kollisionen überprüft als kompakte Primärpartikel. Das virtuelle Testpartikel wird entsprechend der Kollisionsrichtung auf der sterisch erreichbaren Oberfläche von  $A$  platziert, sodass keine Durchdringung mit angrenzenden Primärpartikeln auftritt. Liegt der Punktkontakt zwischen  $A$  und  $B$  in einem benetzten Bereich, gilt die Kollision  $i$  als feucht. Das Verhältnis

$$\varphi_{wet} = \frac{N_{coll,i,wet}}{N_{coll,i}} \quad (4.69)$$

entspricht der relativen Benetzung. Mit steigendem  $i$  nähert sich  $\varphi_{wet}$  dem genauen analytischen Wert immer weiter an. Eine tatsächliche Aggregation findet nicht statt. Das Partikel  $A$  bleibt unverändert.

Ein analytisch berechenbarer Grenzwert des Benetzungsgrades leitet sich aus dem Quotienten  $\sum A_{drop} / \sum A_{pp}$  ab. Zwischen der theoretischen und der stochastischen Berechnung bestehen demnach zwei Hauptunterschiede:

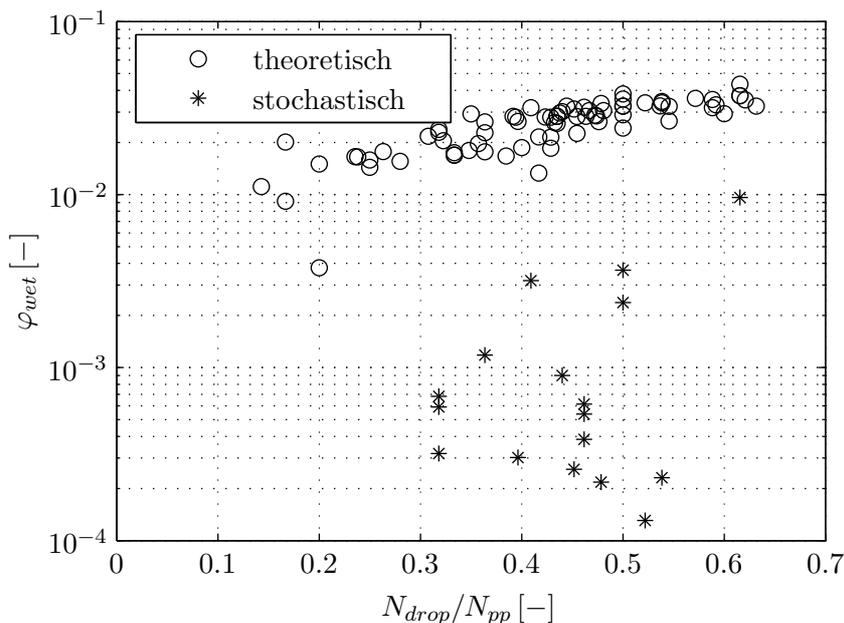


**Abbildung 4.19:** Stochastische Bestimmung des sterisch erreichbaren, benetzten Oberflächenanteils eines Partikels in 2D-Darstellung. Aus einer hinreichend großen Anzahl  $i$  an Kollisionen ergibt sich  $\varphi_{wet}$  als Verhältnis der nassen Kollisionen zur Anzahl aller Kollisionen.

1. Der Quotient  $\sum A_{drop} / \sum A_{pp}$  berücksichtigt eine mögliche Überlappung von gespreiteten Tropfen nicht. Diese besetzen eine größtmögliche Grundfläche entsprechend Tabelle 4.3 – ungeachtet ihrer realen (geometrischen) Platzierung auf dem Partikel. Der theoretische Wert setzt diese summierten Grundflächen der Tropfen zu der Oberfläche aller Primärpartikel im Agglomerat ins Verhältnis.
2. In dem stochastischen Algorithmus wird nur die sterisch erreichbare Oberfläche und deren tatsächliche Benetzung betrachtet. Die Überlappung von Tropfen wird darin einbezogen.  $\sum A_{pp}$  steht dagegen für die Gesamtoberfläche des Partikels ohne Berücksichtigung der sterischen Zugänglichkeit einzelner Primärpartikel (Abbildung 4.18).  $\sum A_{drop}$  schließt ebenso alle auf dem betrachteten Agglomerat abgeschiedenen Tropfen ein. Auch dabei spielt die sterische Erreichbarkeit keine Rolle.

Abbildung 4.20 zeigt den Benetzungsgrad  $\varphi_{wet}$  als Funktion der Tropfenanzahl eines Agglomerates bezogen auf dessen Primärpartikelanzahl. Der in dieser Abbildung ausgewertete Datensatz wurde durch die in Tabelle 4.4 beschriebene Simulation erzeugt. Die zugehörige Frequenz der Primärpartikelanzahl pro Agglomerat kann Abbildung 4.10 entnommen werden. Nach Abbildung 4.20 liegt der theoretische Wert  $\sum A_{drop} / \sum A_{pp}$  im Bereich zwischen 0,3% und 5%. Die sterisch zugängliche Oberfläche ist der stochastischen Ermittlung zufolge deutlich trockener. Sie erreicht bei größeren Anzahlen an Tropfen pro Agglomerat nur maximal  $\varphi_{wet} = 1\%$ . Für geringe Werte von  $N_{drop} / N_{pp}$  gibt die stochastische Simulation trockene Partikel vor:  $\varphi_{wet} = 0$ . Hier wurde kein Zugang zu dem vorhandenen Tropfen gefunden. Der Tropfen fungiert also entweder als Binderbrücke bzw. ist sterisch abgeschattet. Aufgrund der halblogarithmischen Auftragung fehlen diese Punkte in Abbildung 4.20. Entsprechend der Morphologie der einzelnen Partikel streuen die Simulationswerte stark. Die Schwankung der theoretischen Werte bei gleichen Bezugsgrößen  $N_{drop} / N_{pp}$  folgt aus der Größenverteilung von Tropfen und Partikeln.

**Sterisch erreichbare Oberfläche – Variante 1** Durch Anwendung der MATLAB-Funktion `convhulln` (The MathWorks, Inc.) kann die Oberfläche  $A_{ch,A}$  der konvexen Hülle um  $A$  berechnet werden. Sie ist einheitenbehaftet und damit absolut. Die analytische Berechnung der sterisch erreichbaren Oberfläche ist aufgrund der individuellen Morphologie der Einzelpartikel nicht direkt



**Abbildung 4.20:** Theoretische und stochastische Ermittlung von  $\varphi_{wet}$ . Der theoretische Grenzwert berücksichtigt die Morphologie der Partikel nicht: In Brücken gebundene oder sterisch nicht für andere Partikel erreichbare Tropfen werden einbezogen. Datensatz nach Tabelle 4.4.

möglich. Die konvexe Hülle soll daher zur Abschätzung dieser Oberfläche verwendet werden. Setzt man  $A_{ch,A}$  der im rechten Teil der Abbildung 4.18 beschriebenen, sterisch zugänglichen Oberfläche von  $A$  gleich, ergibt sich durch die Multiplikation

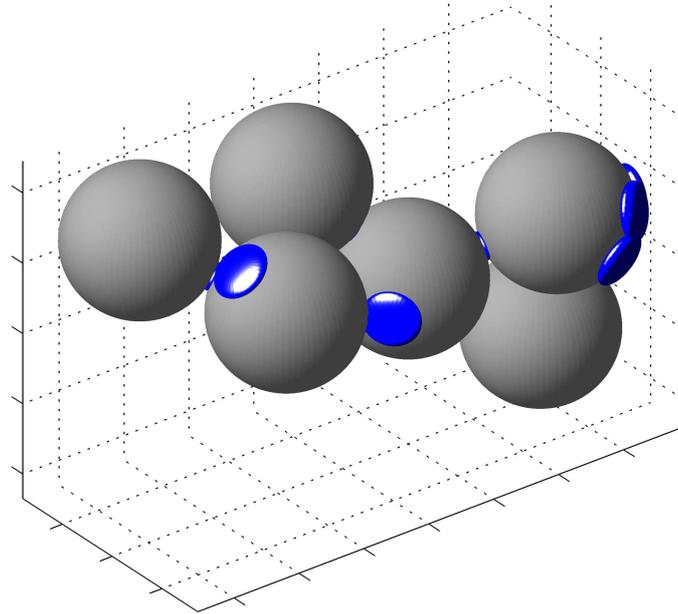
$$A_{p,A,wet} = \varphi_{wet,A} \cdot A_{ch,A} \quad (4.70)$$

ein Schätzwert für die benetzte Oberfläche des Partikels. Die Validierung der Methode kann z. B. mit Primärpartikeln erfolgen, die definiert mit einer bekannten Anzahl an Tropfen pro Partikel benetzt werden, siehe Teilkapitel 6.1. Betrachtet man komplexere Partikel, weicht  $A_{ch}$  von der sterisch erreichbaren Oberfläche, die zur stochastischen Ermittlung von  $\varphi_{wet}$  herangezogen wird, ab.

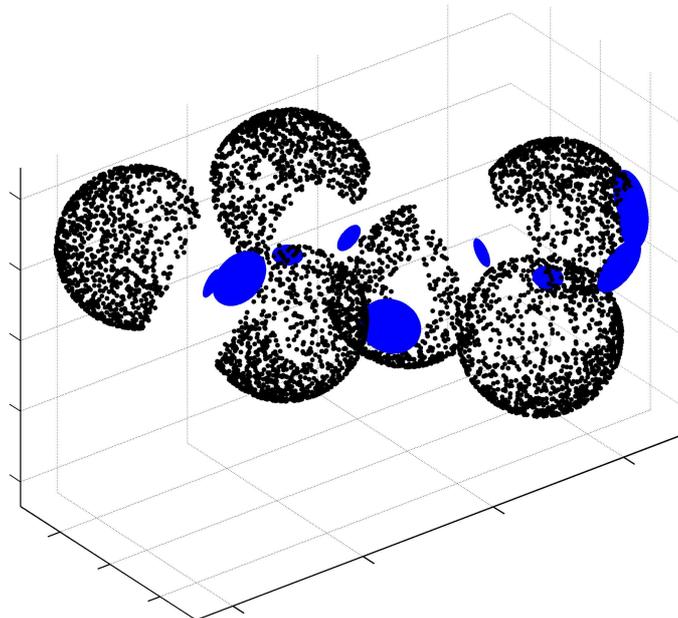
**Sterisch erreichbare Oberfläche – Variante 2** Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung des Absolutwertes der sterisch erreichbaren Oberfläche – neben der Analyse mittels konvexer Hülle – kann über die zufällige Platzierung von Kontaktpunkten auf dem Partikel  $A$  vermittelt werden. Dazu wird der Kollisionsalgorithmus nach Abschnitt 4.3.1 mit einem Testpartikel mittleren Durchmessers  $\bar{d}_{pp}$  durchgeführt. Die Kontaktpunkte ergeben sich unter der Maßgabe, dass kein Schnitt der formstabilen Primärpartikel mit dem Testpartikel auftreten kann. Die sterische Hinderung bei Kollisionen mit einem Primärpartikel steht dafür stellvertretend. Abbildung 4.21 zeigt eine solche stochastische Verteilung von möglichen Kontaktpunkten zwischen Test- und Ausgangspartikel. Werden Primärpartikel mit  $d_{pp} < \bar{d}_{pp}$  gewählt, beeinflusst dies die Berechnung der sterisch zugänglichen Oberfläche entscheidend. Fungiert ein bereits teilagglomeriertes Partikel als Tester, wird die sterisch erreichbare Oberfläche aufgrund von dessen Komplexität entsprechend unterschätzt.

Die Kollisionsrichtung  $\mathbf{R}_i$  ist auf das Zentrum des lokalen Koordinatensystems von  $A$  gerichtet. Dieses entspricht dem Mittelpunkt des ersten Primärpartikels. Um eine gleichmäßige Verteilung der Kontaktpunkte auf alle Primärpartikel des betrachteten Agglomerates zu gewährleisten, wird hier nach jeder Kollision  $i$  das geometrische Zentrum von  $A$  in den Mittelpunkt eines anderen, zufällig ausgewählten Primärpartikels verschoben. Die morphologische Anordnung der

Konstituenten zueinander wird davon aber nicht berührt. In dem zugrundeliegenden Kollisionsalgorithmus, der in Abschnitt 4.3.1 beschrieben wird, bleibt das geometrische Zentrum der kollidierenden Partikel unverändert.



(a) Originalpartikel  $A$  mit gespreiteten Tropfen ( $N_{pp} = 6$ )



(b) Kontaktpunkte auf sterisch erreichbarer Oberfläche

**Abbildung 4.21:** Stochastische Platzierung von 6000 möglichen Kontaktpunkten zwischen Testpartikel (nicht dargestellt) und Originalpartikel auf dessen Oberfläche. Die Punkte können zur Ermittlung der sterisch erreichbaren Oberfläche eines Aggregates eingesetzt werden.

Die Lage der erzeugten Kontaktpunkte  $i$  auf den sterisch zugänglichen Oberflächen der Primärpartikel in  $A$  ist durch die Koordinaten  $(x_i, y_i, z_i)$  gegeben. Aus

$$D_{i,j} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (4.71)$$

lässt sich der Abstand zwischen jedem Punkt  $i$  und allen anderen Punkten  $j$  ermitteln. Nach Minimierung  $d_{i,min} = \min \{D_{i,j}\}$  kann für  $i$  der Abstand zu dem geometrisch nächsten Nachbarn bestimmt werden. Die Krümmung der Partikeloberfläche wird hierbei vernachlässigt, was aufgrund der sehr kleinen (minimalen) Abstände gerechtfertigt ist. Durch Mittelung aller minimalen Abstände  $d_{i,min}$  ergibt sich die durchschnittliche minimale Distanz  $\bar{d}_{k,min}$  zwischen zwei Kontaktpunkten auf dem Primärpartikel  $k$  in  $A$ . Diese können zur Approximation des Flächeninhaltes mit einfachen geometrischen Formen, z. B. Quadraten, genutzt werden (Abbildung 4.22). Die Kantenlänge des Einzelquadrates entspricht gerade  $\bar{d}_{k,min}$ , sein Flächeninhalt ergibt sich demzufolge aus

$$A_s = \bar{d}_{k,min}^2 \quad . \quad (4.72)$$

Nun kann auch der gesuchte Absolutwert der sterisch erreichbaren Oberfläche des Primärpartikels  $k$  durch

$$A_{pp,k} = 4 \cdot N_s \cdot A_s \quad (4.73)$$

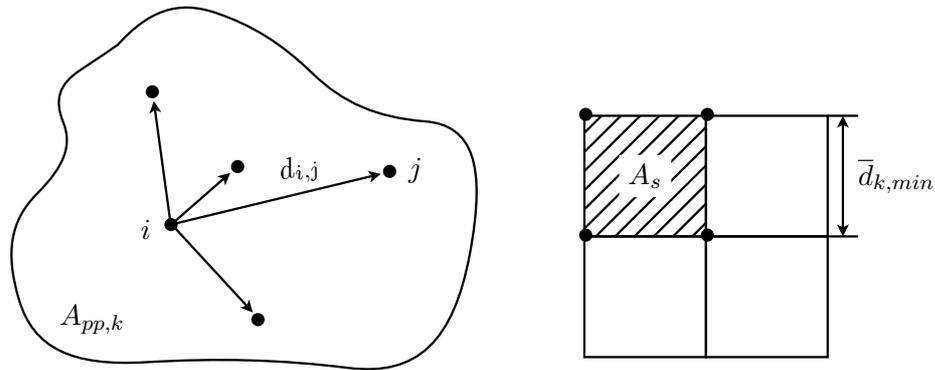
ausgedrückt werden. Die Anzahl

$$N_s = \left( \sqrt{N_{coll,k}} - 1 \right)^2 \approx N_{coll,k} \quad \text{für} \quad N_{coll,k} \rightarrow \infty \quad (4.74)$$

der auszuwertenden Quadrate kann mit  $N_{coll,k}$ , der Gesamtanzahl aller Kontaktpunkte auf dem Primärpartikel  $k$ , korreliert werden.  $N_{coll,k}$  schwankt aufgrund der stochastischen Verteilung der Punkte

$$N_{coll} = \sum_{k=1}^{N_{pp,A}} N_{coll,k} \quad (4.75)$$

auf dem Aggregat  $A$ . Die Anzahl der Kontaktpunkte insgesamt wird durch die Anzahl der Primärpartikel im zu prüfenden Aggregat bestimmt:  $N_{coll} = 1000 \cdot N_{pp,A}$ . Es gilt also aufgrund der Gleichverteilung und unter Vernachlässigung der sterischen Zugänglichkeit  $N_{coll,k} \approx 1000$ .

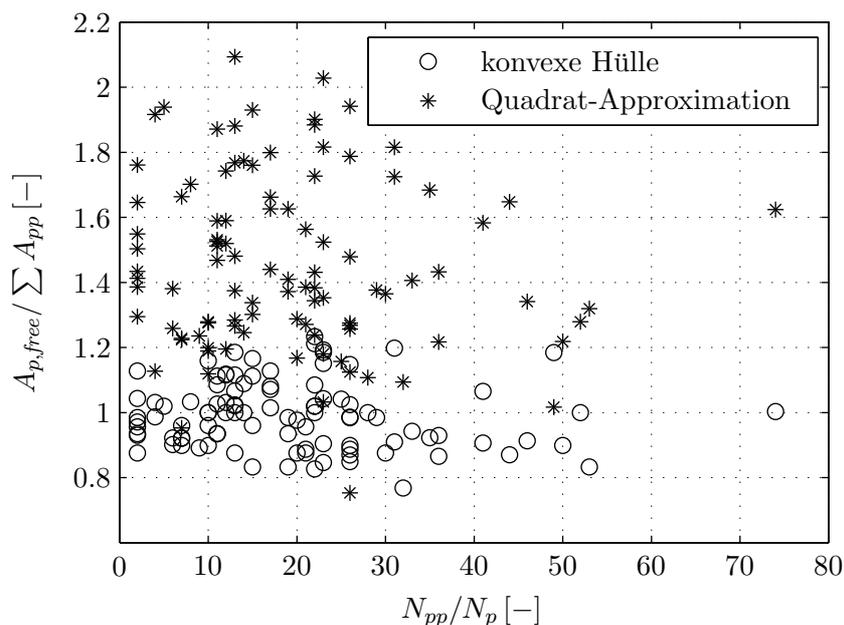


**Abbildung 4.22:** Approximation der sterisch erreichbaren Oberfläche eines Primärpartikels  $k$  mit Hilfe von Quadraten. Deren Kantenlänge ergibt sich aus dem mittleren minimalen Abstand  $\bar{d}_{k,min}$  der stochastisch verteilten Kontaktpunkte  $i$  und  $j$  zueinander.

Abbildung 4.23 vergleicht die beiden vorgestellten Verfahren zur Bestimmung des Absolutwertes der sterisch zugänglichen Oberfläche eines Agglomerates mittels konvexer Hülle (Variante 1) und der Approximation durch Quadrate (Variante 2) anhand des Datensatzes nach Tabelle 4.4. Dazu wird die berechnete Oberfläche  $A_{ch,A}$  bzw.  $A_{p,A}$  eines Agglomerates  $A$  auf die Gesamtfläche  $\sum A_{pp,A}$  aller darin enthaltenen Primärpartikel  $N_{pp,A}$  bezogen. Statt eines mittleren Wertes für alle Partikel  $i$  mit  $N_{pp,i}$  wird hier jedoch jedes enthaltene Agglomerat der Verteilung aus Abbildung 4.10 gezeigt. Dadurch wird veranschaulicht, dass trotz gleicher Anzahl  $N_{pp,i}$

große Unterschiede bei der ganzheitlichen Beschreibung der Morphologie auftreten können. Diese entsteht im Prozessverlauf stochastisch und individuell für jedes Einzelpartikel.

Die Annäherung der sterisch erreichbaren Oberfläche durch Quadrate liefert deutlich höhere Werte. Vor allem im Bereich kleiner Primärpartikelanzahlen pro Agglomerat wird teilweise eine Verdopplung der Primärpartikeloberfläche  $\sum A_{pp}$  vorgegeben. Diese stellt jedoch den maximal erreichbaren Wert dar. Physikalisch richtig wären daher durchgängig Werte kleiner als Eins. Diese Vorgabe wird durch die Berechnung mittels konvexer Hülle zum größten Teil erfüllt. Auch hier liegen die Werte jedoch sehr nah an der tatsächlichen Gesamtoberfläche der Primärpartikel. Beide Verfahren überschätzen also die eigentlich sterisch erreichbare Oberfläche der Partikel und geben die Abschätzung durch umliegende Primärpartikel unzureichend wieder. Ungenauigkeiten, die bei der Berechnung der sterisch erreichbaren Oberfläche entstehen können, liegen vor allem in der Polydispersität der Partikel begründet. Je inhomogener die Primärpartikeldurchmesser innerhalb eines Aggregates verteilt sind, desto stärker weicht die Oberfläche der konvexen Hülle von der gesuchten Oberfläche ab, vergleiche auch Abbildung 4.15. Bei der Approximation der sterisch erreichbaren Oberfläche durch Quadrate (Gleichung 4.73) kann die Genauigkeit der Methode durch die Wahl des Testpartikels zur Erzeugung der Kontaktpunkte beeinflusst werden. Wird statt eines mittleren Durchmessers der minimal auftretende Durchmesser der eingesetzten Primärpartikel verwendet, werden auch die für kleine Partikel sterisch zugänglichen Oberflächen berücksichtigt und die Kontaktpunkte entsprechend der Stochastik des Algorithmus verteilt.



**Abbildung 4.23:** Bestimmung der sterisch erreichbaren Oberfläche von Agglomeraten aus konvexer Hülle und mittels Quadrat-Approximation für den Datensatz nach Tabelle 4.4. Beide Methoden überschätzen die tatsächlich sterisch zugängliche Oberfläche.

In Abbildung 4.11 wird die Verteilung der Koordinationszahlen der identischen Partikelpopulation dargelegt: Im Mittel weisen die hier in einem Agglomerat enthaltenen Primärpartikel sehr geringe Koordinationszahlen  $K < 2$  auf. Die Abschätzung der Primärpartikeloberflächen wird – neben der Sterik des kompletten Agglomerates – vor allem durch die Kontakte bzw. Brücken mit anderen Konstituenten bestimmt. Die geringen Koordinationszahlen, die ein Maß für die Integration von Konstituenten in das Agglomerat darstellen, lassen jedoch auch nur geringe Unterschiede zwischen sterisch erreichbarer Oberfläche und der summierten Primärpartikeloberfläche der Agglomerate erwarten:  $A_{p,free} / \sum A_{pp} \rightarrow 1$ . Diese Ansicht wird durch die

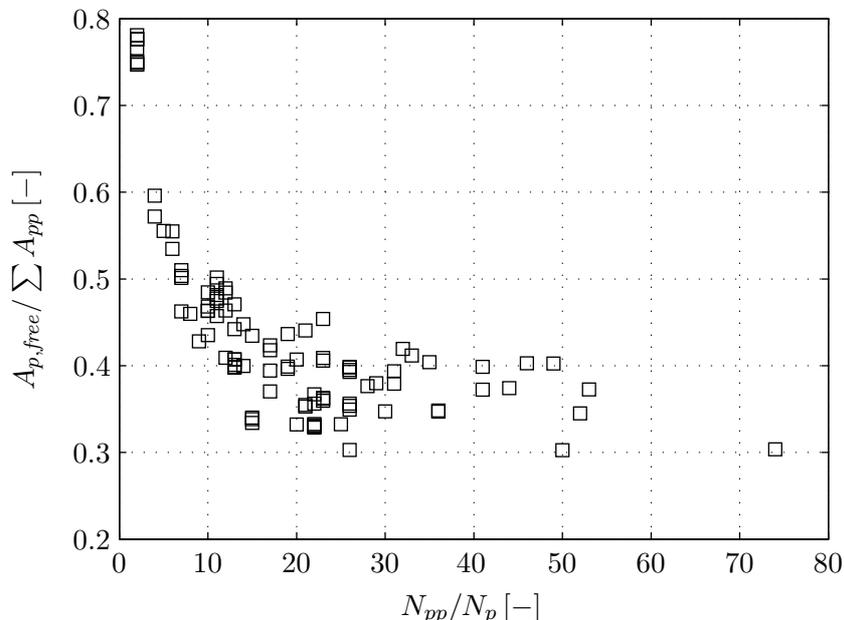
hohen Porositäten  $\varepsilon_p$  der Partikel, die in Abbildung 4.17 illustriert werden, zumindest für steigende  $N_{pp}/N_p$  gestützt.

**Sterisch erreichbare Oberfläche – Variante 3** Um nicht nur direkt verbundene Primärpartikel, sondern die gesamte Sterik des komplexen Partikels erfassen zu können, wird in der vorliegenden Arbeit die nun zu erläuternde dritte Methode zur Bestimmung der sterisch erreichbaren Oberfläche von Agglomeraten angewendet. Dies betrifft vor allem die in Teilkapitel 6.3 dargestellten Strukturauswertungen. Es werden pro Primärpartikel  $N_{coll} = 1000$  Kontaktpunkte stochastisch auf dessen Oberfläche verteilt. Ein Testpartikel mit mittlerem Durchmesser wird an dem Kontaktpunkt angelagert. Nun wird für alle Primärpartikel  $i$  des Agglomerates der Abstand  $d_{i,j}$  zwischen deren Mittelpunkt und dem Mittelpunkt des Testpartikels  $j$  bestimmt. Ist  $d_{i,j} < (r_{pp,i} + r_{pp,j})$ , so ist der Kontaktpunkt für das Testpartikel ohne dessen plastische Verformung nicht erreichbar. Die relative, sterisch erreichbare Oberfläche eines Primärpartikels kann aus dem Quotienten

$$\frac{A_{pp,free}}{A_{pp}} = \frac{N_{coll,free}}{N_{coll}} \quad (4.76)$$

ermittelt werden.  $N_{coll,free}$  steht für die Anzahl der sterisch erreichbaren Kontaktpunkte. Da die Oberfläche  $A_{pp}$  der einzelnen Primärpartikel bekannt ist, kann durch Mittelung und Multiplikation des Ausdruckes mit  $\sum A_{pp}$  auch der Absolutwert der freien Oberflächen eines Agglomerates errechnet werden.

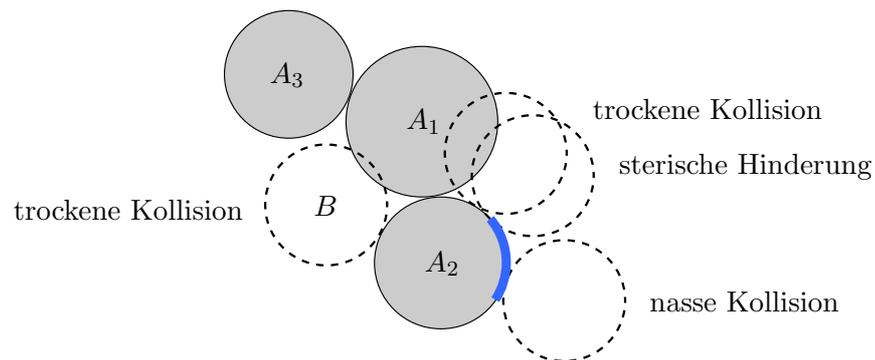
Abbildung 4.24 zeigt die Anwendung der dritten Methode auf den diskutierten Datensatz (Tabelle 4.4). Im Vergleich zu Abbildung 4.23 ist hier ein klarer Trend hinsichtlich steigender Agglomeratgrößen erkennbar. Die relative, sterisch erreichbare Partikeloberfläche nimmt ab. Betrachtet man Agglomerate mit  $N_{pp}/N_p = 2$ , so werden pro Bindung etwa 25% der Gesamtoberfläche abgeschattet. Hier spielen sterische Einschränkungen durch weiter verzweigte Partikel ohne direkte Bindung an das betrachtete Primärpartikel keine Rolle.



**Abbildung 4.24:** Bestimmung der sterisch erreichbaren Oberfläche eines Agglomerates mittels Überprüfung von stochastisch erzeugten Kontaktpunkten auf den Primärpartikeloberflächen. Datensatz nach Tabelle 4.4.

Durch eine einfache Modifikation des beschriebenen Algorithmus kann auch die Erreichbarkeit eines einzelnen Tropfens  $j$  überprüft werden. Die Position des Tropfens innerhalb des lokalen

Koordinatensystems von  $A$  wird durch seinen Mittelpunkt auf der Partikeloberfläche, sowie die Winkel  $\alpha_j$  und  $\beta_j$  bestimmt, vergleiche Abschnitt 4.3.2 bzw. Abbildung 4.5. Die zufällige Kollisionsrichtung  $\mathbf{R}_i$  wird daher bezüglich  $\alpha \in [0, \pi]$  auf  $\alpha^* = \alpha_j \pm 30^\circ$  begrenzt. Dadurch kann der numerische Aufwand (Anzahl  $N_{coll}$ ) eingeschränkt und die Trefferwahrscheinlichkeit des Tropfens erhöht werden. Entsprechend der so gefundenen Kollisionsrichtung wird ein virtuelles Testpartikel  $B$  mit mittlerem Durchmesser auf der Oberfläche des Primärpartikels in  $A$  platziert, das den gerade untersuchten Tropfen  $j$  trägt. Durch die zufällige Wahl der Position kann die gesamte kreisförmige Grundfläche des Tropfens auf dem Partikel berücksichtigt werden. Abbildung 4.25 zeigt die beispielhafte Untersuchung der Sterik eines platzierten Tropfens anhand von vier zufällig gewählten Positionen auf dem Primärpartikel  $A_2$ . Werden umgebende Primärpartikel von  $A$  dabei durchdrungen, ist der Tropfen nicht zugänglich.



**Abbildung 4.25:** Überprüfung der Zugänglichkeit eines Tropfens. Überlappen die Testpartikel  $B$  nicht mit umgebenden Primärpartikeln und liegt der Punktkontakt im benetzten Bereich, gilt der Tropfen als sterisch erreichbar.

Es gelten zwei Abbruchkriterien für die stochastische Überprüfung: Wird nach maximal  $N_{coll} = 1000$  Kontaktpunkten keine sterisch erreichbare Position für das Testpartikel gefunden, wird die Prüfung beendet. Dabei sind sowohl trockene als auch nasse Kollisionen möglich. Wurde der Tropfen in dem stochastischen Ablauf 100 Mal mit einem Kontaktpunkt belegt und dabei keine freie Position gefunden, ist auch ein früherer Abbruch möglich.

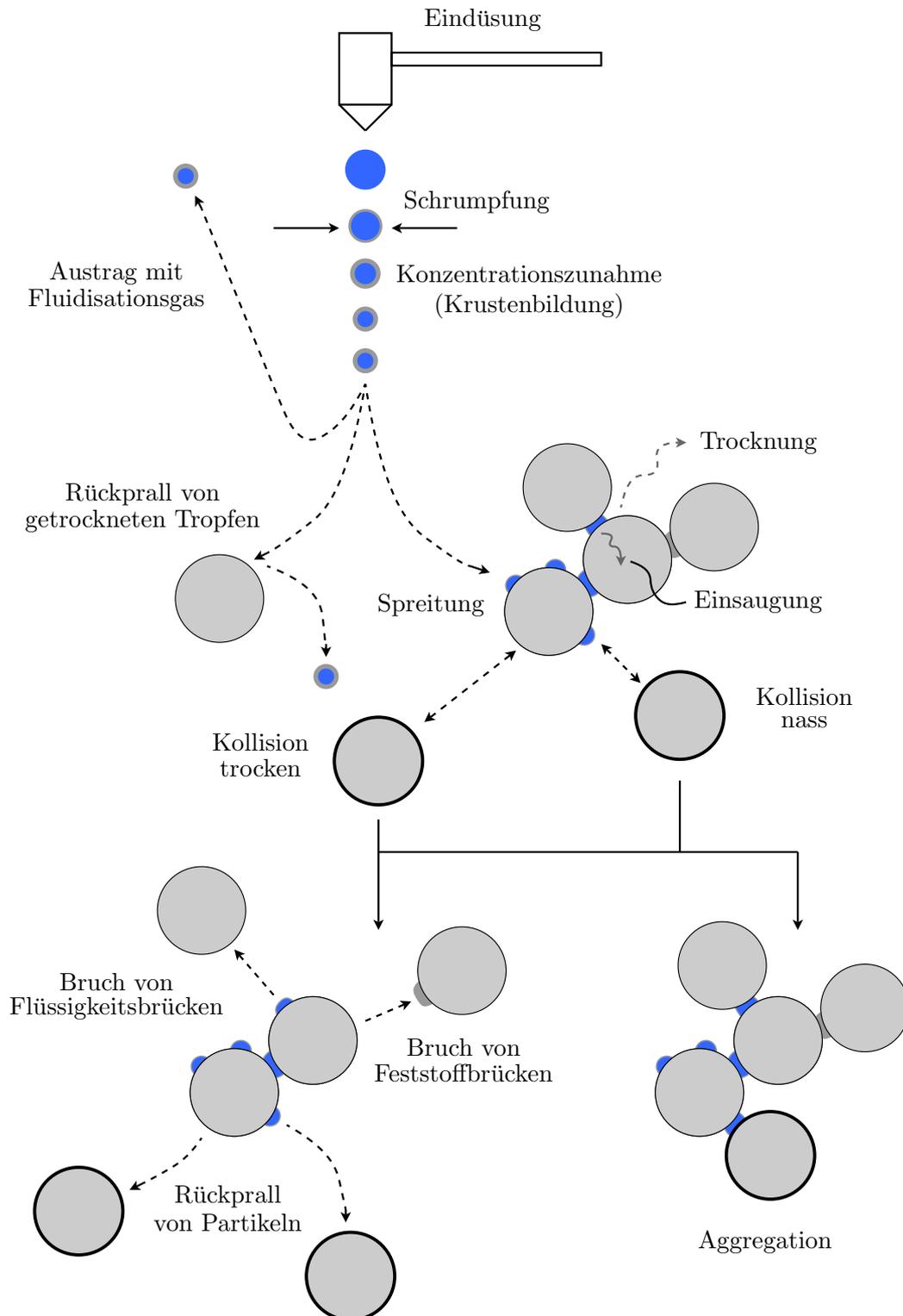
## Kapitel 5

# Modellierung der Mikroprozesse

Statt auf einer einzigen makroskopischen Kinetik basiert die zeitliche Entwicklung einer verteilten Eigenschaft, wie die Größe oder Feuchte der Partikel, innerhalb der stochastischen Simulation auf einer Vielzahl von Mikrokinetiken: Der Gesamtprozesses wird in einzelne Teilvorgänge aufgebrochen. Diese können beliebig fein differenziert werden. Eine solche Herangehensweise bringt einige bedeutende Vorteile mit sich, die sich wie folgt kurz zusammenfassen lassen:

1. Die Kopplung der verteilten Eigenschaften muss nicht explizit berücksichtigt werden, sondern ergibt sich automatisch in der Simulation. Dabei ist die Anzahl der betrachteten Merkmale der dispersen Phase nicht beschränkt.
2. Die Kinetik des Prozesses ist anpassungsfrei. Die MC-Simulation kann daher zur Vorhersage des Prozessergebnisses genutzt werden. Sie ist prädiktiv und basiert ausschließlich auf Material-, Prozess- und Anlagenparametern. Experimentelle Ergebnisse dienen hier zum Vergleich, nicht zur Konfiguration der Simulation.
3. Einflüsse einzelner Mikroprozesse auf Produkteigenschaften können untersucht und nach deren Relevanz in Abhängigkeit von Prozessparametern unterschieden werden. Dies erlaubt z. B. Schlussfolgerungen für die Auswahl von Stellgrößen zum Entwurf von Prozessreglern.
4. Der modularisierte Aufbau des hier vorgestellten Modells erlaubt den einfachen Austausch oder die Erweiterung von Mikroprozessmodellen. Die Güte dieser Modelle und deren Korrelation mit der Realzeit entscheiden letztendlich über die Realitätsnähe der MC-Simulation, die den Prozess als theoretisches Experiment abbildet.

Die MC-Simulation bildet letztendlich nur den Rahmen für die Modellierung eines technischen Prozesses. Die Anpassung an dessen besondere Gegebenheiten wird durch Mikroprozesse realisiert. Tan u. a. (2006) verdeutlichen diese Idee in einem Schema zur Wirbelschicht-Schmelzagglomeration, welches von Terrazas-Velarde (2010) zur Darstellung ihrer Prozesssimulation ebenfalls aufgegriffen wurde (Abbildung 5.1). Danach lassen sich zwei Haupteinflüsse auf die Partikelbildung durch Agglomeration isolieren: Die Trocknung und Einsaugung von Tropfen (thermodynamisch) und die Bewegung der Partikel im Gasstrom (mechanisch). Letztere ruft die Kollision und den Bruch von Partikeln hervor. Diese Teilvorgänge werden auch als partikuläre Prozesse bezeichnet. Im Folgenden werden thermodynamische und mechanische Einflüsse, als auch deren Wirkung auf die Partikelpopulation näher erläutert. Eine besondere Herausforderung stellt die experimentelle Validierung dieser Teilprozesse dar, die sich teilweise jedoch nur unzureichend oder gar nicht isolieren lassen. Als Beispiel ist hier die Einsaugung von Tropfen in poröse Träger oder der Bruch von Flüssigkeitsbrücken zu nennen, die stets im Verbund mit der Trocknung des Binders auftreten. Sofern Möglichkeiten und Daten zur experimentellen Überprüfung der Mikroprozessmodelle vorliegen, werden diese dargestellt.



**Abbildung 5.1:** Mikroprozessschema der Wirbelschicht-Sprühagglomeration in Anlehnung an Tan u. a. (2006) und Terrazas-Velarde (2010).

## 5.1 Konfiguration der Monte-Carlo-Methode

In Kapitel 3 wurde ein Überblick über die Einteilungsmöglichkeiten einzelner MC-Methoden gegeben, die sich hinsichtlich der Regulation der Stichprobe (Teilkapitel 3.2) oder der zeitlichen Entwicklung der Simulation (Teilkapitel 3.3) voneinander unterscheiden. Die unterschiedlichen Methoden wurden bezüglich ihrer Vor- und Nachteile diskutiert und verglichen. Basierend auf der Identifikation der relevanten Mikroprozesse für die Wirbelschicht-Sprühagglomeration erfolgt nun zunächst die konkrete Auswahl der MC-Methode in Bezug auf die oben angeführten Kriterien. Sie bildet das mathematische Gerüst für die Mikroprozesse, die modular eingefügt werden.

### 5.1.1 Simulationsvolumen

Zur Aufrechterhaltung der statistischen Aussagekraft wird die Stichprobe innerhalb der hier angewendeten MC-Methode kontinuierlich reguliert, siehe Teilkapitel 3.2. Die Partikelanzahl  $N_{p,MC}$  wird nach jedem Simulationsschritt überprüft und durch Kopie oder Löschen von Partikeln konstant gehalten. So wird bei jeder virtuellen Probenahme eine identische Partikelkonzentration erzeugt. Der untersuchte Prozess ist aggregationsdominiert, sodass sich die Primärpartikelanzahl im Simulationsvolumen oder auch pro Agglomerat mit fortschreitender Zeit erhöht. Folglich steigt auch der Skalierungsfaktor  $S$  immer weiter an. Im Grenzfall  $S = 1$  entspricht  $N_{pp,MC}$  im Simulationsvolumen der Anzahl  $N_{pp}$  im realen System. Innerhalb der hier vorgestellten Arbeit wird das Simulationsvolumen zu Beginn jeder Rechnung mit  $N_{pp,MC,0} = N_{p,MC} = 1000$  Primärpartikeln gefüllt. Durch die Regulation ist  $N_{p,MC} = const.$  im Simulationsverlauf.

### 5.1.2 Ereignisse und Prozesse

Als „Ereignisse“ im Sinne der stochastischen Simulation werden die binäre Kollision zweier Partikel und die Zugabe eines Bindertropfens zum Simulationsvolumen betrachtet. Dies gilt für den hier vorgestellten Fall der diskontinuierlichen Betriebsweise des Apparates. Im kontinuierlichen Prozess müssen die Zugabe und der Abzug eines Partikels aus dem Simulationsvolumen als weitere mögliche Ereignisse berücksichtigt werden. Pro Simulationsschritt findet genau eines der dargestellten Ereignisse statt, welches entsprechend seiner Wahrscheinlichkeit nach Gleichung 3.9 ausgewählt wird. Nach Festlegung des auszuführenden Ereignisses in jedem Simulationsschritt wird der korrespondierende Zeitschritt berechnet, Gleichung 3.10. Die angewendete MC-Methode gehört also zur Klasse der ereignisgesteuerten Methoden.

Die Berechnung der Länge des Zeitschrittes  $i$  erfordert die Kenntnis der Frequenz der einzelnen Ereignisse  $j$ . Die Rate der Zugabe eines Bindertropfens ergibt sich dazu trivial aus dem Binderstrom  $\dot{M}_l$  in das reale System und dem Skalierungsfaktor  $S$  (Gleichung 3.2) zwischen Simulation und Realvolumen:

$$k_{i,wet} = \dot{N}_{drop} \cdot S \quad , \quad (5.1)$$

wobei der Tropfenanzahlstrom durch

$$\dot{N}_{drop} = \frac{\dot{M}_l}{M_{drop}} = \frac{\dot{M}_l}{\rho_l V_{drop}} = \frac{\dot{V}_l}{V_{drop}} \quad (5.2)$$

gegeben ist.  $M_{drop}$  bzw.  $V_{drop}$  entsprechen der mittleren Masse und dem mittleren Volumen eines Einzeltropfens.  $\rho_l$  ist die Dichte der Binderflüssigkeit.  $\dot{M}_l$  ist als Prozessparameter gegeben oder kann z. B. durch die Gewichtsabnahme des Vorlagebehälters über der Zeit leicht gemessen werden. Die Ermittlung der Kollisionsrate  $k_{i,coll,p}$  eines Partikels ist weitaus weniger einfach. Sie beschreibt nach You u. a. (2004) die mittlere Anzahl der Kollisionen, die ein einzelnes Partikel pro Zeiteinheit erfährt. Es existieren dazu unterschiedliche Ansätze, die im folgenden Teilkapitel 5.2

kurz dargestellt und verglichen werden.  $k_{i,coll,p}$  ist zunächst bezogen auf Partikel und Zeiteinheit. Durch die Multiplikation mit der Simulationspartikelanzahl  $N_{p,MC}$  ergibt sich schließlich die Kollisionsrate im Simulationsschritt  $i$ :

$$k_{i,coll} = k_{i,coll,p} \frac{N_{p,MC}}{2} \quad . \quad (5.3)$$

Der Faktor  $1/2$  ergibt sich durch die Binarität des Ereignisses, an dem jeweils zwei Partikel beteiligt sind (You u. a., 2004). Durch Summation der Raten wird

$$k_{i,tot} = k_{i,coll} + k_{i,wet} \quad (5.4)$$

bestimmt.

Geht man von

- einer konstanten Primärpartikelanzahl  $N_p \approx 300 \cdot 10^6$  im Realsystem (Teilkapitel 3.2),
- $N_{p,MC} = 1000$  gewählten Partikeln im Simulationsvolumen und
- einem Tropfenstrom von  $\dot{N}_{drop} = 1,66 \cdot 10^6$  Tropfen pro Sekunde  
( $\dot{M}_l = 0,2 \text{ kg/h}$ ,  $\rho_l = 1000 \text{ kg/m}^3$ ,  $\bar{d}_{drop} = 40 \text{ }\mu\text{m}$ )

aus, lässt sich die Größenordnung der Raten abschätzen. Bei Annahme einer Kollisionsfrequenz von  $k_{i,coll,p} = 100 \text{ s}^{-1}$  ergibt sich  $k_{i,coll} = 50 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Die Tropfenzugabe wird  $k_{i,wet} = 5,53 \text{ s}^{-1}$ . Es gilt also

$$k_{i,coll} \gg k_{i,wet} \quad . \quad (5.5)$$

Auf etwa 10000 Kollisionsereignisse folgt also die Zugabe eines Tropfens. Die Kollisionsfrequenz bestimmt daher in hohem Maße den zeitlichen Fortschritt der Simulation. Für das oben angeführte Beispiel kann so mit Hilfe von Gleichung 3.11 die mittlere Schrittweite der Simulation abgeschätzt werden:

$$\overline{\Delta t_i} = \frac{1}{k_{i,tot}} \approx \frac{1}{k_{i,coll}} = 0,02 \text{ ms} \quad . \quad (5.6)$$

Als deterministische „Prozesse“ – siehe Abschnitt 3.3.1 – können

- die Trocknung freier Tropfen im Flug,
- die eigentliche Spreitung von Tropfen auf der Partikeloberfläche,
- die Trocknung und Einsaugung von gespreiteten Tropfen auf Partikeln und
- Lösungseffekte des Binders

betrachtet werden. Dies sind kontinuierliche thermodynamische Vorgänge. Im Gegensatz zu den Ereignissen „Tropfenzugabe“ und „Kollision“, die ausschließlich sequenziell auftreten, ereignen sich Prozesse parallel und in jedem Berechnungsschritt. Die Trocknung und Einsaugung gespreiteter Tropfen wird in dieser Arbeit als Prozess berücksichtigt. Sie umfasst auch die Tropfen, die als Flüssigbrücke zwischen zwei Partikeln fungieren.

Die Trocknung freier Tropfen im Flug wird gesondert betrachtet. Sie wird zeitlich nicht diskretisiert. Zusammen mit der Spreitung eines Tropfens auf einem Partikel wird sie innerhalb des Ereignisses „Tropfenzugabe“ berechnet und in einem Zeitschritt abgeschlossen. Nähere Erläuterungen dazu finden sich im Teilkapitel 5.3.1. Wie die Trocknung im Flug wird auch die Formgebung von Tropfen auf der Partikeloberfläche als schnell angenommen. Bakshi u. a. (2007) untersuchten das Auftreffen von Tropfen auf sphärischen Partikeln mittels optischer Messmethoden. Die zeitliche Auflösung der Messungen bewegte sich im Bereich von Millisekunden. In der vorliegenden Arbeit wird daher von einer augenblicklichen Einnahme der Gleichgewichtsform des Tropfens ausgegangen, siehe Abschnitt 4.3.2. Lösungseffekte treten auf, wenn frische Bindertropfen auf teilweise oder bereits vollständig getrocknete Tropfen auf der Partikeloberfläche treffen. Dieser Fall wird hier nicht näher untersucht. Tropfen bleiben bei auftretenden Überlappungen eigenständig, was ebenso auf deren Konzentration, Volumen und Aggregatzustand zutrifft.

### 5.1.3 Stochastisch verteilte Größen

Die Anwendung der MC-Methode beruht auf der Verwendung von Zufallszahlen. Diese werden zur Beschreibung von chaotischen, physikalisch kaum erfassbaren Vorgängen (z. B. Kollision von Partikeln) oder auch von verteilten Größen (z. B. Primärpartikelmasse) genutzt. Zur Erzeugung der Zufallszahlen werden die Generatoren *rand* (gleichverteilt in  $r \in [0, 1]$ ) und *randn* (normalverteilt um Mittelwert  $\bar{r}_n = 0$  mit Standardabweichung  $\sigma_{r_n} = 1$ ) gebraucht, die als Standardanwendung in der kommerziellen Berechnungssoftware MATLAB (The MathWorks, Inc.) eingebettet sind. Tabelle 5.1 stellt eine Übersicht sämtlicher Zufallsvariablen dar, die innerhalb der MC-Simulation gebraucht werden. Durch die Anpassung

$$r^* = a + (b - a) \cdot r \quad (5.7)$$

kann eine gleichverteilte Zufallszahl  $r^*$  im Intervall  $[a, b]$  aus einer gleichverteilten Zufallszahl  $r \in [0, 1]$  erzeugt werden. Ebenso liefert

$$x_n = \bar{x}_n + \sigma_{x_n} \cdot r_n \quad (5.8)$$

eine Größe  $x_n$ , die um deren Mittelwert  $\bar{x}_n$  mit der Standardabweichung  $\sigma_{x_n}$  normalverteilt ist.  $r_n$  ist eine normalverteilte Zufallszahl. Für sie gilt:  $\bar{r}_n = 0$ ,  $\sigma_{r_n} = 1$ .

**Tabelle 5.1:** Ausdruck der Verteilung von Modellparametern durch Zufallszahlen.

Bereich	Größe	Symbol	Verteilung
Simulation	Kopie und Löcher von Partikeln	–	gleichverteilt
	Auswahl des Kollisionspartner	–	gleichverteilt
	Kollisionsgeschwindigkeit	$v_{coll,eff}$	gleichverteilt
	Ereignisauswahl	–	gleichverteilt
	Zeitschrittweite	$\Delta t_i$	gleichverteilt
Prozess	Austrittswinkel eines Tropfens aus der Düse	$\gamma_{drop}$	normalverteilt
	Kollisionsrichtung	$\alpha, \beta$	gleichverteilt
	Kollisionsgeschwindigkeit	$v_{coll}$	normalverteilt
	Höhe der Wirbelschicht	$h_{bed}$	normalverteilt
Material	Trockenmasse eines Primärpartikels	$M_{pp}$	normalverteilt
	Ausgangsmasse eines Einzeltropfens	$M_{drop,0}$	normalverteilt
	Oberflächenrauigkeit von Partikeln	$h_a$	normalverteilt
Morphologie	Auswahl des geometrischen Partikelzentrums	–	gleichverteilt

Im Sinne der stochastischen Methode muss jede Simulation, die einem einzigen Zufallsexperiment entspricht, mehrfach wiederholt und makroskopische Größen über all diese Simulationsergebnisse gemittelt werden. Nur so können Vergleiche zu experimentell erzeugten Daten gezogen werden. Maisels u. a. (2004) schlagen dazu die Mittelwertbildung aus fünf Simulationen vor. Sofern nicht anders beschrieben, wird in dieser Arbeit auf die Wiederholung von Simulationen verzichtet. Dies dient der Einsparung von Rechenaufwand. Es wird davon ausgegangen, dass das Ableiten von Trends und qualitative Vergleiche zu Experimenten auch nach einfacher Durchführung von Simulationen möglich sind.

## 5.2 Bewegung der Partikel

Die Translation von Einzelpartikeln kann mittels Kopplung von Diskrete-Elemente-Methoden (DEM) und fluiddynamischen Berechnungen (engl. „Computational Fluid Dynamics“, CFD)

modelltheoretisch untersucht werden (Fries u. a., 2011). Dabei berücksichtigt die DEM die Interaktion der Partikel untereinander als auch die Stöße zwischen Partikeln und Apparatewand. Die Bewegung der dispersen Phase wird im diskreten Fall durch die *Newton'schen* Bewegungsgleichungen beschrieben. Die orts aufgelöste partikuläre Phase wird innerhalb der Rechnung dann an die CFD übergeben, die wiederum die Fluidodynamik der kontinuierlichen Phase durch Lösung der *Navier-Stokes-Gleichungen* in den vordefinierten Gitterzellen ermittelt. Zur deterministischen Berechnung von Mehrphasenströmungen können zwei Hauptansätze verfolgt werden: Die *Euler'sche* Betrachtungsweise überträgt jeder Phase einen Kontinuumscharakter. Die Betrachtung nach *Lagrange* untersucht die Trajektorie einzelner Individuen. Gebräuchlich ist eine Kombination beider Ansätze zur Beschreibung des Fluids (*Euler*) und der dispersen Phase (*Lagrange*), siehe z. B. Tanaka u. Tsuji (1991). Moderne CFD-DEM-Kopplungen beschreiben auch die disperse Phase als Kontinuum. So können selbst sehr dichte Zwei-Phasen-Strömungen numerisch berechnet werden (Fries u. a., 2011). Die DEM-CFD-Kopplung ist sehr rechenintensiv, daher sind nur kurze Prozesszeiten darstellbar. Das Modell bildet jedoch das Originalsystem in Partikelgröße und -anzahl detailgetreu ab (Radeke u. a., 2010). Dadurch kann der Einfluss unterschiedlicher Apparategeometrien (Zerschläger, Strahlschicht, Wurster-Einsatz) oder Prozessparameter (Gasgeschwindigkeit) auf die Partikelbewegung untersucht werden.

Eine experimentelle Validierung solcher Rechnungen erfolgt durch die PIV-Messung (engl. „Particle Image Velocimetry“, PIV). Diese bestimmt die lokal gemittelten Geschwindigkeiten von Partikeln in der Wirbelschicht. Durch Kombination der PIV mit Bildauswerteverfahren kann auch die Volumenkonzentration von Partikeln ermittelt werden (van Buijtenen u. a., 2011; Börner u. a., 2011). Dafür lassen sich allerdings nur Partikel in Monolage untersuchen, d.h. das oftmals die Tiefe der Wirbelschichtapparatur durch Pseudo-2D-Anlagen kompensiert wird und so Wandreibungseffekte überproportional Einfluss auf das Messergebnis nehmen können. Weiterführend werden DEM-Modelle oder PIV-Messungen auch zur Definition von Zonen innerhalb des Apparates benutzt (Maronga u. Wnukowski, 1997). Solche Kompartiment-Modelle unterteilen den Prozessraum in Benetzungs-, Trocknungs- oder inaktive Zonen. Diese sind durch die darin ablaufenden Mikroprozesse definiert. Die zur deterministischen Berechnung der Kompartiment-Modelle notwendigen Austauschraten zwischen den Zonen oder auch die Verweilzeit der Partikel in einer Zone können durch DEM-CFD-Berechnungen ermittelt werden. Eine weitere, recht neue Möglichkeit zur experimentellen Untersuchung der Partikelbewegung bietet das „Magnetic Monitoring“ (Mohs u. a., 2009). Dabei werden magnetische Tracer-Partikel in einem dreidimensionalen Detektorfeld verfolgt. Diese Methode ist nicht-invasiv und stellt neben der örtlichen Position des Partikels auch dessen Orientierung, Beschleunigung und Geschwindigkeit zeitlich aufgelöst dar. Nachteil der Methode ist jedoch die minimal notwendige Größe der Tracer-Partikel und – aufgrund der zu verhindernden Dichteunterschiede – die beschränkte Auswahl an Feststoffen ( $\rho_p \approx \rho_{tracer}$ ). Sie erlaubt desweiteren nur die Verfolgung von Einzelpartikeln, kann also keine Aufschlüsse zur Wechselwirkung mit anderen Partikeln geben.

In der stochastischen Berechnung stellt das Simulationsvolumen eine repräsentative Verkleinerung des Realsystems dar. Die Bewegung der Simulationspartikel darin kann auf zwei unterschiedlichen Wegen untersucht werden. Trajektorielle Methoden beruhen z. B. auf der *Brown'schen* Bewegung und kommen oftmals in der molekulardynamischen Betrachtung von dispersen Systemen zum Einsatz (Gutsch u. a., 1995). Dabei wird die Trajektorie von Einzelpartikeln verfolgt. Auch diese Methode ist sehr rechenintensiv und kann gewöhnlich nur 500 bis 1000 Partikel erfassen (Kruis u. a., 2000). Alternativ dazu kann die DSMC (engl. „Direct Simulation Monte Carlo“) nach Bird (1976) angewendet werden. Hier spielt die örtliche Position der Individuen (Partikel, Tropfen) keine Rolle. Statt aus räumlicher Nähe und Bewegungsrichtung ergeben sich Kollisionspartner durch stochastische Auswahl aus einer Gitterzelle des Simulationsvolumens. Huilin u. a. (2006) zeigen diese Verwendung der DSMC zur Berechnung der Partikelkollisionen innerhalb eines *Euler-Lagrange-Ansatzes*. Die DSMC setzt dabei die Kenntnis der Kollisionsfrequenz voraus, also die zeitliche Häufigkeit mit der ein Partikel eine Kollision

erfährt. In DEM-Modellen und trajektoriiellen MC-Methoden ergibt sich dieser Parameter direkt aus der dynamischen Ortsveränderung der Partikel. Neben der Frequenz folgt auch die Kollisionsgeschwindigkeit aus der Bewegung der Partikel im Gasstrom. Sie entscheidet über die beim interpartikulären Stoß zu dissipierende Energie. Konsequenz einer sehr hohen Kollisionsgeschwindigkeit ist die Erhöhung der viskosen *Stokes-Zahl*  $St_v$ , Gleichung 4.3. Der Binderfilm ist dann nicht mehr in der Lage, die Energie des Stoßes zu dissipieren. Selbst auf benetzten Kontaktflächen kann so keine Aggregation mehr stattfinden. Bruchereignisse, bei denen bereits ausgebildete Binderbrücken innerhalb der Partikelstruktur diese Energie aufnehmen und durch Verformungsarbeit abbauen, sind eine weitere mögliche Folge.

Die innerhalb dieser Arbeit verwendete Berechnungsgrundlage zählt zu den DSMC-Methoden. Es liegen keine Informationen zu den Trajektorien der Einzelpartikel vor. Die Wirbelschicht wird als idealer Rührkesselreaktor ohne einzelne Kompartments betrachtet. Eine solche Annahme ist vor allem für kleine Apparate begründet, in denen eine homogene, intensive Durchmischung der Partikel besteht und der Sprühkegel der Düse den kompletten Prozessraum erfassen kann. Die hier verwendeten Modelle zur Berechnung der Kollisionsfrequenz und -geschwindigkeit werden nun kurz dargestellt. Der Terminus „Kollision“ wird in diesem Zusammenhang ausschließlich zur Beschreibung der binären Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln verwendet. Die Interaktion der Partikel mit der inneren Apparatewand, dem Anströmboden, der Düse oder anderen eventuellen Einbauten im Prozessraum wird als Kollision nicht berücksichtigt.

### 5.2.1 Kollisionsfrequenz

Wie in Abschnitt 5.1.2 gezeigt wurde, hat die Kollisionsrate  $k_{i,coll}$  eine große Bedeutung sowohl für den zeitlichen Fortschritt der Rechnung als auch für den damit verbundenen Rechenaufwand: Ist sie sehr groß, wird die Zeitschrittweite  $\Delta t_i$  sehr klein, siehe Gleichung 3.10 und 5.4. Entsprechend viele Rechnungsdurchläufe sind notwendig, um längere Prozesszeiten zu simulieren.

#### Beeinflussung der Prozesskinetik

Ein zweiter wesentlicher Einfluss der Kollisionsfrequenz begründet sich in der Thermodynamik des Prozesses, die wiederum direkte Auswirkung auf die Kinetik der Aggregation hat. Zur erfolgreichen Brückenbildung zwischen zwei kollidierenden Partikel muss eine Kollision auf benetzten Stellen der Partikeloberfläche erfolgen, siehe Kapitel 4. Die Wahrscheinlichkeit  $P_{wet}$  einer „nassen“ Kollision zwischen zwei Primärpartikeln lässt sich aus dem Verhältnis der benetzten zur gesamten Partikeloberfläche ableiten:

$$P_{wet} = 2 \varphi_{wet} \approx \frac{N_{coll,wet}}{N_{coll}} \quad . \quad (5.9)$$

$P_{wet}$  entspricht auch gleichzeitig dem Anteil nasser Kollisionen an der Gesamtanzahl aller erfolgten Kollisionen  $N_{coll}$  zwischen zwei Partikeln. Da beide Oberflächen der Kollisionspartner berücksichtigt werden, aber nur jeweils eine Kontaktfläche benetzt sein muss, ergibt sich der Vorfaktor 2.  $\varphi_{wet}$  bezeichnet den Benetzungsgrad der insgesamt vorhandenen, sterisch zugänglichen Partikeloberfläche. Für die Kollision zweier Primärpartikel folgt also

$$\varphi_{wet} = \frac{A_{p,tot,wet}}{A_{p,tot}} = \frac{A_{pp,1,wet} + A_{pp,2,wet}}{A_{pp,1} + A_{pp,2}} \quad . \quad (5.10)$$

Im Prozessverlauf sinkt die zugängliche Oberfläche des Systems ab, da pro Brückenbildung ein Anteil der Primärpartikeloberfläche durch die Brücke abgeschattet wird. Geht man z. B. von einer maximal möglichen Koordinationszahl  $K_{max} = 6$  aus, entspricht diese Fläche

$$A_{pp,cover} = \frac{A_{pp}}{K_{max}} = \frac{\pi}{6} d_{pp}^2 \quad (5.11)$$

pro Brücke und Primärpartikel. Diese Minimalabschätzung entspricht dem in Abschnitt 4.2.1 vorgestellten Positionskonzept. Komplexe dreidimensionale Agglomeratstrukturen weisen in der Regel geringere Koordinationszahlen auf, die Struktur ist also weniger kompakt. Dadurch erlangen sterische Effekte einen stärkeren Einfluss, sodass eine einzelne Brücke oft auch größere Bereiche der Partikeloberfläche sterisch abschattet. Die frei zugängliche Oberfläche aller Partikel,

$$A_{p,tot} = N_{pp} \cdot A_{pp} - 2 N_{bridge} \cdot \frac{A_{pp}}{K_{max}} \quad , \quad (5.12)$$

die zur Abscheidung von Tropfen aber auch zur Kollision mit anderen Partikeln zur Verfügung steht, sinkt mit abnehmender Partikelanzahl, wobei die Anzahl der Brücken

$$N_{bridge} = N_{pp} - N_p \quad (5.13)$$

gerade der Partikelabnahme entspricht. In Folge dessen steigt der Benetzungsgrad, da sich neu ins System eingebrachte Tropfen auf immer weniger Fläche verteilen können. Betrachtet man nun das Gesamtsystem, lässt sich anhand des Benetzungsgrades die Wahrscheinlichkeit, dass im System abgeschiedene Tropfen getroffen werden, in Abhängigkeit von der Anzahl der erzeugten Kollisionen  $N_{coll}$  berechnen,

$$P_{drop,wet} = 1 - (1 - \varphi_{wet})^{N_{coll}} \quad . \quad (5.14)$$

Ein Tropfen unterliegt nach seiner Abscheidung den thermodynamischen Vorgängen Trocknung (Schrumpfung und Verfestigung) sowie – im Fall eines porösen Trägers – Einsaugung in die Partikelstruktur (Schrumpfung). Beide Effekte führen zu einer Deaktivierung des Tropfens für Aggregationsvorgänge. Daneben sorgen sowohl die sterische Hinderung der Zugänglichkeit einzelner Tropfen als auch die Nichterfüllung des *Stokes*-Kriteriums (Ungleichung 4.9) im Rahmen einer nassen Kollision für eine indirekte Deaktivierung von Bindertropfen. Im Folgenden sollen zunächst jedoch nur Schrumpfung und Einsaugung berücksichtigt werden. Den Zusammenhang zwischen Kollisionsfrequenz und Thermodynamik verdeutlicht die Berechnung der Gesamtkollisionsanzahl

$$N_{coll} = k_{i,coll,p} \cdot \frac{N_p}{2} \cdot \Delta t_{shrink} \quad (5.15)$$

im betrachteten System während der Anwesenheit eines Tropfens im flüssigen Zustand. Aufgrund sinkender Partikelanzahlen  $N_p$  verlangsamt sich im Prozessverlauf auch die Zunahme der Kollisionsanzahl  $N_{coll}$ . Dies wirkt sich – trotz eines steigenden Benetzungsgrades  $\varphi_{wet}$  – als Abnahme der Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision  $P_{drop,wet}$  im Prozessverlauf aus.  $k_{i,coll,p}$  wird hier als konstant angenommen. Die Schrumpfung des Tropfens ist ein kontinuierlicher Vorgang, wird für diese Betrachtung aber vereinfachend als diskret betrachtet. So bleibt der flüssige Tropfen während der Zeitspanne  $\Delta t_{shrink}$  unverändert in Konzentration und Größe. Wird  $\Delta t_{shrink}$  überschritten, gilt der Tropfen als getrocknet und damit deaktiviert. Wie aus Gleichung 5.14 hervorgeht, steigt die Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision innerhalb von  $\Delta t_{shrink}$  mit der Anzahl der Kollisionen an. Dies kann zum einen durch die Erhöhung der Kollisionsfrequenz  $k_{i,coll,p}$  erreicht werden, zum anderen durch die Verlangsamung der Schrumpfung des Tropfens. Die Schrumpfungsdauer kann ausschließlich durch Prozess- und Materialparameter beeinflusst werden. Sie wird an dieser Stelle zunächst als gegeben angenommen.

### Grenzfallbetrachtung

Unter Nichtberücksichtigung der Schrumpfung des Tropfens, der sterischen Hinderung durch die Partikelstruktur und des *Stokes*-Kriteriums kann die maximale Aggregationsrate analytisch aus der Tropfenzugaberate bestimmt werden,

$$\frac{dN_p}{dt} = -\dot{N}_{drop} \quad . \quad (5.16)$$

Die Abnahme der Gesamtpartikelanzahl im Realsystem entspricht also der Anzahl der zugegebenen Tropfen. Diese werden augenblicklich zur Brückenbildung konsumiert: Jeder Einzeltropfen bildet jeweils eine Binderbrücke. Neben der Tropfenzugaberate kann auch die Kollisionshäufigkeit  $k_{i,coll,p}$  der Partikel zur Ableitung einer maximalen Aggregationsgeschwindigkeit genutzt werden, siehe dazu Abschnitt 6.1.2. Die Integration von Gleichung 5.16 liefert die Partikelanzahl im System zum Zeitpunkt  $t$ ,

$$N_p = N_{p,0} - \dot{N}_{drop} \cdot t \quad , \quad (5.17)$$

bzw. das Verhältnis

$$\frac{N_p}{N_{p,0}} = 1 - \frac{\dot{N}_{drop}}{N_{p,0}} \cdot t \quad . \quad (5.18)$$

Dabei entspricht  $N_p(t=0) = N_{p,0} = N_{pp}$ . Diese theoretische Grenzkurve kann in keinem Fall unterschritten werden. Sie stellt die maximale Aggregationsrate

$$I_{agg,max} = 1 - \frac{N_p}{N_{pp}} = \frac{\dot{N}_{drop}}{N_{pp}} \cdot t \quad (5.19)$$

dar. Für lange Berechnungszeiten  $t$  kann  $I_{agg,max} > 1$  werden, was den theoretischen Charakter der Kurve, die ausschließlich auf einer Bilanzierung der Tropfenzugabe beruht, verdeutlicht. Ein Erliegen der Aggregation bei  $N_p = 1$  wird – wie auch die Deaktivierung von innerhalb der Partikelstruktur abgeschiedenen Tropfen durch sterische Hinderung – nicht berücksichtigt. Die Aggregationsrate des realen Prozesses lässt sich unter Berücksichtigung der Verweilzeit eines aktiven Tropfens  $\Delta t_{shrink}$  und der tatsächlichen Kollisionsfrequenz durch eine Erweiterung der Gleichung 5.16 wie folgt beschreiben:

$$\frac{dN_p}{dt} = -P_{drop,wet} \cdot \dot{N}_{drop} \quad . \quad (5.20)$$

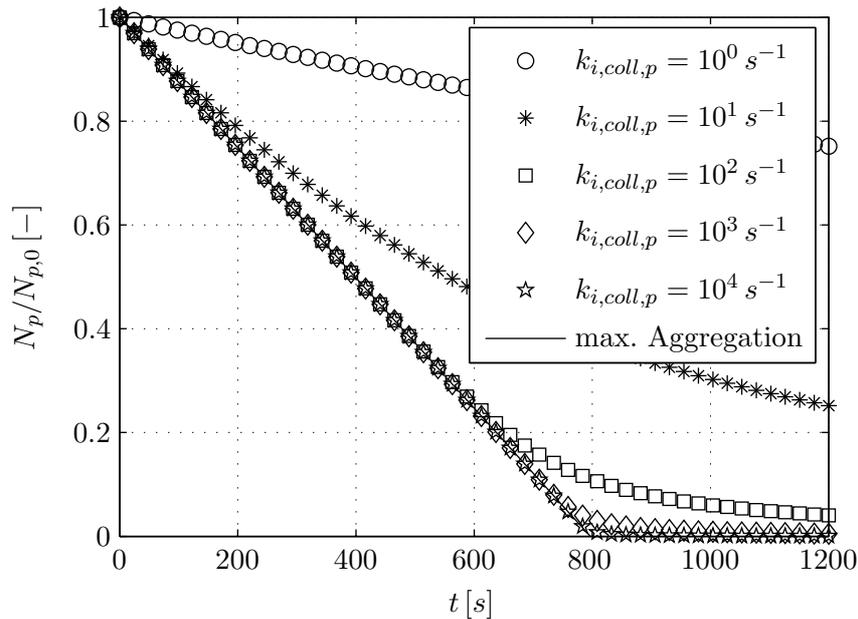
Anhand der vergleichenden Darstellung der Kurven für Gleichung 5.16 und 5.20 kann der Einfluss der Kollisionsfrequenz anschaulich diskutiert werden. Dazu wird der in Tabelle 5.2 dargestellte Parametersatz zugrunde gelegt. Die Stoffwerte beziehen sich auf unporöse Glaspartikel (Feststoff) und eine HPMC-Lösung (Binderflüssigkeit). Sowohl Primärpartikel als auch Tropfen werden monodispers vorgelegt. Die Thermodynamik des Prozesses wird hier ausschließlich über die Trocknungszeit  $\Delta t_{shrink}$  der gespreiteten Tropfen erfasst.

Die Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen eine Variation der partikelbezogenen Kollisionsfrequenz  $k_{i,coll,p}$  und deren Auswirkung auf die Abnahme der Partikelanzahl im System sowie auf die Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision  $P_{drop,wet}$  im Zeitverlauf. Je höher  $k_{i,coll,p}$  gewählt wird, desto schneller verläuft die Anzahlabnahme der Partikel. Bei  $k_{i,coll,p} = 10^4 s^{-1}$  wird bereits die theoretische Grenzkurve wiedergegeben, die dem Fall  $k_{i,coll,p} \rightarrow \infty$  exakt entspricht. Dies kommt der sofortigen Ausbildung einer Binderbrücke nach Spreitung eines Tropfens gleich. Wie in Abbildung 5.3 deutlich wird, liegt die Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision bei niedrigen Kollisionsfrequenzen bereits zu Prozessbeginn unter dem Maximalwert  $P_{drop,wet} = 1$ . Im Verlauf der Rechnung fällt dieser Wert als gekoppelter Effekt eines zwar zunehmenden Benetzungsgrades aber auch einer sich verlangsamenden Kollisionsanzahlzunahme ab, siehe Gleichung 5.14. Nach etwa  $t = 800 s$  Prozesszeit sinkt die Grenzkurve unter  $N_p < N_{p,0}$ . Bei Aggregation unter hohen Kollisionsfrequenzen  $k_{i,coll,p} \geq 10^3 s^{-1}$ , die der Grenzkurve nahezu entspricht, fällt  $P_{drop,wet}$  folgerichtig auf Null ab.

Bei sehr hohen Kollisionsfrequenzen  $k_{i,coll,p}$  wird der Einfluss der Thermodynamik, hier vereinfacht ausgedrückt durch die Verweilzeit des Tropfens  $\Delta t_{shrink}$ , auf das Wachstum der Partikel komplett unterdrückt. Dies ist zutreffend für alle Verläufe auf oder nahe der Grenzkurve 5.16. Sinnbildlich ist die Verweildauer eines Tropfens dann völlig unerheblich, da durch eine sehr hohe Anzahl an Kollisionen ein beinahe augenblicklicher Verbrauch des Tropfens nach Abscheidung ermöglicht wird. Diese Situation wird in Abbildung 5.4 durch die Kurven  $k_{i,coll,p} = 10^4 s^{-1}$  bei

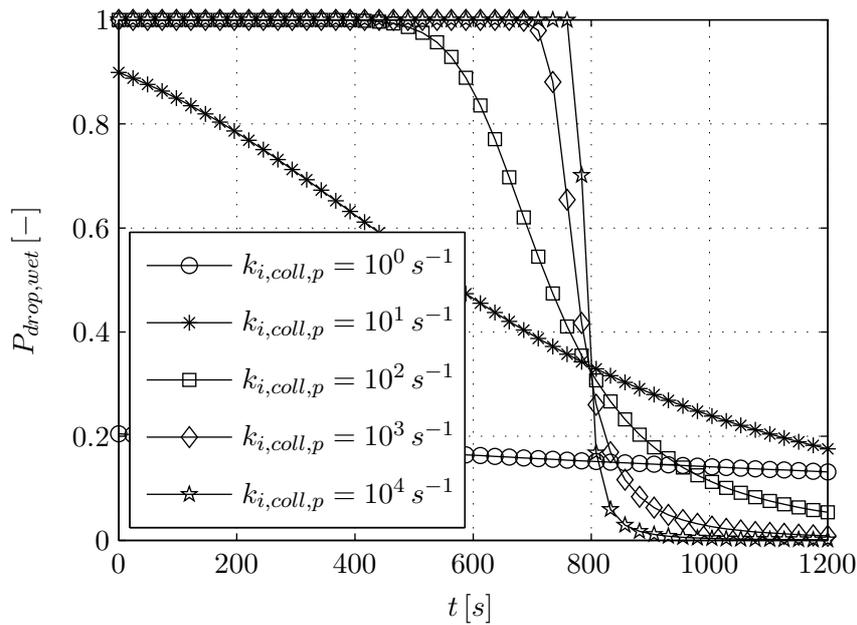
**Tabelle 5.2:** Standard-Parametersatz der Simulation.

Größe	Symbol	Wert	Einheit
Bettmasse	$M_{bed}$	0,85	kg
Primärpartikeldurchmesser	$d_{pp}$	80	$\mu m$
Primärpartikeldichte	$\rho_{pp}$	2500	$kg/m^3$
Durchmesser der Bindertropfen	$d_{drop}$	40	$\mu m$
Volumenstrom des Binders	$\dot{V}_l$	200	ml/h
Dichte der Binderflüssigkeit	$\rho_l$	1014	$kg/m^3$
Massenanteil des Binder	$w_b$	6	Massen-%
Kontaktwinkel des Binders	$\vartheta$	40	°
Gastemperatur	$\vartheta_g$	70	°C
Gasdichte	$\rho_g$	1,028	$kg/m^3$
Kinematische Viskosität des Gas	$\nu_g$	$1.9615 \cdot 10^{-5}$	$m^2/s$
Gasmassenstrom	$\dot{M}_g$	25	kg/h
Kollisionsfrequenz der Einzelpartikel	$k_{i,coll,p}$	100	$s^{-1}$
Trocknungszeit der Einzeltropfen	$\Delta t_{shrink}$	1	s
Anzahl der Simulationspartikel	$N_{p,MC}$	1000	—



**Abbildung 5.2:** Relative Abnahme der Partikelanzahl über der Zeit. Die Datenpunkte entsprechen unterschiedlichen Kollisionsfrequenzen, während die maximale Aggregationsrate als durchgezogene Kurve dargestellt ist. Parameter aus Tabelle 5.2.

langsamer ( $\Delta t_{shrink} = 1 s$ ) und schneller Trocknung ( $\Delta t_{shrink} = 0,1 s$ ) verdeutlicht. Beide Kurven fallen auf der Grenzkurve zusammen. Bei niedrigen Kollisionsfrequenzen  $k_{i,coll,p} = 10 s^{-1}$  wird die Aggregationsrate in erheblichem Maße durch die Schrumpfungszeit der Tropfen beeinflusst. Die anfängliche Partikelanzahl wird bei schneller Trocknung nach 1200 s Prozesszeit auf nur etwa 85% reduziert. Bei 10-facher Schrumpfungsdauer dagegen verkleinert sich die Partikelanzahl auf etwa 25% des Ausgangswertes. Da Partikel wesentlich seltener kollidieren, entscheidet die Verweildauer des aktivierten Tropfens auf den Partikeln über eine erfolgreiche

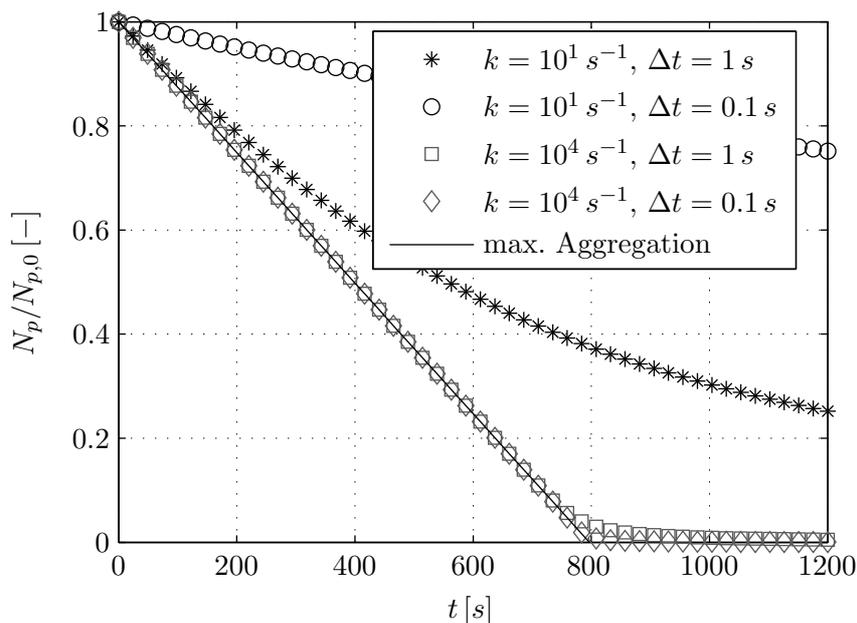


**Abbildung 5.3:** Zeitlicher Verlauf der Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision im Prozess (Grenzkurve  $P_{drop,wet} = 1$ ). Bei geringen Kollisionsfrequenzen liegt die Wahrscheinlichkeit schon zu Prozessbeginn teilweise deutlich unter dem Wert Eins. Parameter aus Tabelle 5.2.

(nasse) Kollision. Für den in Tabelle 5.2 dargestellten Fall bedeckt ein Einzeltropfen rund 23% der Primärpartikeloberfläche. Durch Umstellen der Gleichung 5.14 wird eine Kollisionsanzahl  $N_{coll} = 17,7$  ermittelt, um den nassen Tropfen mit einer Wahrscheinlichkeit von  $P_{drop,wet} = 0,99$  zu treffen. Diese Zahl wird bei  $k_{i,coll,p} = 10 s^{-1}$  weder innerhalb der kurzen, noch innerhalb der längeren Verweildauer erreicht. Bei einer Kollisionsrate von  $k_{i,coll,p} = 10^4 s^{-1}$  kollidiert das Partikel selbst innerhalb von  $\Delta t_{shrink} = 0,1 s$  noch 1000 Mal. Folglich müsste die Schrumpfungsdauer des Tropfens unter  $0,0017 s$  liegen, um einen signifikanten Einfluss der Thermodynamik auf das Partikelwachstum herstellen zu können. Im Fall der Grenzkurvennähe spielen auch stochastische Effekte, wie die Kollisionsrichtung oder eine räumliche Partikelstruktur (sterische Abschattung von Tropfen) keine Rolle mehr. Das Ergebnis kann deterministisch reproduziert werden.

## Modell

Die interpartikuläre Kollisionsfrequenz ist nach Terrazas-Velarde (2010) einer der wichtigsten Einflussfaktoren innerhalb des theoretischen Modells, um die Kinetik des Agglomerationsprozesses zu erfassen. Nichtsdestotrotz finden sich kaum allgemeingültige Ansätze zur Messung oder Berechnung des Parameters in der bisher veröffentlichten Literatur. Die Schwierigkeit bei der theoretischen Bestimmung der Kollisionsfrequenz besteht in der hohen Anzahl der Individuen, deren Trajektorien in Wechselwirkung stehen und zu möglichen Kollisionen führen können. Diese müssen daher gekoppelt betrachtet werden. Desweiteren werden Kollisionsereignisse auf sehr kurzen Zeitskalen detektiert, was vor allem die Realisierung eines Messaufbaus erschwert. Im Rahmen des Agglomerationsprozesses stellt sich zusätzlich die Frage nach einer genauen Definition der Kollision. Modellhaft wird oft die bloße, schwingende Berührung von Partikeln an gleichbleibenden Oberflächensegmenten als Kollision gewertet. Innerhalb der Agglomeration aber schließt die Kollision eine Neuorientierung zweier Partikel zueinander innerhalb von sich wiederholenden Stößen ein, wodurch nasse Kollisionen zur Brückenbildung gefördert werden. Diese Unterscheidung hat vor allem Einfluss auf die Größenordnung der Kollisionsrate.



**Abbildung 5.4:** Relative Abnahme der Partikelanzahl für unterschiedliche Kollisionsfrequenzen bei langsamer und schneller Schrumpfung eines Tropfens. Erst bei  $P_{drop,wet} < 1$  wird ein Einfluss von  $\Delta t_{shrink}$  deutlich. Parameter aus Tabelle 5.2.

Nachfolgend werden nun einige Korrelationen zur Bestimmung der Kollisionsfrequenz dargestellt. Diese basieren auf Annahmen der kinetischen Gastheorie (Bird, 1994): Die kollidierenden Teilchen

- sind starre Kugeln gleich großer Masse,
- haben ein gegenüber dem Apparat verhältnismäßig kleines Gesamtvolumen,
- wechselwirken aufgrund geringer Anzahlkonzentration nahezu ausschließlich über binäre Kollisionen,
- befinden sich in permanenter regelloser Bewegung und
- sind in hinreichend großer Anzahl vorhanden, sodass eine statistische Betrachtung möglich und sinnvoll ist.

Tanaka u. Tsuji (1991) schlagen ein deterministisches Kollisionsmodell vor, in dem jedes Partikel einen Kollisionszylinder aufspannt. Dessen Grundfläche ergibt sich bei monodispersen Partikeln mit dem Durchmesser  $d_p$  zu

$$A_{coll} = \frac{\pi}{4} (2d_p)^2 \quad . \quad (5.21)$$

Die Höhe des Kollisionszylinders  $h_{coll}$  folgt in einem Zeitintervall  $\Delta t$  aus der Relativgeschwindigkeit

$$\mathbf{v}_{p,rel} = \mathbf{v}_{p,1} - \mathbf{v}_{p,2} \quad (5.22)$$

der beiden betrachteten Partikel zueinander,

$$h_{coll} = v_{p,rel} \cdot \Delta t \quad , \quad (5.23)$$

wobei  $v_{p,rel} = \|\mathbf{v}_{p,rel}\|$  gilt. Das Partikel 1 kollidiert nun mit dem Partikel 2, wenn sich dessen Schwerpunkt innerhalb des Kollisionszylinders  $V_{coll} = h_{coll} \cdot A_{coll}$  befindet. Um eine ganzheitliche Aussage über alle vorhandenen Partikel treffen zu können, muss dieser Sachverhalt für

jedes Partikel  $i$  mit jedem Partikel  $j$  überprüft werden. Dies zieht einen hohen mathematischen Aufwand der Ordnung  $\mathcal{O}(N_p^2)$  nach sich, was diese Berechnungsart einer Mehrphasenströmung eher unhandlich macht (Crowe u. a., 1998). Die Kollisionsfrequenz ergibt sich letztlich zu

$$k_{coll,p} = A_{coll} \cdot n \cdot \bar{v}_{p,rel} \quad . \quad (5.24)$$

$n$  ist hierin die Partikelanzahlkonzentration pro Volumen der fluidisierten Schüttung,

$$n = \frac{1 - \varepsilon}{\bar{V}_p} \quad , \quad (5.25)$$

und  $\bar{v}_{p,rel}$  die mittlere Relativgeschwindigkeit aller Partikelpaare  $i$  und  $j$ . Zur Begrenzung des Rechenaufwands kann die Partikelanzahl in DEM-Modellen skaliert werden, sodass die Trajektorie eines Simulationspartikels eine ganze Klasse realer Partikel verkörpert (Crowe u. a., 1998).

Als weitere Alternative schlagen Oesterle u. Petitjean (1993) ein stochastisches Kollisionsmodell vor. Hierbei wird die Wahrscheinlichkeit der Kollision eines Partikels entlang seiner Trajektorie, die nach *Lagrange* ermittelt wird, zugrunde gelegt. Die Kollisionswahrscheinlichkeit des Partikels  $i$  basiert auf der Kollisionsfrequenz

$$k_{i,coll,p} = \sqrt{2} \pi (r_{p,i} + r_{p,0})^2 n |v_{p,i} - v_{p,0}| \quad . \quad (5.26)$$

$r_{p,0}$  and  $v_{p,0}$  repräsentieren hier mittleren Radius und Geschwindigkeit der umgebenden Partikel. Der Vorfaktor  $\sqrt{2}$  überträgt den eindimensionalen Fall, wie z. B. in Huber u. Sommerfeld (1998) und ähnlich Gleichung 5.24, auf die dreidimensionale Anordnung der Partikel, siehe Gidaspow (1994). Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Kollision des Partikels  $i$  auftritt, kann durch den Vergleich von

$$P_i = 1 - \exp(-k_{i,coll,p} \Delta t) \quad (5.27)$$

mit einer gleichverteilten Zufallszahl  $r_i \in [0, 1]$  bestimmt werden, siehe Kanther (2002). Ist  $r_i \leq P_i$ , erfährt das Partikel  $i$  eine Kollision. Das stochastische Kollisionsmodell bietet durch die Verwendung mittlerer Eigenschaften den Vorteil der Partikelanzahlrestriktion. Weiterhin verringert sich der Rechenaufwand auf  $\mathcal{O}(N_p)$ .

Bei der *Euler*-Betrachtung einer Mehrphasenströmung (Zwei-Fluid-Modell) kann die „Granulare Temperatur“

$$\Theta = \frac{1}{3} v_{p,rel}^2 \quad (5.28)$$

verwendet werden, um die Kollisionsfrequenz

$$k_{coll,p} = 8 n d_p^2 g_0 \sqrt{\pi \Theta} \quad (5.29)$$

von monodispersen Partikeln mit dem Durchmesser  $d_p$  in der Konzentration  $n$  auszudrücken (Gidaspow, 1994). Die Funktion  $g_0$  berücksichtigt dabei den dynamischen Feststoffanteil  $(1 - \varepsilon)$  in der fluiden Phase,

$$g_0 = \left[ 1 - \left( \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_{mf}} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{-1} \quad . \quad (5.30)$$

$\varepsilon$  entspricht dem Lückenvolumen der bewegten Schüttung,

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_s}{V_{tot}} \quad , \quad (5.31)$$

während  $\varepsilon_{mf} = 0,4 = const.$  das Lückenvolumen der Schüttung am Lockerungspunkt (Minimalfluidisation) erfasst. Der Feststoffanteil des betrachteten Gesamtvolumens  $V_s/V_{tot}$  erreicht am Lockerungspunkt sein Maximum.  $k_{coll,p}$  zeigt hier eine direkte quadratische Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser. Bei geringer Expansion der Wirbelschicht gleicht das Lückenvolumen der

expandierten Schüttung dem am Lockerungspunkt:  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{mf}$ . Die Kollisionsfrequenz steigt damit im Grenzfall sehr stark an. Bei Erreichen der Festbettporosität kann die Kollisionsfrequenz nicht mehr bestimmt werden (Gidaspow, 1994).

You u. a. (2004) zeigen die experimentelle Validierung der Kollisionsfrequenz nach Gleichung 5.26 und 5.29 in einem vertikalen Kanal. Die Partikelbewegung wurde mit einer Hochgeschwindigkeitskamera über einen Zeitraum von  $t = 10 \text{ s}$  aufgezeichnet. Die Gesamtanzahl an Kollisionen pro Volumen und Zeiteinheit wurde durch manuelle Zählung ermittelt. Im Vergleich mit beiden Kollisionsfrequenzen 5.26 und 5.29 wies das Experiment wesentlich geringere Werte auf. Auf Grundlage ihrer Ergebnisse schlussfolgern You u. a. (2004) eine Überschätzung der Abhängigkeit der Kollisionsfrequenz von der Partikelkonzentration  $n$ . Je dichter die Mehrphasenströmung, desto stärker wichen die experimentellen Daten von den hohen berechneten Werten ab.

Terrazas-Velarde u. a. (2009) schlagen die Verwendung der empirischen Beziehung

$$k_{coll,p} = F_{coll} \left( 1 - \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_{mf}} \right) \left( \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_{mf}} \right)^2 v_g \quad (5.32)$$

nach Buffière u. Moletta (2000) vor. Die experimentellen Daten zur Validierung der Korrelation wurden in einer inversen, zylindrischen Drei-Phasen-Wirbelschicht ( $d_{bed} = 0,1 \text{ m}$ ) gewonnen. Dazu wurden die Einzelkollisionen von Polyethylen-Partikeln ( $d_{32} = 3,8 \text{ mm}$ ) mittels einem in mittlerer Höhe in die Wirbelschicht eingetauchtem Hydrophon als akustisches Signal detektiert. Die zeitliche Auflösung betrug  $f = 10 \text{ kHz}$ . Durch Gasfluidisation wurden Lückenvolumina über einen sehr weiten Bereich von  $\varepsilon = 0,41 \dots 0,99$  erzeugt. Für diesen experimentellen Aufbau ermittelten Buffière u. Moletta (2000) einen Vorfaktor  $F_{coll} = 56400 \text{ m}^{-1}$ . Terrazas-Velarde (2010) nutzt  $F_{coll}$ , um die Kinetik der Agglomeration in einer Zwei-Phasen-Wirbelschicht anzupassen. Im Referenzfall nimmt der Vorfaktor dort den Wert  $F_{coll} = 10$  an.

Abbildung 5.5 zeigt einen Vergleich der vorgestellten Ansätze zur Berechnung der Kollisionsfrequenz  $k_{coll,p}$

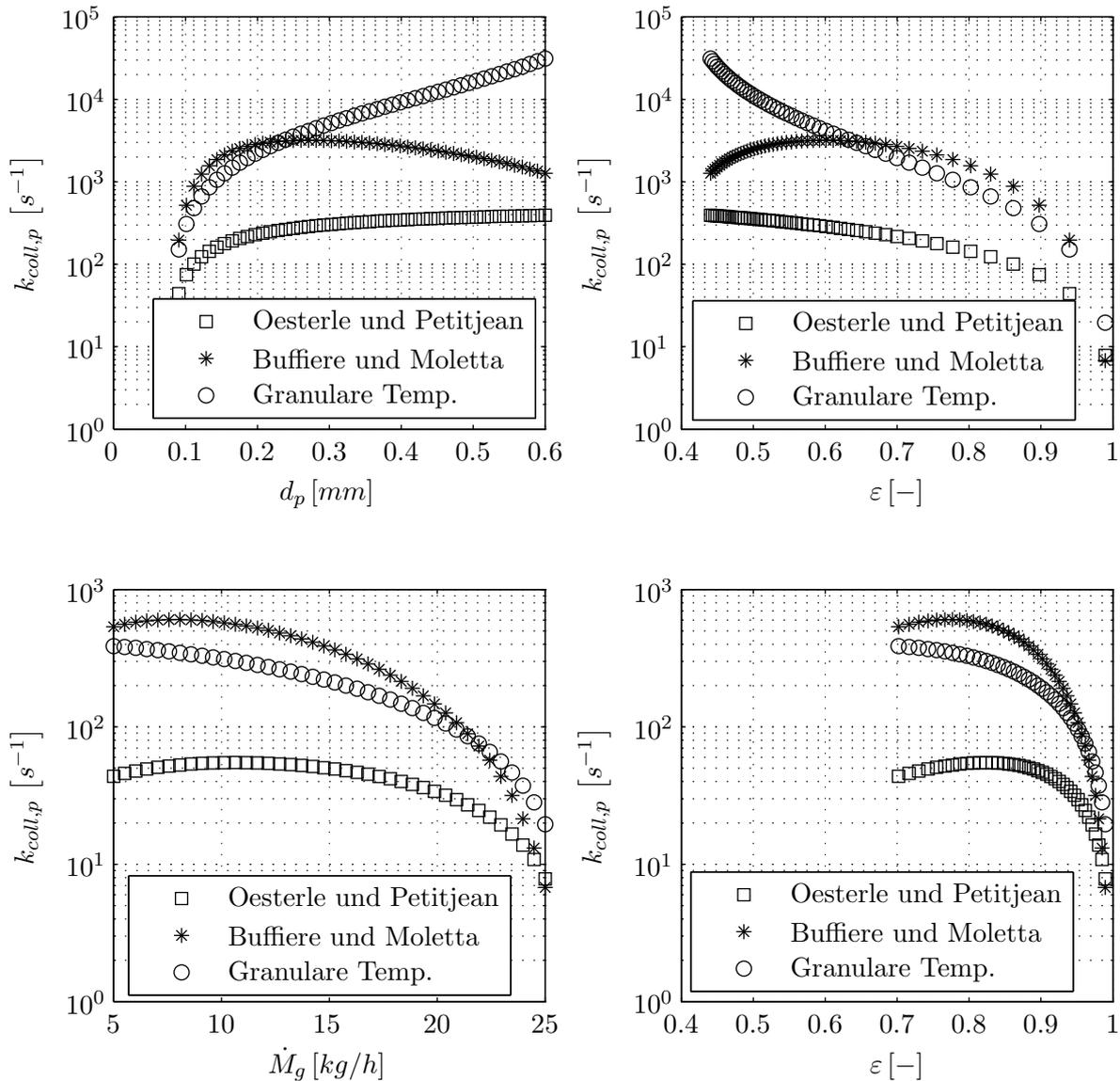
- nach Oesterle u. Petitjean (1993), Gleichung 5.26,
- mittels Granularer Temperatur, Gleichung 5.29, und
- nach Buffière u. Moletta (2000), Gleichung 5.32 mit  $F_{coll} = 56400 \text{ m}^{-1}$ .

Hauptinflussgrößen auf die Kollisionsfrequenz sind die Größe  $d_p$  der Partikel, deren Anzahlkonzentration  $n$  bzw. das Lückenvolumen  $\varepsilon$  der Schüttung im fluidisierten Zustand, sowie die Geschwindigkeit der Partikel  $v_p$ . Letztere lassen sich über den Gasmassenstrom  $\dot{M}_g$  beeinflussen. Zur Berechnung von  $k_{coll,p}$  wurden die in Tabelle 5.2 dargestellten Parameter verwendet. Das Lückenvolumen  $\varepsilon$  wurde entsprechend der variierten Größen nach Gleichung C.1 wiedergegeben. Nach Abbildung 5.5 sinken die Kollisionsfrequenzen mit zunehmenden Bettporositäten ab, was intuitiv richtig erscheint. Das bedeutet: In dünneren Mehrphasenströmungen kollidieren Partikel weitaus seltener als bei geringer Expansion der Wirbelschicht. Die geringe Ausdehnung des Wirbelbettes entspricht dem umgekehrten Fall einer konzentrierten Mehrphasenströmung. Die Kollisionsfrequenz nach Gleichung 5.29 weist dafür sehr hohe Werte von  $k_{coll,p} > 10^4 \text{ s}^{-1}$  aus. Diese Arbeit folgt daher der Argumentation von Terrazas-Velarde (2010), wonach die Kollisionsfrequenzen aus Granularer Temperatur und nach Buffière u. Moletta (2000) für die apparative Konfiguration einer Gas-Feststoff-Fluidisation überschätzt werden. Beide Ansätze sind mit starken Annahmen (z. B. Feststoffpartikel verhalten sich wie Idealgasmoleküle) bzw. einem nicht vergleichbaren experimentellen Aufbau (3-Phasen-Wirbelschicht mit  $d_p = 3,8 \text{ mm}$ ) verbunden, was diese Aussage stärkt. Stattdessen wird  $k_{coll,p}$  nach dem stochastischen Kollisionsmodell von Oesterle u. Petitjean (1993) als Grundlage dieser Arbeit verwendet. Dort werden Abhängigkeiten zwischen der Kollisionsrate  $k_{coll,p}$  und  $\varepsilon$  tendenziell erhalten, die Absolutwerte liegen jedoch für die Berechnung nach Tabelle 5.2 um ein bis zwei Größenordnungen unter Gleichung 5.29 und

5.32. Eine weitere Anpassung der Gleichung 5.26 an die jeweiligen Versuchsbedingungen in dieser Arbeit erfolgt durch die Multiplikation mit einem Faktor  $F_{coll}$ :

$$k_{i,coll,p} = F_{coll} \sqrt{2} \pi (r_{p,i} + r_{p,0})^2 n |v_{p,i} - v_{p,0}| \quad . \quad (5.33)$$

Dies wird bei wechselnden Gasdurchsätzen  $\dot{M}_g$  nötig. Wenn nicht anders erwähnt, gilt jedoch  $F_{coll} = 1$ . Werden Werte von  $k_{coll,p} > 100 \text{ s}^{-1}$  erreicht, wird  $k_{coll,p} = 100 \text{ s}^{-1}$  gesetzt. Dadurch werden sehr kurze Simulationszeitschritte vermieden und die Rechnung beschleunigt.



**Abbildung 5.5:** Abhängigkeit der partikelbezogenen Kollisionsfrequenz  $k_{coll,p}$  von Partikeldurchmesser (oben) und Fluidisationsgasmassenstrom (unten) in halblogarithmischer Auftragung. Weitere Parameter zur Berechnung sind Tabelle 5.2 entnommen.

### 5.2.2 Kollisionsgeschwindigkeit

Die Bewegung der Partikel in Wirbelschichtprozessen kann als regellos und chaotisch betrachtet werden. Dies lässt sich anhand von Einzelpartikeltrajektorien nachweisen (Mohs u. a., 2009). So wird die permanente Durchmischung der Partikel gewährleistet, die wiederum für den intensiven

Wärme- und Stofftransport verantwortlich zeichnet. Neben der Kollisionsfrequenz, die Einfluss auf die Kinetik der Aggregation nimmt, ist die Partikelgeschwindigkeit  $v_p$  relevant für die physikalische Konsequenz der erzeugten Stöße zwischen Partikeln. Dies wird bei Betrachtung der kinetischen Energie der Partikel

$$E_{kin,p} = \frac{M_p}{2} v_p^2 \quad (5.34)$$

mit der Masse  $M_p$  im Prozess deutlich. Ist die kinetische Energie hoch, muss diese beim Kontakt der Partikel entsprechend dissipiert werden. Im Fall einer Kollision zwischen benetzten Oberflächen entscheidet die viskose *Stokes-Zahl* (Gleichung 4.3) darüber, ob die Viskosität des Flüssigkeitsfilms die Bewegungsenergie der Partikel abbauen kann. Sie ist direkt proportional zu  $v_p$  und geht aus einer Kräftebilanz am Einzelpartikel hervor. Übersteigt die viskose die kritische *Stokes-Zahl*  $St_v^*$  (Gleichung 4.7) oder kollidieren beide Partikel an jeweils trockenen Oberflächen, wird keine Flüssigkeitsbrücke ausgebildet. In diesem Fall muss  $E_{kin,p}$  durch die Agglomeratstruktur aufgenommen werden. Ist die Festigkeit des Agglomerates zu gering, brechen die als Flüssigkeits- oder Feststoffbrücke ausgeführten Verbindungen zwischen den Primärpartikeln. Dies führt zum Zerfall des Agglomerates  $i$  in  $N_{frag,i} = 2 \dots N_{pp,i}$  Bruchstücke. Das dem Bruchvorgang zugrunde liegende Modell wird im Teilkapitel 5.4 eingehender beschrieben.

Die Bewegung der Partikel wird durch den Fluidisationsgasmassenstrom  $\dot{M}_g$  vermittelt, der die Minimalfluidisationsgeschwindigkeit  $v_{mf}$  der Partikel im Apparat übersteigen muss. Die Geschwindigkeit am Lockerungspunkt kann nach Gleichung C.6 berechnet werden. Neben dem Gasmassenstrom ist die Partikelgeschwindigkeit weiterhin abhängig von der Dichte  $\rho_{pp}$  und der Größe  $d_{pp}$  der Primärpartikel, was sich in der *Archimedes-Zahl*

$$Ar = \frac{g d_{pp}^3 \rho_{pp} - \rho_g}{\nu_g^2 \rho_g} \quad (5.35)$$

zusammenfassen lässt. Cody u. a. (2008) untersuchten den Einfluss der Gasgeschwindigkeit und des Partikeldurchmessers auf die Geschwindigkeit von Partikeln experimentell. Die verwendeten Partikel ließen sich dabei den *Geldart-Klassen*  $A$  und  $B$  zuordnen (Geldart, 1973), siehe auch Tabelle 1.1. Die Fluktuation der Partikelgeschwindigkeit im Sinne der Granularen Temperatur (Gidaspow, 1994) verhielt sich indirekt proportional zu  $d_p$  und direkt proportional zu  $v_g$  im Leerrohr. Terrazas-Velarde u. a. (2011a) leiten daraus ab, dass nicht nur die Schwankungsbreite sondern auch die mittlere Partikelgeschwindigkeit selbst als Funktion der Gasgeschwindigkeit darstellbar sein muss. Für ihr Modell nutzen sie daher den einfachen Zusammenhang

$$\bar{v}_{coll} = \frac{v_g}{2} \quad . \quad (5.36)$$

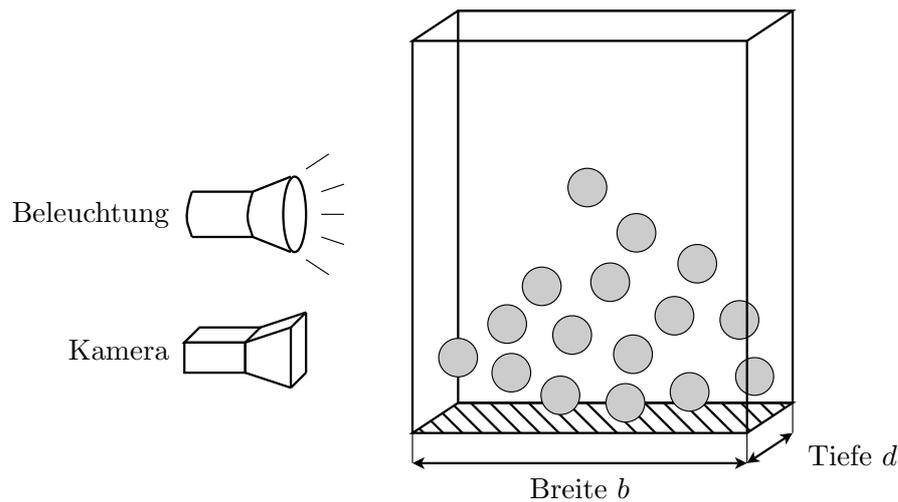
Die jeweilige Relativgeschwindigkeit zweier Partikel bei einer Kollision wird hier als Zufallszahl aus der Normalverteilung  $\mathbf{v}_{coll}$  gezogen. Deren Mittelwert ist  $\bar{v}_{coll}$ , die Standardabweichung wird als konstant angenommen ( $\sigma_{v_{coll}} = 0,1 \text{ m/s}$ ). Diese Berechnung berücksichtigt den Einfluss der sich im Prozessverlauf ändernden Partikelgröße jedoch nicht. Weiterhin wird die davon ebenfalls betroffene Geschwindigkeitsverteilung  $\sigma_{v_{coll}}$  nicht an die Versuchsbedingungen angepasst. Pro Kollision  $i$  wird nur eine Relativgeschwindigkeit  $v_{coll,i}$  ermittelt und direkt in die viskose *Stokes-Zahl* 4.3 eingesetzt. Die Partikelgeschwindigkeiten ergeben sich also nur indirekt aus der Relativgeschwindigkeit bei der Kollision:

$$v_{coll,i} = v_{p,1} + v_{p,2} \quad . \quad (5.37)$$

Neben der experimentellen Bestimmung kann die Partikelgeschwindigkeit – wie bereits oben erwähnt – auch durch die CFD-DEM-Simulation des betrachteten Systems ermittelt werden (Rajniak u. a., 2009; Fries u. a., 2011). Diese Rechnungen sind jedoch sehr zeitaufwändig und lassen sich daher kaum in eine stochastische Simulation der Wirbelschicht-Agglomeration integrieren.

## Experiment

Die in dieser Arbeit verwendete Beziehung zur Ermittlung der relativen Geschwindigkeit von Einzelpartikeln bei deren Kollision basiert auf experimentellen Untersuchungen in einer Pseudo-2D-Wirbelschicht (Abbildung 5.6) mittels PIV nach Börner u. a. (2011). Die Anlage verfügt über eine rechteckige Anströmfläche der Dimension  $300\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ . Diese ist als Sintermetallboden ausgeführt (Porengröße  $d_{pore} \approx 100\ \mu\text{m}$ ), um einen gleichmäßig hohen Druckverlust über dem Querschnitt zu gewährleisten. Es wurden  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel in zwei unterschiedlichen Fraktionen  $d_{p,1} = 0,6\text{ mm}$  und  $d_{p,2} = 1\text{ mm}$  vorgelegt. Dabei wurde von einer jeweils monodispersen Größenverteilung ausgegangen. Versuche mit  $d_{p,3} = 0,25\text{ mm}$  konnten nicht ausgewertet werden. Diese Partikel waren durch die begrenzte optische Auflösung der Hochgeschwindigkeitskamera (0,5 Pixel pro  $\text{mm}$ ,  $8\text{ mm}$  Kantenlänge des optischen Gitters bei 50% Überlappung) nicht mehr zu detektieren. Innerhalb einer Messzeit von  $t_{meas} = 80\text{ s}$  wurde die Partikelbewegung als Doppelbild aufgezeichnet. Die Messrate betrug  $10\text{ Hz}$ , die Verzögerung innerhalb eines Doppelbildes jeweils  $1\text{ ms}$ . Auf den Einbau einer Düse wurde hier verzichtet, sodass sich eine Durchmischung der Primärpartikel ausschließlich durch den aufwärts gerichteten Gasstrom (Druckluft) ergab. Weiterhin fand kein Partikelwachstum durch Aggregation statt, da auch anderweitig keine Binderflüssigkeit zugeführt wurde. Die Verkleinerung von Partikeln durch Abrieb war vernachlässigbar.



**Abbildung 5.6:** Rechteckige Wirbelschichtanlage ( $b \gg d$ ) mit Beleuchtung und Hochgeschwindigkeitskamera zur experimentellen Bestimmung von Partikelgeschwindigkeiten bei unterschiedlicher vertikaler Anströmung (Börner u. a., 2011).

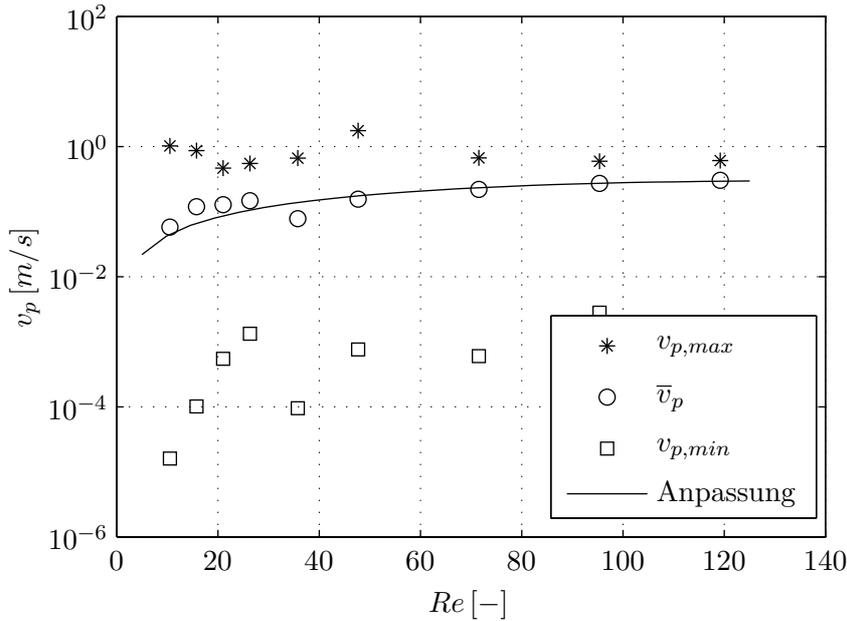
Ziel der Untersuchung war die Ermittlung der Partikelgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der dimensionslosen *Reynolds-Zahl*

$$Re = \frac{v_g \cdot d_p}{\nu_g} \quad , \quad (5.38)$$

die sowohl die Partikelgröße  $d_p$  als auch die Gasgeschwindigkeit  $v_g$  im Leerrohr erfasst. Beide Größen wurden variiert.  $v_g$  wurde dazu mit Vielfachen der Minimalfluidisationsgeschwindigkeit belegt. Das Messverfahren liefert eine örtliche Verteilung der mittleren Partikelgeschwindigkeiten über der Höhe ( $h = 1000\text{ mm}$ ) und der Breite ( $b = 300\text{ mm}$ ). Die Tiefe der Anlage kann durch die Messung nicht erfasst werden. Nur die Bewegungen von Partikeln, die sich als Monolage unmittelbar am vorderen Sichtglas im Kamerafeld befinden, können ausgewertet werden. Der Geschwindigkeitsvektor wird dazu in seine horizontale ( $v_{p,x}$ ) und vertikale Komponente ( $v_{p,y}$ ) zerlegt. Durch die Berechnung

$$v_p = \sqrt{v_{p,x}^2 + v_{p,y}^2} \quad (5.39)$$

ergibt sich der Betrag der mittleren Partikelgeschwindigkeit über einem Zeitraum von  $t_{meas}$ . Die so ermittelten Messwerte sind in Tabelle D.1 zusammengefasst und in Abbildung 5.7 dargestellt. Einschränkend muss erwähnt werden, dass sich die Untersuchung auf die Variation der Größe von Primärpartikeln bezieht. Im Rahmen eines Agglomerationsprozesses, den diese Arbeit untersucht, findet ebenfalls eine dynamische Vergrößerung der Partikel statt. Neben der Anströmung ändert sich so auch die Porosität der Partikel und damit wiederum deren Dichte. Dies hat ohne Frage Einfluss auf die Strömungsmechanik und wird durch den einfachen Zusammenhang  $v_p = f(Re)$  nicht erfasst.



**Abbildung 5.7:** Gemessene Partikelgeschwindigkeiten in einer planaren Wirbelschicht unter Variation der Partikelgröße und Anströmungsgeschwindigkeit (Mittelung über  $t_{meas} = 80$  s), siehe auch Anhang D.1.  $\bar{v}_p$  wurde zur Anpassung eines Polynoms zweiter Ordnung verwendet.

## Modell

Abbildung 5.7 zeigt die Messergebnisse für beide verwendeten Partikelgrößen  $d_{p,1}$  und  $d_{p,2}$  unter Variation der Fluidisationsgasgeschwindigkeit in der Anlage. Die Darstellung umfasst die maximal, minimal und durchschnittlich gemessenen Werte. Alle Werte beziehen sich auf eine Mittelung über die Messzeit  $t_{meas} = 80$  s. Die Durchschnittswerte wurden zur Anpassung eines Polynoms zweiter Ordnung durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet. Dieses korreliert die Partikelgeschwindigkeit mit der *Reynolds*-Zahl im Leerrohr des Apparates:

$$\bar{v}_p = -0,00001669 Re^2 + 0,00444290 Re \quad . \quad (5.40)$$

Beide Zahlenwerte sind hier einheitenbehaftet ( $m/s$ ) und ergeben so im Produkt mit der dimensionslosen *Reynolds*-Zahl bzw. deren Quadrat die gesuchte Geschwindigkeit. Diese Funktion dient im Folgenden zur Berechnung des Betrags der Partikelgeschwindigkeiten beider Kollisionspartner  $i = [1, 2]$ . Es wird von einer Normalverteilung der Partikelgeschwindigkeit ausgegangen. Diese wird mit Hilfe einer Zufallszahl  $r_n$  über

$$v_{p,i} = \bar{v}_p + \sigma_{v_p} \cdot r_{n,i} \quad (5.41)$$

gebildet. Die Schwankungsbreite wird mit  $\sigma_{v_p} = 10 \bar{v}_p$  sehr hoch gewählt. Je geringer die Partikelgröße, desto stärker nimmt die Genauigkeit der optischen Auswertung ab. Legt man den

Parametersatz in Tabelle 5.2 zugrunde, so entspricht dies einer *Reynolds*-Zahl von  $Re = 1,56$ . Diese Anströmungsverhältnisse befinden sich unterhalb des mittels PIV bemessenen Bereiches. Wie in Abbildung 5.7 zu erkennen ist, divergieren die Minimal- und Maximalwerte der mittleren Partikelgeschwindigkeit um bis zu fünf Größenordnungen zwischen  $v_p = 10^{-5} \dots 1 \text{ m/s}$  für kleine  $Re$ . Um diese Messunsicherheit zu fassen, wird  $\sigma_{v_p}$  hoch angesetzt. Durch die Normalverteilung der Partikelgeschwindigkeiten können Werte von  $v_{p,i} \leq 0$  auftreten. Diese werden durch Betragsbildung  $v_{p,i} = |v_{p,i}|$  abgefangen. Es wird stets von einem geraden zentrischen Stoß ausgegangen, sodass sich die insgesamt zu dissipierende kinetische Energie aus der Summation

$$E_{kin,coll} = \frac{M_{p,1}}{2} v_{coll,1} + \frac{M_{p,2}}{2} v_{coll,2} \quad (5.42)$$

ergibt. Die viskose *Stokes*-Zahl nach Gleichung 4.3 wird entsprechend

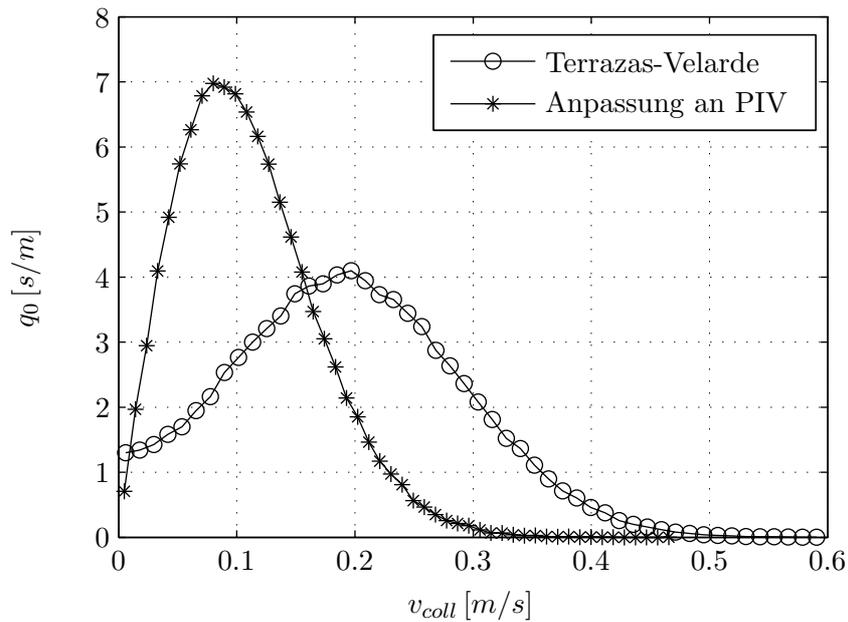
$$St_v = \frac{2 \bar{M}_p (v_{p,1} + v_{p,2})}{3 \pi \eta \bar{r}_p^2} . \quad (5.43)$$

$\bar{M}_p$  und  $\bar{r}_p$  sind mittlere Größen beider Partikel, siehe Gleichung 4.5 und 4.6.

In Abbildung 5.8 ist ein Vergleich der Kollisionsgeschwindigkeiten (Gleichung 5.37) nach Terrazas-Velarde u. a. (2011a) und Gleichung 5.40 gegeben. Als Grundlage dient hier der Parametersatz aus Tabelle 5.2. Im Modell von Terrazas-Velarde u. a. (2011a) werden negative Geschwindigkeiten nicht kompensiert, hier jedoch auch nicht dargestellt. Sowohl der Mittelwert als auch die Breite der Geschwindigkeitsverteilung werden wesentlich höher angesetzt. Dadurch wird auch die Gasgeschwindigkeit  $v_g = 0,38 \text{ m/s}$  überschritten. In ihrem Standardfall betrachten Terrazas-Velarde u. a. (2011a) jedoch die Fluidisation von wesentlich größeren Glaspartikeln ( $d_p = 400 \mu\text{m}$ ) mit einem Gasmassenstrom von  $\dot{M}_g = 100 \text{ kg/h}$ . Dann entspricht  $\sigma_{v_{coll}}$  nur noch 7,4% der Gasgeschwindigkeit (hier 26,2%). In der Anpassung der PIV-Messergebnisse durch das Polynom 5.40 wird  $Re$  sowohl im Mittelwert als auch in der Standardabweichung der Verteilung berücksichtigt. Dadurch passt sich die Verteilung besser an variierende Strömungsverhältnisse in der Wirbelschicht an. Neben den Unsicherheiten bei kleinen *Reynolds*-Zahlen weist die Messung den Nachteil auf, dass ausschließlich  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel verwendet wurden. Diese lassen sich durch eine Dichte  $\rho_{pp} = 1344 \text{ kg/m}^3$  kennzeichnen ( $v_{mf} = 0,003 \text{ m/s}$ ). Zu dem gezeigten Vergleich beider Modelle werden Glaspartikel ( $\rho_{pp} = 2500 \text{ kg/m}^3$ ,  $v_{mf} = 0,0053 \text{ m/s}$ ) eingesetzt. Eventuelle Geschwindigkeitsunterschiede der Feststoffe – hervorgerufen durch deren Dichten – bei sonst gleicher Anströmung ( $v_g$ ,  $d_p$ ,  $\nu_g$ ) werden durch  $Re$  nicht erfasst, siehe Gleichung 5.38.

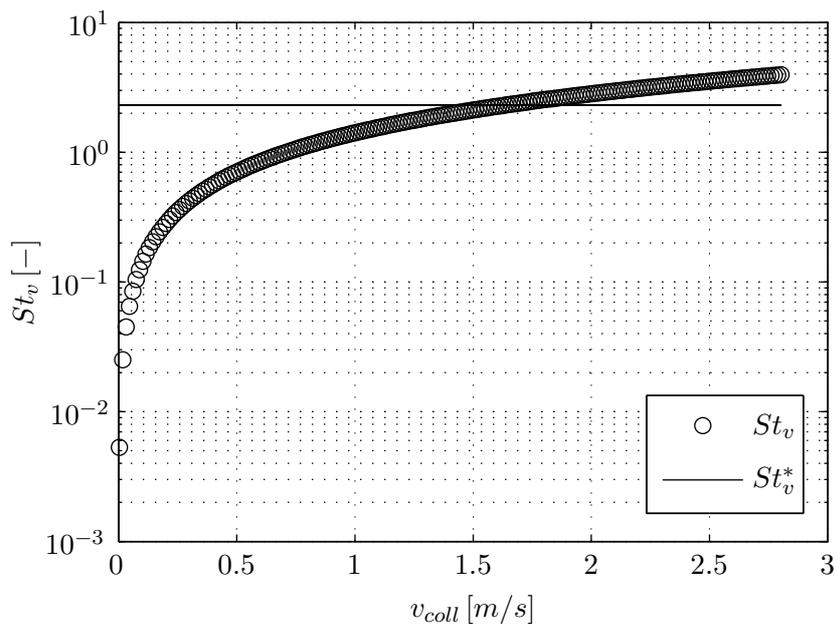
### Stokes-Kriterium für Koaleszenz

Durch die Modellvorgabe zur Bestimmung der Partikel- bzw. Kollisionsgeschwindigkeit in der expandierten Wirbelschicht ergeben sich vor allem Konsequenzen für die viskose *Stokes*-Zahl. Diese verhält sich direkt proportional zur Relativgeschwindigkeit beider Kollisionspartner beim Stoß. Abbildung 5.9 zeigt die Variation von  $St_v$  über der Kollisionsgeschwindigkeit  $v_{coll}$ . Ist die Geschwindigkeit gering, wird die kritische *Stokes*-Zahl (Gleichung 4.7) unterschritten. Kollisionen an benetzten Oberflächen führen daher unmittelbar zur Ausbildung einer temporären Binderbrücke. Dies ist für das in dieser Arbeit verwendete Modell nach Gleichung 5.40 in Kombination mit den untersuchten Prozessbedingungen und Materialien der Fall. Gleichung 5.41 liefert für den in Abbildung 5.9 dargestellten Fall maximale Kollisionsgeschwindigkeiten um  $v_{coll} = 0,4 \text{ m/s}$ , vergleiche Abbildung 5.8. Ergänzend zu den Parametern in Tabelle 5.2 werden hier folgende mittlere Werte zur Berechnung der *Stokes*-Zahlen vorgegeben:



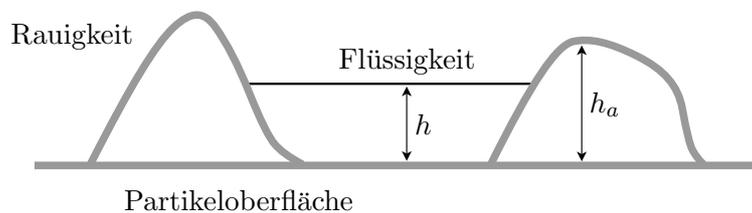
**Abbildung 5.8:** Kollisionsgeschwindigkeiten nach Terrazas-Velarde u. a. (2011a) und der durch PIV-Messung angepassten Funktion, siehe Gleichung 5.40. Parameter aus Tabelle 5.2 ( $v_g = 0,38 \text{ m/s}$ ). Die Verteilungen bilden jeweils  $10^5$  Einzelkollisionen in 50 Klassen ab.

- $h = 13,9 \mu\text{m}$  (Höhe des gespreiteten Tropfens auf dem Partikel),
- $h_a = 5 \mu\text{m}$  (Oberflächenrauigkeit des Partikels),
- $e = 0,8$  (Restitutionskoeffizient des Binders),
- $v_{coll} = 0,11 \text{ m/s}$  (Kollisionsgeschwindigkeit),
- $\eta_l = 0,0605 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (Dynamische Viskosität des Binders).



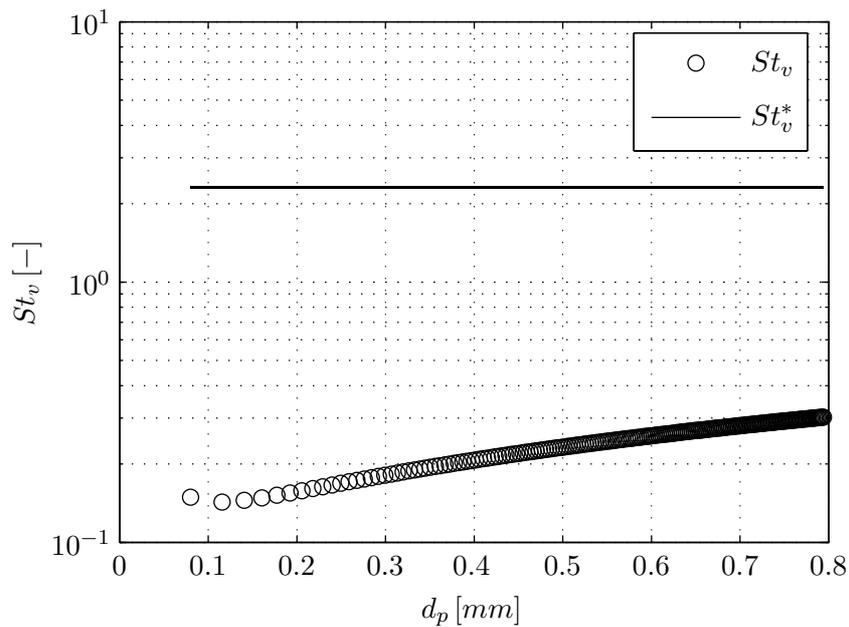
**Abbildung 5.9:** Vergleich von viskoser ( $St_v$ ) und kritischer Stokes-Zahl ( $St_v^*$ ) bei Variation der Kollisionsgeschwindigkeit. Parameter aus Tabelle 5.2.

Neben der Kollisionsgeschwindigkeit gehen die transiente Partikelgröße  $r_p$  bzw. -masse  $M_p$  als auch der Massenanteil des flüssigen Binders  $w_b$  in die Betrachtung ein. Beide Abhängigkeiten sind in Abbildung 5.11 ( $d_p = 2r_p$ ) bzw. 5.12 ( $w_b$ ) dargestellt. Zur Illustration der Größenabhängigkeit wurde die Primärpartikelanzahl pro Agglomerat im Bereich von  $N_{pp}/N_p = 1 \dots 200$  variiert. Unter Zuhilfenahme der Partikelporosität nach Gleichung 4.68 ergibt sich damit eine maximale Agglomeratgröße von  $d_p = 794 \mu\text{m}$ . Mit wachsenden Partikelgrößen steigt  $St_v$  an, liegt jedoch selbst bei hohen Werten noch etwa eine Zehnerpotenz unter  $St_v^*$ , die größenunabhängig und daher konstant ist. Der Massenanteil  $w_b$  des Binders in der verdüsten Lösung beeinflusst die dynamische Viskosität der Flüssigkeit. Dieser Zusammenhang wird in Anhang D.2 anhand von Messwerten unterlegt. Um die Konzentrationserhöhung des Binders nachzubilden, wird in Abbildung 5.12 die Trocknung eines gespreiteten Einzeltropfens auf einem Partikel simuliert. Diese geht mit einer Verkleinerung der Tropfenhöhe  $h$  einher, wodurch sich auch die kritische Stokes-Zahl verringert, siehe Gleichung 4.7. Zur Bestimmung der Tropfenhöhe wird hier ein Bindertropfen der anfänglichen Zusammensetzung  $w_b(t=0) = 6\%$  zugrunde gelegt. Dadurch ist der nach der Trocknung verbleibende Feststoffanteil des Tropfens größer als die Oberflächenrauigkeit der Partikel,  $h_{\text{end}} > h_a$ . Bei geringerem Ausgangsmassenanteil kann der Tropfen im Laufe der Trocknung sterisch nicht mehr erreicht bzw. keine kritische Stokes-Zahl mehr gebildet werden, da  $\ln(h/h_a) < 0$ , siehe Abbildung 5.10. Ist dies der Fall, wird  $St_v^* = 0$  gesetzt. Das Stokes-Kriterium  $St_v^* > St_v$  für eine erfolgreiche Kollision ist daher nicht mehr erfüllbar. Die ungleichmäßige Struktur der Partikeloberfläche wird in dieser Arbeit durch eine Normalverteilung der Rauigkeit nach Gleichung 5.8 mit  $\bar{h}_a = 5 \mu\text{m}$  und  $\sigma_{h_a} = 2 \mu\text{m}$  ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) bzw.  $\bar{h}_a = 1 \mu\text{m}$  und  $\sigma_{h_a} = 0 \mu\text{m}$  (Glas) wiedergegeben, vergleiche Abschnitt 6.2.3. Terrazas-Velarde (2010) versuchte, diesen Wert aus Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Primärpartikel zu bestimmen. Sie schätzt Werte von  $h_a = 10 \mu\text{m}$  für  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $h_a = 0 \mu\text{m}$  für Glas ab, räumt jedoch auch Schwierigkeiten bei der Repräsentativität der Messung hinsichtlich Stichprobengröße und Genauigkeit der optischen Auswertung ein.

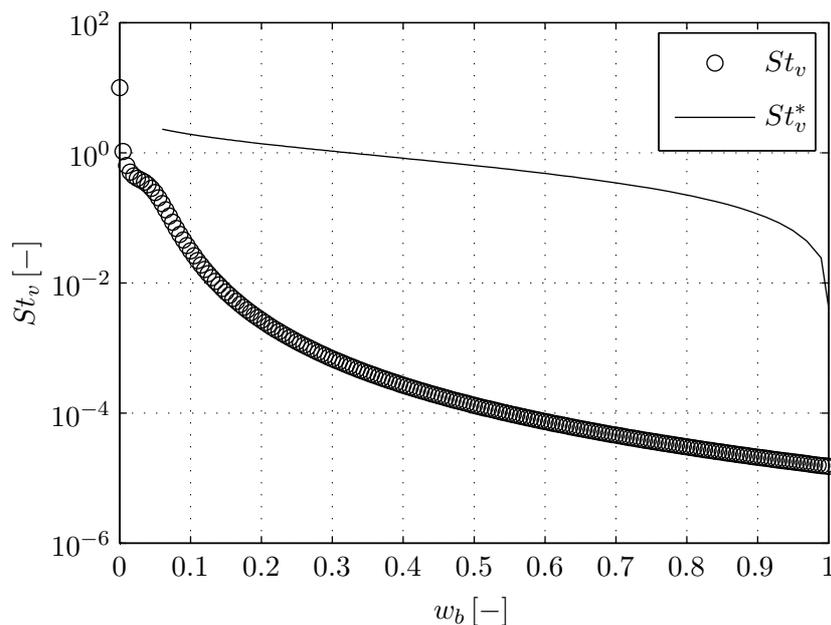


**Abbildung 5.10:** Rauigkeiten auf der Partikeloberfläche. Wird deren Höhe  $h_a$  durch die des betrachteten Tropfens unterschritten ( $h$ ), kann das Stokes-Kriterium nicht mehr angewendet werden. Nasse Kollisionen führen dann nicht mehr zur Ausbildung einer Binderbrücke.

$St_v$  und  $St_v^*$  fallen mit steigendem  $w_b$  ab. Die viskose Stokes-Zahl verhält sich indirekt proportional zur Viskosität des Binders. Die Viskosität steigt im Verlauf der Trocknung an. Wie in Abbildung 5.12 zu erkennen ist, wird hier nur bei niedrigviskosem Binder die kritische Stokes-Zahl berührt und überschritten. Die Energie des Aufpralls bei der Kollision zweier Partikel kann in diesem Fall durch die innere Reibung der wässrigen Flüssigkeit nicht mehr dissipiert werden. Ennis u. a. (1991) bezeichnen diese Situation als Coating-Regime. Es lassen sich somit zwei Sichtweisen auf die Trocknungsbedingungen ableiten. Wird innerhalb des Aggregationsprozesses ein gering konzentrierter Binder vorgelegt, sorgt eine scharfe Trocknung für das schnellere Unterschreiten von  $St_v^*$ . Kollisionen an benetzten Oberflächen führen so überhaupt erst zur Ausbildung einer Flüssigkeitsbrücke. Gegenteilig sorgt die schnelle Trocknung jedoch auch für eine Deaktivierung von Bindertropfen durch Verfestigung in kürzerer Zeit. Bei gleichbleibender Kollisionsfrequenz eines Partikels wird die Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision daher geringer.



**Abbildung 5.11:** Vergleich von viskoser und kritischer *Stokes-Zahl* bei Variation der Partikelgröße. Parameter aus Tabelle 5.2.



**Abbildung 5.12:** Vergleich von viskoser und kritischer *Stokes-Zahl* bei Variation des Binder-massenanteils. Parameter aus Tabelle 5.2.

Letztendlich kann für die in Tabelle 5.2 angegebenen Prozessbedingungen und Materialeigenschaften ( $w_b$ ,  $d_p$ ) keine Selektivität des *Stokes-Kriteriums* nach Ungleichung 4.9 nachgewiesen werden. Diese Aussage gilt jedoch nicht auch pauschal für die in den Teilkapiteln 6.2 und 6.3 vorgestellten Ergebnisse. Diese basieren auf teilweise deutlich von Tabelle 5.2 unterscheidbaren Stoffgrößen und wurden unter Variation von vor allem thermischen Betriebsbedingungen, wie der Gaseintrittstemperatur, erzeugt. Im Gesamtprozess wechselwirken die das *Stokes-Kriterium* beeinflussenden Parameter. Isolierte Abhängigkeiten des Kriteriums von einzelnen Größen, wie die in den Abbildungen 5.11 und 5.12 gezeigten prinzipiellen Zusammenhänge, sind dann kaum

mehr darstellbar. Sowohl  $St_v$  als auch  $St_v^*$  ergeben sich aus deren Kopplung. Folglich muss das Stokes-Kriterium auch in jedem Fall berücksichtigt werden. Insbesondere bei geringen Binder-viskositäten unmittelbar nach der Spreitung, bei großen Partikeldurchmessern und hohen Kollisionsgeschwindigkeiten entscheidet es über die Bildung einer temporären Binderbrücke oder den Rückprall von Partikeln nach der Kollision.

### 5.3 Trocknung und Einsaugung der Binderflüssigkeit

In der hier betrachteten Wirbelschicht-Sprühagglomeration findet eine gleichzeitige Befeuchtung und Trocknung der Partikel statt. Das gewünschte Partikelwachstum wird durch die Bildung von Flüssigbrücken zwischen Primärpartikeln und teilagglomerierten Partikeln erreicht. Die Kinetik des Prozesses wird dabei maßgeblich durch die Effektivität der Ausnutzung des Binders bestimmt, siehe Gleichung 5.14. Dies kann zum einen durch die Kollisionshäufigkeit der Partikel als Folge ihrer Bewegung (Teilkapitel 5.2), zum anderen durch die Trocknungsbedingungen gesteuert werden. Bezug nehmend auf das Schema in Abbildung 5.1 können zwei Stadien der Historie eines Bindertropfens im Prozess unterschieden werden: Freie Tropfen und gespreitete Tropfen. Partikelwachstum als Konsequenz einer nassen Kollision zweier Partikel betrifft dabei nur die bereits auf Partikeln abgeschiedenen Tropfen. Thermodynamische Einflüsse aber wirken sowohl auf abgeschiedene als auch auf freie Tropfen. Beide Zustände treten sequentiell auf, siehe Abbildung 4.8. Die Einzeltropfen werden innerhalb der Simulation durch unterschiedliche Größen charakterisiert. Diese sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die Verweilzeit im System und die Größe des Tropfens (Masse, Volumen und Folgegrößen) werden dabei nicht nur als Momentanwert, sondern auch in deren kontinuierlicher zeitlicher Entwicklung erfasst. Die Thermodynamik des Prozesses trägt zur Modifikation dieser Größen bei. Dies betrifft vor allem die Ausdehnung und die Konzentration des Tropfens. Im nun folgenden Abschnitt werden zunächst die Einflussgrößen auf die Trocknung von Tropfen vor der Spreitung beschrieben, während in den beiden sich anschließenden Abschnitten die Veränderung der Tropfen nach deren Spreitung (Trocknung, Einsaugung) untersucht wird. Die Penetration von Bindertropfen in poröse Feststoffe tritt nur in Kombination mit der Trocknung auf. Daher wird abschließend auch die Kopplung beider Effekte dargestellt.

**Tabelle 5.3:** Charakteristische Größen zur Beschreibung eines Einzeltropfens innerhalb der Simulation. Einige Größen werden vektoriell als Funktion der Zeit, andere nur als Momentan- bzw. konstanter Wert abgelegt.

Beschreibung	Symbol	Ablage
Tropfenzugabe	$t_0$	Startwert
Prozesszeit	$t$	kontinuierlich
Masse und Volumen	$M_{drop}, V_{drop}$	kontinuierlich
Mittlere Zusammensetzung	$\bar{w}_b$	kontinuierlich
Tropfendurchmesser	$d_{drop}$	kontinuierlich (freier Tropfen)
Effekt (Spreitung, Rückprall, Austrag)	–	konstant
Kollisionswinkel mit Partikel	$\alpha, \beta$	konstant
Mittelpunktskoordinaten	$x, y, z$	konstant (Spreitung)
Dimension auf Partikel	$a_{drop}, h_{drop}$	Momentanwert (Spreitung)
Funktion (Brücke, freier Tropfen)	–	Momentanwert (Spreitung)

### 5.3.1 Trocknung freier Tropfen

Zunächst wird ein kontinuierlicher Bindervolumenstrom in den Apparat eingebracht. Die Flüssigkeit wird mit Hilfe einer Düse in diskrete Einzeltropfen zerstäubt. Diese freien Tropfen unterliegen nun den herrschenden Trocknungsbedingungen in der komplexen Fluidodynamik. Sie resultiert aus der Wechselwirkung zwischen Düsen- und Fluidisationsgas. Terrazas-Velarde (2010) indentifiziert folgende Parameter als ausschlaggebend für die Trocknung:

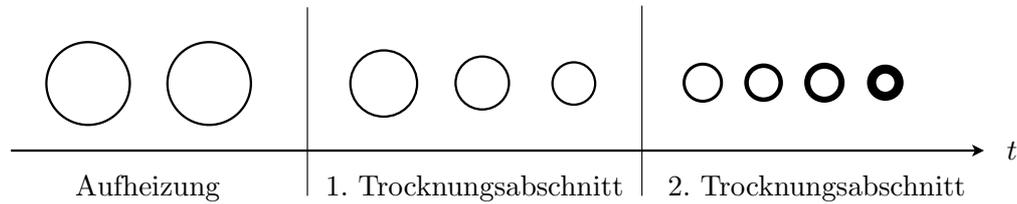
- Die mittlere Tropfengröße und deren Verteilung,
- die resultierende Geschwindigkeit der Anströmung des Tropfens sowie
- die apparative Konfiguration der Anlage (Lage der Düse).

Die Positionierung der Düse kann zentral im Anströmboden, seitlich über dem Anströmboden oder auch zentrisch über dem expandierten Feststoff erfolgen. Die letztgenannte Konfiguration bezeichnet man als „Top-Spray“. Hier bewegen sich Fluidisationsgas und Tropfen im Gegenstrom, was hohe Stoff- und Wärmeübergangsraten hervorruft und bei Annahme einer idealen Durchmischung der Gasphase die Trocknung der Tropfen beschleunigt (Dernedde u. a., 2011). Die Anordnung der Düse über dem Feststoff bildet die Grundlage des Modells in dieser Arbeit. Sie hat den Vorteil, dass ein Verkleben der Düseneinheit durch anhaftende Partikel verhindert wird. Ziel der Eindüsung ist die gleichmäßige Benetzung des Feststoffes im Sprühkonus. Die Binderzugabe von unten oder von der Seite wird an dieser Stelle nicht weiter betrachtet. Innerhalb der Top-Spray-Konfiguration hat die Differenz zwischen Schicht- und Einbauhöhe der Düse einen massiven Einfluss auf die Abscheidung der Tropfen, siehe Terrazas-Velarde (2010). Je größer die Distanz, die ein Tropfen nach dem Verlassen der Düse bis zur Abscheidung auf einem Partikel überwinden muss, desto größer ist auch der Einfluss der Trocknung auf Bewegungsrichtung und Schrumpfung des Tropfens. Das Zusammenwirken dieser Einflüsse ermöglicht drei denkbare Szenarien (Abbildung 5.1):

- I **Austrag:** Die Tropfen werden vom Fluidisationsgas abgebremst, sodass deren Bahnkurve ihren Umkehrpunkt oberhalb der Wirbelschicht erreicht. Die Tropfen werden vom Fluidisationsgas mitgerissen und aus dem Apparat ausgetragen.
- II **Rückprall:** Die Tropfen beginnen augenblicklich nach dem Verlassen der Düse zu trocknen. Dabei wird Wasser verdampft, der enthaltene Feststoff reichert sich an. Es bildet sich ein Konzentrationsprofil über dem Radius aus, das zur Verfestigung der äußeren Hülle führen kann. Treffen solche Tropfen auf ein Partikel, kann keine Spreitung mehr erfolgen.
- III **Abscheidung:** Hierbei treten bereits angetrocknete, aber noch flüssige Tropfen in die Wirbelschicht ein und kollidieren mit einem Partikel. Die Viskosität des Tropfens ist gering, sodass eine Spreitung entsprechend dem Kontaktwinkel der Materialpaarung Flüssigkeit-Feststoff möglich ist.

Neben dem apparativen Einfluss (Düsenposition und -höhe) wird anhand der Verfestigung des Tropfens auch der stoffliche Einfluss deutlich. In den hier betrachteten Nassagglomerationsprozessen wird der Binder als Suspension, Lösung oder Schmelze vorgelegt. Während der Trocknung, wie in Abbildung 5.13 dargestellt, wird der Tropfen zunächst aufgeheizt bis die Gutsbeharrungstemperatur erreicht ist (Bück u. a., 2012b). Im sich anschließenden ersten Trocknungsabschnitt verdampft das Lösungsmittel, hier Wasser, mit konstanter Rate von der Oberfläche, wodurch eine Schrumpfung des Tropfens einsetzt. Diese Schrumpfung sorgt für den Aufbau eines radialen Konzentrationsprofils und einer stabilen Feststoffkruste am äußeren Rand des Tropfens. Dem entgegen wirkt die innere Diffusion, die für einen – wesentlich langsameren – Ausgleich der Konzentration zwischen Kern und Hülle sorgt. Die Diffusion bremst somit die Bildung des Konzentrationsgradienten. Bei Erreichen des zweiten Trocknungsabschnittes schrumpft der Tropfen

nicht mehr weiter, enthält aber nach wie vor Lösungsmittel. Dieser Punkt wird als „Locking Point“ beschrieben. Die Trocknung ist nun durch die poröse Hülle des Tropfens diffusions- und nicht mehr durch das umgebende Fluid konvektionslimitiert. Der Verdampfungsmassenstrom nimmt kontinuierlich ab.



**Abbildung 5.13:** Trocknung eines freien Einzeltropfens nach Bück u. a. (2012b). Nach der Aufheizphase reichert sich der Feststoff als radiales Profil im Tropfen an. Es kommt zur Verkrustung der äußeren Schale. Danach setzt die Schrumpfung aus, die Trocknung ist nun diffusionslimitiert.

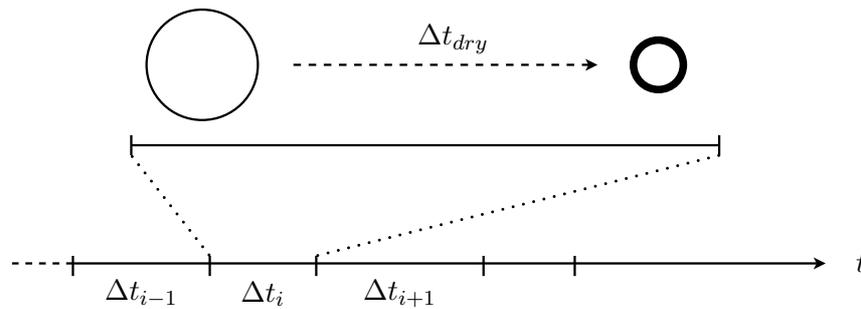
In Abhängigkeit von den Trocknungsbedingungen entwickeln sich unterschiedliche morphologische Ausbildungen des im Tropfen enthaltenen Feststoffes. In der Literatur finden sich dazu sowohl phänomenologische Beschreibungen (Hassan u. Mumford, 1996; Werner u. a., 2008) als auch modelltheoretische Ansätze (Handscorn u. a., 2009; Handscorn u. Kraft, 2010; Mezhericher u. a., 2011; Bück u. a., 2012b). Ihren Ursprung haben diese zumeist im Wissenschaftsfeld der Partikelbildung durch Sprühtrocknung. Neuere Modellierungsansätze, wie der von Bück u. a. (2012b), beziehen den Feststoff als disperse Phase (Nanopartikel) im Lösungsmittel ein. So lassen sich klassische Modellierungsansätze wie die Populationsbilanzierung anwenden, um makroskopische Größen wie z. B. die Porosität der äußeren Hülle des zurückbleibenden Feststoffes zu berechnen. Werner u. a. (2008) leiten dagegen eher grundsätzliche Zusammenhänge aus experimentellen Beobachtungen her. So kann eine scharfe Trocknung bei hohen Temperaturen zur Ausbildung eines Hohlraums im Partikelinneren oder einer unregelmäßigen Oberflächenstruktur des Feststoffes (Bruch der äußeren Kruste) führen. Der Konzentrationsgradient im Tropfeninneren ist dabei entsprechend steil. Eine gemäßigte Trocknung sorgt zumeist eher für die gleichmäßige Schrumpfung des Tropfens und damit für die Ausbildung eines kompakten Vollkörpers ohne Einschlüsse oder Hohlräume. In der vorliegenden Arbeit wird die Morphologie des getrockneten Tropfens nicht weiter betrachtet. Dies deckt sich mit dem Modell von Terrazas-Velarde (2010). Der Feststoffanteil im Tropfen wird hier jedoch als Funktion des Radius berechnet. Ausschlaggebend für den Übergang vom ersten zum zweiten Trocknungsabschnitt ist nur der (lokale) Bindermassenanteil am äußeren Rand  $R_{drop}$  des Tropfens, nicht der mittlere Wert  $\bar{w}_b$ . Erreicht der Feststoffanteil einen kritischen Wert  $w_b(r_{drop} = R_{drop}) = w_b^*$ , setzt die weitere Schrumpfung des Tropfens aus.

## Modell

Die Trocknung der freien Tropfen ist ein kontinuierlicher Vorgang und muss streng genommen parallel zur fortschreitenden Systemzeit betrachtet werden. In dem hier verwendeten Modell wird die Tropfenzugabe jedoch als stochastisches Ereignis geführt, vergleiche Abschnitt 5.1.2. Das bedeutet, dass die Trocknung eines Tropfens im Flug von der Systemzeit entkoppelt und innerhalb eines Zeitschrittes  $\Delta t_i$  betrachtet wird. Die eigentliche Trocknungsdauer des Tropfens ist dafür unerheblich und richtet sich nicht nach  $\Delta t_i$  (Abbildung 5.14). Lautet das stochastisch ausgewählte Ereignis „Tropfenzugabe“, wird das System in seinem momentanen Zustand fixiert. Die Prozesszeit, wie auch sämtliche kontinuierliche Prozesse schreiten nur um  $\Delta t_i$  voran. Erst nach Abschluss der Trocknung eines Einzeltropfens, deren Endpunkt durch die Entscheidung „Ausstrag“, „Rückprall“ oder „Spreitung“ markiert wird, springt das System in den nächstfolgenden Zeitschritt  $\Delta t_{i+1}$ . Diese Annahme stellt eine starke Vereinfachung dar, ist jedoch gerechtfertigt

wenn  $\Delta t_{dry} \approx \overline{\Delta t_i}$ . Geht man von einer Flugstrecke  $x_{travel} = 5 \text{ cm}$  des freien Tropfens zwischen Düsenspitze und Betthöhe aus und legt die Parameter aus Tabelle 5.2 zugrunde, beläuft sich die betrachtete Zeitspanne auf etwa  $\Delta t_{dry} = 0,001 \text{ s}$ . Damit ist die Trocknungszeit nach wie vor etwa 50 Mal höher als die mittlere Zeitschrittweite der Simulation, vergleiche Abschnitt 5.1.2. Die Trocknung und Einsaugung von platzierten Tropfen, die als kontinuierliche Vorgänge diskretisiert werden, nehmen jedoch – abhängig von den Trocknungsbedingungen – etliche Sekunden in Anspruch und rechtfertigen so die zeitliche Auflösung über mehrere Simulationszeitschritte hinweg. Ebenso begründet ist damit auch die Auffassung der Trocknung freier Tropfen als (stochastisches) Ereignis innerhalb von  $\Delta t_i$ . Die exakte Trocknungsdauer wird bei der Lebenszeit des Tropfens mitberücksichtigt. Die hier vorgeschlagene Modellierung der Trocknung freier Tropfen umfasst drei wesentliche Schwerpunkte, die nachfolgend dargestellt werden:

- Die örtlich aufgelöste Bewegung des Tropfens im Strömungsfeld der Düse,
- die Viskositätserhöhung und Ausbildung eines radialen Konzentrationsprofils im Tropfen durch die Trocknung und
- die Schrumpfung des Tropfens bis zum Erreichen der kritischen Konzentration am äußeren Radius  $R_{drop}$  (Verfestigung durch Krustenbildung).



**Abbildung 5.14:** Die Tropfenzugabe wird neben der Kollision zweier Partikel als instantanes stochastisches Ereignis betrachtet. Die dabei vertstreichende Prozesszeit ist  $\Delta t_i$ , ungeachtet der eigentlichen Trocknungsdauer  $\Delta t_{dry}$ .

Der kontinuierliche Flüssigkeitsstrom des Binders wird mittels Mischvorgang in einer Düse in feine Tropfen vereinzelt. Die Tropfen werden durch das Düsengas von der Düsenspitze abgelöst und dabei mit einem Impuls beaufschlagt. Dieser ergibt sich aus dem Kräftegleichgewicht (siehe z. B. Mörl u. a. (2007)) von

$$\text{Gravitation } F_{grav} = \rho_l \cdot V_{drop} \cdot g = \rho_l \cdot \frac{\pi}{6} d_{drop}^3 \cdot g \quad , \quad (5.44)$$

$$\text{Auftrieb } F_{buo} = \rho_g \cdot V_{drop} \cdot g = \rho_g \cdot \frac{\pi}{6} d_{drop}^3 \cdot g \quad \text{und} \quad (5.45)$$

$$\text{Widerstand } F_{drag} = \xi \cdot A_{drop,proj} \cdot \frac{\rho_g}{2} v_{drop,rel}^2 = \xi \cdot \frac{\pi}{4} d_{drop}^2 \cdot \frac{\rho_g}{2} v_{drop,rel}^2 \quad (5.46)$$

zu:

$$\frac{d}{dt} (M_{drop} v_{drop,x}) = F_{grav} - F_{buo} + c F_{drag} \quad . \quad (5.47)$$

Die Widerstandskraft wird mit einem Faktor  $c$  multipliziert, der die wechselnde Bewegungsrichtung des Tropfens während der Trocknung berücksichtigt. Die vertikale Bewegungsrichtung  $x$  wird abwärts gerichtet angetragen ( $c = +1$ ). Dies entspricht dem anfänglichen Bewegungsverlauf des Tropfens nach Verlassen der Düse. Wird der Tropfen vom Fluidisationsgas mitgerissen und aus dem Apparat ausgetragen, lautet  $c = -1$ . Der Ursprung des Koordinatensystems  $(x, y)$

liegt an der Düsen Spitze. Der Anströmboden ist also bei  $x = -h_{nozzle}$  positioniert. Die Fläche  $A_{drop,proj}$  entspricht der kreisförmigen Projektionsfläche des Tropfens im Gasstrom. Für den Impuls ergibt sich das totale Differenzial aus Geschwindigkeit  $v_{drop}$  und Masse  $M_{drop}$  des Tropfens,

$$\frac{d}{dt}(M_{drop} v_{drop}) = M_{drop} \frac{dv_{drop}}{dt} + v_{drop} \frac{dM_{drop}}{dt} \quad , \quad (5.48)$$

nach Einsetzen der Kräfte zu

$$F_{grav} - F_{buo} + c F_{drag} = \rho_l \cdot \frac{\pi}{6} d_{drop}^3 \cdot \frac{dv_{drop}}{dt} + v_{drop} \cdot \rho_l \cdot \frac{\pi}{6} 3 d_{drop}^2 \cdot \frac{dd_{drop}}{dt} \quad . \quad (5.49)$$

Darin ist  $\rho_l$  die Dichte der Binderflüssigkeit (Binderfeststoff „b“ in wässriger Lösung „w“). Sie ist abhängig von der Konzentration des Binders und kann nach Gleichung D.2 berechnet werden. Nun lässt sich die Beschleunigung des Tropfens

$$\frac{dv_{drop}}{dt} = \frac{F_{grav} - F_{buo} + c F_{drag}}{\rho_l \frac{\pi}{6} d_{drop}^3} - \frac{3 v_{drop}}{d_{drop}} \frac{dd_{drop}}{dt} \quad (5.50)$$

isolieren.  $v_{drop}$  ist die Geschwindigkeit des Tropfens gegenüber einem unbewegten Beobachter des Systems. Diese lässt sich nochmals in ihre Komponenten in  $x$ - und  $y$ -Richtung aufspalten. Hier wird die Querbeschleunigung des Tropfens vernachlässigt:

$$\frac{dv_{drop,y}}{dt} = 0 \quad . \quad (5.51)$$

Diese Annahme ist gerechtfertigt, da sich Freistrahlen durch sehr geringe Ausdehnungen, aber hohe Geschwindigkeitsgradienten in Querrichtung zum Freistrahlsprung auszeichnen (Truckenbrodt, 1999). Damit gilt

$$\frac{dv_{drop,x}}{dt} = \frac{dv_{drop}}{dt} \quad (5.52)$$

für den Geschwindigkeitsgradienten in vertikaler Richtung. Somit lässt sich die räumliche Position ( $x_{drop}$ ,  $y_{drop}$ ) des Tropfens im Strömungsfeld der Düse als Funktion der Zeit ermitteln. Die  $x$ -Koordinate kann nun der momentanen Betthöhe  $h_{bed}$  (Gleichung C.2) gegenübergestellt werden. Wird diese nach Ablauf einer festgelegten Simulationszeitspanne von  $\Delta t = 0,4$  s innerhalb der Trocknung nicht unterschritten, gilt der Tropfen als ausgetragen. Zum Schluss der Massenbilanz bleibt er im System erhalten, nimmt aber nicht mehr an partikelbildenden Prozessen teil. Bei konstanter Fluidisationsgeschwindigkeit  $v_g$  sinkt die Porosität der Wirbelschicht (Gleichung C.1) durch die erzielte Vergrößerung der Partikel im Prozessverlauf ab. Dadurch verringert sich auch die mittlere Betthöhe. Die Distanz zwischen Düsen Spitze und Partikeln nimmt zu, sodass die Bedeutung der Tropfenvortrocknung im Prozessverlauf ebenfalls wächst.

Die Widerstandskraft nach Gleichung 5.46 enthält die Relativgeschwindigkeit

$$v_{drop,rel} = (v_{g,nozzle} - v_{drop,x}) - v_g \quad (5.53)$$

des Tropfens. Hierin sind  $v_{g,nozzle}$  die abwärts gerichtete Geschwindigkeit des Düsengases und  $v_g$  die Geschwindigkeit des Fluidisationsgases.  $v_{drop,rel}$  wird weiterhin zur Bestimmung der Reynolds-Zahl

$$Re_{drop} = \frac{v_{drop,rel} d_{drop}}{\nu_g} \quad (5.54)$$

verwendet, die den Stoffübergang bestimmt. In Abhängigkeit von  $Re_{drop}$  ergibt sich auch der Widerstandskoeffizient

$$\xi = \frac{21}{Re_{drop}} + \frac{6}{\sqrt{Re_{drop}}} + 0,28 \quad (5.55)$$

des Tropfens im Gasstrom für  $0,1 < Re_{drop} < 4000$  (Kürten u. a., 1966). Während sich die Fluidisationsgasgeschwindigkeit im Leerrohr

$$v_g = \frac{\dot{M}_g}{\rho_g A_{app}} \quad (5.56)$$

aus dem Gasmassenstrom  $\dot{M}_g$ , dessen Dichte  $\rho_g$  und der Anströmfläche des Apparates  $A_{app}$  zusammensetzt, ist die Geschwindigkeit des Düsengases  $v_{g,nozzle}$  nur sehr aufwändig zu bestimmen. Reichardt (1942) schlägt die Berechnung des ortsabhängigen Geschwindigkeitsprofils im runden Freistrahls mit Hilfe einer Fehlerverteilungsfunktion

$$v_{g,nozzle} = \exp(-C\eta^2) \cdot v_{g,nozzle,m} \quad (5.57)$$

vor. Alle Geschwindigkeiten werden hier als Bruchteile der Mittengeschwindigkeit  $v_{g,nozzle,m}$  im Zentrum des Freistrahls ausgedrückt. Die horizontale Auslenkung  $y$  wird durch

$$\eta = \frac{y}{r_a} \quad (5.58)$$

ebenfalls als bezogene Größe formuliert.  $r_a$  steht für die Halbwertlinie des runden Freistrahls,

$$r_a = \tan\left(\frac{\alpha_{0,5}}{2}\right) \cdot (x + x_0) \quad (5.59)$$

Es gilt  $v_{g,nozzle}(y = r_a) = v_{g,nozzle,m}/2$ . Die Geschwindigkeit entspricht also der halben Mittengeschwindigkeit, die den Maximalwert darstellt. Aus dieser Vorgabe folgt für die Konstante in Gleichung 5.57:  $C = \ln 2$ .  $x_0$  ist der virtuelle Ursprung des Freistrahls, der versetzt hinter der Düsenpitze liegt. Der Freistrahls selbst hat bei  $x = 0$  (Strahlaustrittsöffnung) bereits den Radius  $r_0 = d_{nozzle}/2$ , was apparativ bedingt ist, siehe Abbildung 5.15. Der eigentliche Ursprung liegt somit bei

$$x_0 = \frac{d_{nozzle}}{2 \tan\left(\frac{\alpha_{0,01}}{2}\right)} \quad (5.60)$$

$\alpha_{0,01}$  symbolisiert den Freistrahlswinkel, bei dem die Düsengasgeschwindigkeit auf 1% des Mittelwertes abgefallen ist (freie Strahlgrenze). Für die Winkel der Halbwertlinie und der freien Strahlgrenze werden folgende Werte angesetzt:

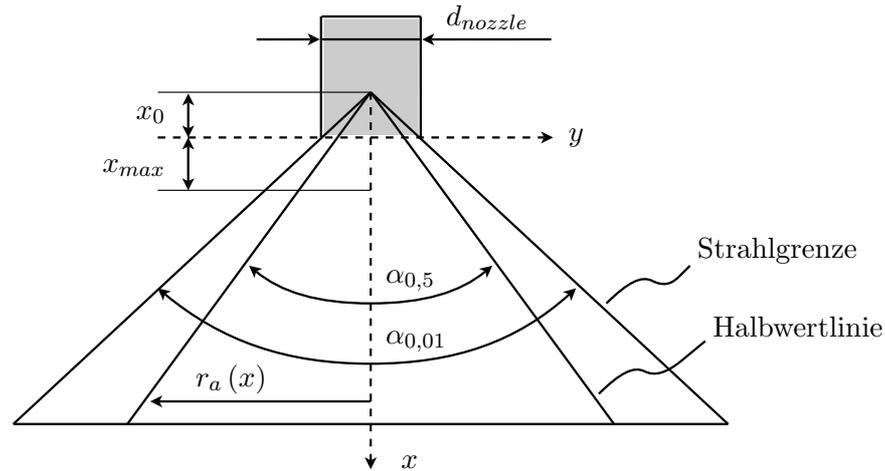
$$\begin{aligned} \alpha_{0,5}(v_{g,nozzle} = 0,5 \cdot v_{g,nozzle,m}) &= 10^\circ \quad , \\ \alpha_{0,01}(v_{g,nozzle} = 0,01 \cdot v_{g,nozzle,m}) &= 18^\circ \quad . \end{aligned}$$

Die Mittengeschwindigkeit  $v_{g,nozzle,m}$  wird in Abhängigkeit von der fiktiven Strahlkernlänge

$$x_{max} = \frac{d_{nozzle}}{m} \quad (5.61)$$

definiert.  $m$  ist dabei die Mischzahl. Sie umfasst Einflüsse wie z. B. die Form der Strahlaustrittsöffnung, die anfängliche Geschwindigkeit des Gases  $v_{g,nozzle,0}$  und den Turbulenzgrad innerhalb der Kernströmung. Truckenbrodt (1999) gibt dazu Richtwerte von  $0,1 < m < 0,4$  an. In dieser Arbeit wird eine höhere Mischzahl von  $m = 2$  angenommen. Dies begründet sich in einer wesentlich höheren Turbulenz innerhalb der Kernströmung, die in der Gegenrichtung des Fluidisationsgases strömt. Weitere Durchmischungseffekte des Fluids treten auch durch die bewegte disperse Phase auf, die lokale Verkleinerungen des Querschnitts und damit höhere Strömungsgeschwindigkeiten hervorruft. Die Mischzahl nach Truckenbrodt (1999) berücksichtigt ausschließlich den Freistrahls in die ruhende Umgebung. Somit lässt sich nun die Mittengeschwindigkeit als Funktion von  $x$  berechnen:

$$v_{g,nozzle,m} = \begin{cases} v_{g,nozzle,0} & \text{wenn } x \leq x_{max} \\ v_{g,nozzle,0} \frac{x_{max}}{x} & \text{wenn } x > x_{max} \end{cases} \quad (5.62)$$



**Abbildung 5.15:** Prinzipskizze der Geometrie des runden Freistrahls nach Truckenbrodt (1999). Die Größenverhältnisse sind nicht maßstabsgetreu und dienen der besseren Erkennbarkeit.

Die Gasaustrittsgeschwindigkeit  $v_{g,nozzle,0}$  ergibt sich aus dem Gasmassenstrom und dem technischen Aufbau der Düse (Strömungsquerschnitt am Austritt). Eine konventionelle Zweistoffdüse führt den Flüssigkeitsstrom mittig durch den Düsenquerschnitt, die Dispergierluft wird durch einen äußeren Ringspalt zudosiert. Hier zugrunde gelegt wird die Düse vom Typ 970/0 S4 der Firma Düsen-Schlick GmbH. Deren Austrittsquerschnitt ist in Abbildung 5.16 schematisch dargestellt. Die Querschnittsfläche zur Berechnung der Austrittsgeschwindigkeit ergibt sich aus

$$A_{g,nozzle} = \frac{\pi}{4} (d_{g,nozzle,2}^2 - d_{g,nozzle,1}^2) \quad . \quad (5.63)$$

Am Austritt folgt damit

$$v_{g,nozzle,0} = \frac{\dot{M}_{g,nozzle}}{\rho_g A_{g,nozzle}} \quad . \quad (5.64)$$

Im konkreten Fall nehmen die Durchmesser des Einsatzes folgende Werte an:

$$\begin{aligned} \text{Außendurchmesser Gasdurchsatz } d_{g,nozzle,2} &= 2,5 \text{ mm} \quad , \\ \text{Innendurchmesser Gasdurchsatz } d_{g,nozzle,1} &= 2,0 \text{ mm} \quad , \\ \text{Durchmesser Flüssigkeitseinsatz } d_{b,nozzle} &= 0,5 \text{ mm} \quad . \end{aligned}$$

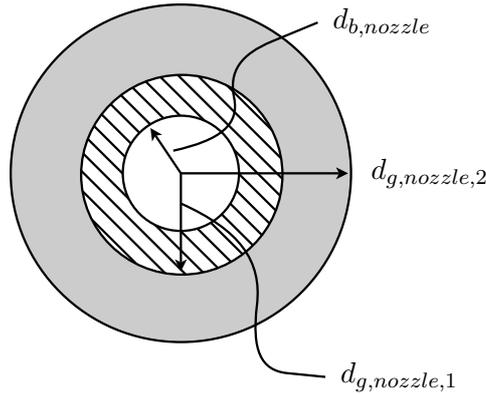
Die Düse bietet über eine äußere Luftkappe die Möglichkeit, den Strömungsquerschnitt in 7 Positionen zu variieren und weiter zu verengen. Abbildung 5.16 zeigt die Stellung „0“ (maximale Öffnungsweite). Im Rahmen dieser Arbeit wird grundsätzlich von der Luftkappenstellung „1“ ausgegangen. Dadurch wird der Austrittsquerschnitt nach Gleichung 5.63 auf  $6/7 \cdot A_{g,nozzle}$  reduziert. Eine Variation dieser Größe und deren Einfluss auf das Tropfenspektrum wird nicht betrachtet.

Neben dem Betrag der Geschwindigkeit kann mit Hilfe der Gleichungen 5.51 und 5.52 die Position des Tropfens zeitlich aufgelöst werden. Der Tropfen  $i$  verlässt unter einem normalverteilten Winkel

$$\gamma_{drop} = \bar{\gamma}_{drop} + \sigma_{\gamma_{drop}} \cdot r_{n,i} \quad (5.65)$$

die Düse. Dieser wird stochastisch aus der Vertikalen  $\bar{\gamma}_{drop} = 0^\circ$  um

$$\sigma_{\gamma_{drop}} = \tan^{-1} \left( \frac{d_{app}}{2 h_{nozzle}} \right) \quad (5.66)$$



**Abbildung 5.16:** Austrittsquerschnitt der Zweistoffdüse 970/0 S4 (Düsen-Schlick GmbH). Die grau unterlegte Fläche entspricht dem Gasaustritt, der innere freie Querschnitt dem Flüssigkeitseinsatz.

ausgelenkt. Damit wird der gesamte Querschnitt der Anströmfläche der Wirbelschicht mit dem Durchmesser  $d_{app}$  durch den Sprühkonus der Düse abgedeckt. Die vertikale und horizontale Komponente der Anfangsgeschwindigkeit des Tropfens ergeben sich dementsprechend zu

$$v_{drop,x,0} = v_{drop,0} \cdot \cos(\gamma_{drop}) \quad \text{und} \quad (5.67)$$

$$v_{drop,y,0} = v_{drop,0} \cdot \sin(\gamma_{drop}) \quad , \quad (5.68)$$

wobei

$$v_{drop,0} = \frac{\dot{M}_l}{\rho_l \frac{\pi}{4} d_{l,nozzle}^2} \quad (5.69)$$

aus dem Bindermassenstrom  $\dot{M}_l$  folgt. Damit kann die Ortsveränderung des Tropfens dynamisch berechnet werden:

$$\frac{dx_{drop}}{dt} = v_{drop,x} \quad , \quad (5.70)$$

$$\frac{dy_{drop}}{dt} = v_{drop,y} \quad . \quad (5.71)$$

Somit ist die Geschwindigkeit und die Trajektorie des Tropfens als Funktion der Zeit vollständig beschrieben. Geht man von einer Höhe  $h_{nozzle}$  der Düse über dem Anströmboden und einer Betthöhe  $h_{bed}$  aus, kann die vertikale Position des Tropfens als Kriterium für dessen Austrag benutzt werden:

$$h_{nozzle} - h_{bed} > x_{drop} \quad . \quad (5.72)$$

Truckenbrodt (1999) empfiehlt, die Ausgangsposition des Tropfens nicht in den unmittelbaren Nullpunkt des Koordinatensystems zu verlegen. Daher werden hier die Startwerte

$$\begin{aligned} x(t=0) &= 1 \mu m \quad \text{und} \\ y(t=0) &= 0 \end{aligned}$$

gewählt.

Neben der aus Düsen- und Fluidisationsgas resultierenden Bewegung muss weiterhin die Schrumpfung und Konzentrationsänderung des freien Tropfens berücksichtigt werden. Alle drei Effekte sind über die Größe des Tropfens  $d_{drop}$  miteinander gekoppelt und können daher nicht

isoliert voneinander betrachtet werden. Zur Berechnung des Konzentrationsprofils im Tropfen muss die *Fick'sche* Diffusionsgleichung in Kugelkoordination

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = \frac{1}{r_{drop}^2} \frac{\partial}{\partial r_{drop}} \left( r_{drop}^2 \delta_{bw} \frac{\partial c_l}{\partial r_{drop}} \right) \quad (5.73)$$

mit der Anfangsbedingung

$$c_l(t = 0, r_{drop}) = c_{l,0} \quad (5.74)$$

zur Gleichverteilung der Konzentration im gesamten Tropfen zum Zeitpunkt  $t = 0$ , der Randbedingung I im Zentrum ( $r_{drop} = 0$ ),

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial r_{drop}} \right|_{r_{drop}=0} = 0 \quad , \quad (5.75)$$

sowie der Randbedingung II am äußeren Radius  $r_{drop} = R_{drop}$  des Tropfens,

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial r_{drop}} \right|_{r_{drop}=R_{drop}} = - \frac{c_l}{\delta_{bw}} \frac{dR_{drop}}{dt} \quad , \quad (5.76)$$

gelöst werden.  $\delta_{bw}$  ist darin der Diffusionskoeffizient des Binderfeststoffes im Lösungsmittel.

In dieser Arbeit wird das Stoffsystem Hydroxyl-Propyl-Methyl-Cellulose (HPMC, Feststoff) in Wasser (Lösungsmittel) untersucht. Eine nähere Charakterisierung des Binders findet sich dazu in Abschnitt 6.2.3. Bezüglich der Diffusionseigenschaften von HPMC in Wasser lagen weder Literatur- noch Messdaten vor. Daher wurde  $\delta_{bw} = f(w_w)$  nach dem Vorschlag von Sloth u. a. (2006) durch Anpassung an experimentelle Resultate aus der Schrumpfung eines Tropfens in einem akustischen Levitator gewonnen. Dies wird in einem folgenden Teilabschnitt näher erläutert. Eine weitere Möglichkeit zur messtechnischen Ermittlung besteht aber z. B. auch in der Anwendung eines Dünnschichtverdampfers (Räderer u. a., 2002). Der Diffusionskoeffizient weist in Abhängigkeit von dem Feststoffanteil des Binders einen großen Wertebereich über mehrere Zehnerpotenzen auf. Daher nutzen sowohl Rampp u. a. (2000) – experimentell: Trehalose (Disaccharid) in Wasser – als auch Sloth u. a. (2006) – Anpassung: Maltodextrin (Polysaccharid) in Wasser – zum Ausdruck des Diffusionskoeffizienten die Funktion

$$\delta_{bw} = k_{\delta,1} \cdot \exp(k_{\delta,2} \cdot w_w) \quad . \quad (5.77)$$

$w_w = 1 - w_b$  ist der Massenanteil des Wassers innerhalb der Lösung. Die Anpassung an experimentelle Ergebnisse mit HPMC (Polymer) in Wasser ergab im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgende Koeffizienten:

$$\begin{aligned} k_{\delta,1} &= 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s} \quad , \\ k_{\delta,2} &= 30 \quad . \end{aligned}$$

Diese Resultate der Einzeltropfentrocknung im Levitator sind in Anhang D.4 dargestellt. Die parallele Betrachtung von Messung und Simulation wurde zur iterativen Ermittlung von  $k_{\delta,1}$  und  $k_{\delta,2}$  genutzt.

Abbildung 5.17 zeigt einen Vergleich des hier verwendeten Diffusionskoeffizienten mit den Werten von Rampp u. a. (2000) und Sloth u. a. (2006). Vor allem bei geringen Massenanteilen des Binders unterscheidet sich die Anpassung mit  $k_{\delta,1}$  und  $k_{\delta,2}$  erheblich von der Literaturwerten. Sie liegt um Größenordnungen über dem gemessenen Diffusionskoeffizienten von Trehalose in Wasser. Der in Abbildung 5.17 gezeigte Verlauf für die Diffusion von HPMC entspricht damit sowohl weder qualitativ (Werte deutlich über Trehalose) noch quantitativ (Absolutwerte zu hoch) der erwarteten Entwicklung. Tabelle 5.4 verdeutlicht die Größe der drei hier verglichenen Moleküle anhand der jeweiligen Molmasse  $\tilde{M}$ . Während Trehalose und Maltodextrin

ähnliche Werte aufweisen, liegt die molare Masse von HPMC etwa einhundert Mal höher. Das HPMC-Molekül ist demzufolge wesentlich größer und sperriger, müsste also aufgrund seiner Immobilität kleinere Diffusionskoeffizienten als Trehalose und Maltodextrin aufweisen. Abbildung 5.17 zeigt den umgekehrten Fall, einzig der steilere Gradient mit zunehmenden Bindermassenanteilen scheint begründet. Mögliche Fehlerquellen für die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten von HPMC liegen hier bei der optischen Vermessung der Tropfentrocknung im Levitator. Durch den Energieeintrag der akustischen Welle befindet sich der Flüssigkeitstropfen in Rotation (Möser, 2001). Dadurch tritt eine innere Zirkulation der Flüssigkeit auf, die die Diffusion und Durchmischung der Moleküle signifikant beschleunigt. Da die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation nach Anhang D.4 trotzdem zufriedenstellend gewährleistet wird, erfolgt die Anwendung der Gleichung 5.77 mit den gefundenen Koeffizienten  $k_{\delta,1}$  und  $k_{\delta,2}$ . Für eine gesonderte Betrachtung der Diffusion eignet sich die Anpassung jedoch nicht. Auf eine eingehende Diskussion des womöglich fehlerbehafteten lokalen Konzentrationsverlaufs im freien Tropfen wird darum ebenfalls verzichtet.

**Tabelle 5.4:** Molmassen  $\tilde{M}$  zur Bewertung der Diffusionskoeffizienten.

Stoff	Summenformel	$\tilde{M}$ [kg/kmol]
Trehalose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342, 30
Maltodextrin	$C_6H_{12}O_6$	180, 16
Hydroxyl-Propyl-Methyl-Cellulose	$C_8H_{15}O_6 - (C_{10}H_{18}O_6)_n - C_6H_{15}O_5$	35600 <sup>1</sup>

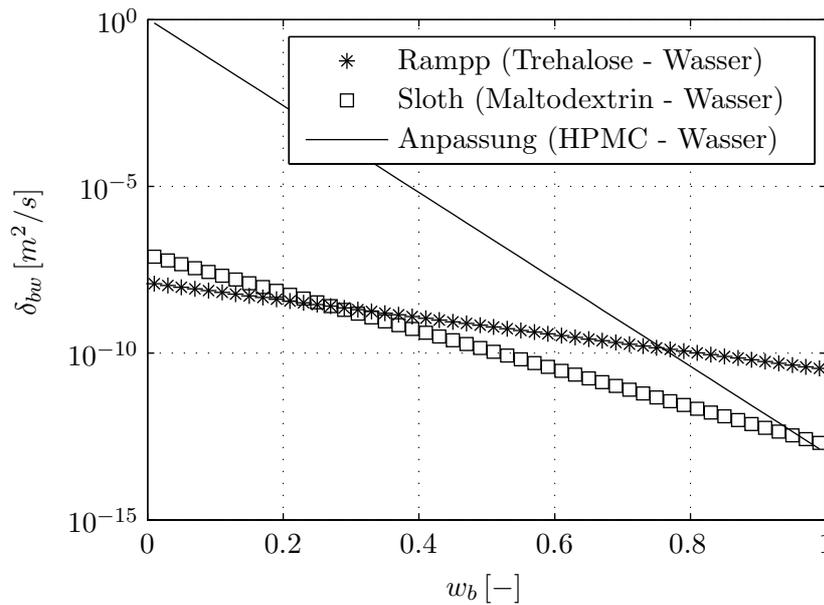
Folgt man der Aussage von Abbildung 5.17, so verläuft der örtliche Konzentrationsausgleich sehr schnell. Das bedeutet für die Tropfentrocknung, dass keine oder nur sehr flache Konzentrationsgradienten über dessen Radius ausgeprägt werden. Das Erreichen des Locking Points wird im konkreten Modellsystem also nahezu ausschließlich durch die Trocknung bestimmt, nicht aber durch die möglicherweise verlangsamte Diffusion von Molekülen vom Rand des Tropfens hin zum Zentrum. Eine weitere Erhöhung des Diffusionskoeffizienten hätte hier keine Auswirkung mehr, da bereits ein homogenes Konzentrationsprofil eingestellt ist. Dies erschwert die Anpassung zusätzlich: Bei festgelegtem kritischem Feststoffanteil  $w_{b,crit}$  am Rand des Tropfens führt eine Erniedrigung von  $\delta_{bw}$  zum verfrühten Eintreten des Locking Points. Eine Erhöhung hat für die Kinetik wiederum keinen Einfluss, da ohnehin kein Konzentrationsgradient ausgebildet wird. Der hier mittels Anpassung an die experimentellen Daten erzeugte Diffusionskoeffizient kann nur bis  $w_{b,crit} = 0,3$  überprüft werden. Der gleiche funktionelle Zusammenhang wird auch für Bindermassenanteile von  $w_b > w_{b,crit}$  angenommen, was experimentell jedoch nicht belegt werden kann.

Randbedingung I der Diffusionsgleichung 5.73 geht von einer konstanten Konzentration  $c_l$  im Zentrum des Tropfens aus. Diese ist volumenbezogen und über die Dichte des Binders (Gleichung D.2) mit dem einheitenlosen Massenanteil  $w_b$  des Feststoffes in der Lösung verknüpft:

$$c_l = \rho_l \cdot w_b \quad . \quad (5.78)$$

Eine Herleitung der Randbedingung II findet sich in Anhang A.3. Hierfür wird  $M_b = const.$  zugrunde gelegt. Die Schrumpfung  $dR_{drop}/dt$  wird durch die Trocknung des Tropfens bestimmt. Trocknung und Diffusion sind konkurrierende Effekte: Erstere sorgt für die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten im Tropfen, wobei eine Aufkonzentrierung hin zum äußeren Radius  $R_{drop}$  des Tropfens stattfindet. Die Diffusion gleicht diese Wirkung als Triebkraftprozess in Richtung niedrigerer Konzentrationen wieder aus. Die numerische Lösung der Diffusionsgleichung mittels Diskrete-Volumen-Methode erfordert die örtliche Diskretisierung des Tropfens

<sup>1</sup>Entnommen aus Produktbroschüre „Pharmacoat“, ShinEtsu, Stand 2010.



**Abbildung 5.17:** Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Massenanteil des Binders in halblogarithmischer Auftragung. Die Anpassung für HPMC wurde anhand von Messergebnissen zur Schrumpfung des Topfens durchgeführt.

in  $N_{vol}$  Volumenelemente. Diese wird hier äquidistant bezüglich der radialen Koordinate  $r_{drop}$  durchgeführt. Durch die permanente Schrumpfung ändert sich auch die Größe der Volumenelemente im Tropfen (Abbildung 5.18). Es gilt:  $N_{vol} = const.$ . Diese Problemklasse wird verbreitet als „Moving Boundary“ (engl.: „Wandernde Front“) bezeichnet (Handscomb u. a., 2009). Die auftretenden physikalischen Prozesse Trocknung und Diffusion verlaufen auf unterschiedlichen Zeitskalen und verkomplizieren die Numerik des Problems (Bück u. a., 2012b). Diese wird in Anhang A.4 ausführlicher diskutiert. Eine Erhöhung der numerischen Stabilität kann z. B. durch die Normierung des Radius auf  $r_{drop}(t = 0) = r_{drop,0}$  erreicht werden:

$$r_{drop,n} = \frac{r_{drop}}{r_{drop,0}} \quad . \quad (5.79)$$

Nach Einsetzen folgt für die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = \frac{1}{r_{drop,n}^2 r_{drop,0}^2} \frac{\partial}{\partial r_{drop,n}} \left( \delta_{bw} r_{drop,n}^2 r_{drop,0}^2 \frac{\partial c_l}{\partial r_{drop,n}} \right) \quad , \quad (5.80)$$

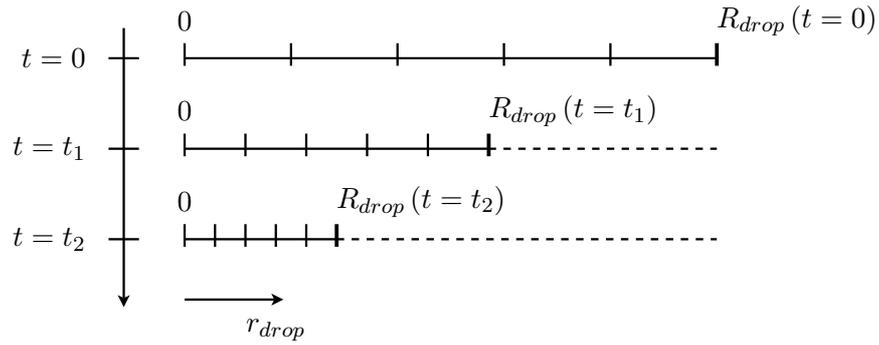
$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = \frac{1}{r_{drop,n}^2} \frac{\partial}{\partial r_{drop,n}} \left( \frac{\delta_{bw}}{r_{drop,0}^2} r_{drop,n}^2 \frac{\partial c_l}{\partial r_{drop,n}} \right) \quad . \quad (5.81)$$

Sloth u. a. (2006) schlagen eine alternative Normierung auf den jeweiligen äußeren Radius in jedem Simulationsschritt vor:

$$r_{drop,n} = \frac{r_{drop}}{R_{drop}} \quad . \quad (5.82)$$

In der vorliegenden Arbeit wird jedoch die Variante nach Gleichung 5.79 angewendet. Hier wechselt die Bezugsgröße nicht, sondern bleibt konstant.

Außer der Diffusion und dem Effekt der wandernden Fronten innerhalb des Tropfens, der aufgrund der räumlichen Diskretisierung mitbetrachtet werden muss, wirkt die Trocknung auf den Tropfen. Diese beschreibt den Stoffübergang an Wasserdampf vom Tropfen in die umgebende



**Abbildung 5.18:** Räumliche Diskretisierung des freien Tropfens mit  $N_{vol} = const.$  nach einem Schema von Bück u. a. (2012b). Durch Schrumpfung ändert sich die Größe der Volumenelemente, was numerisch als „Moving Boundary“ berücksichtigt werden muss.

Gasphase und führt zu einer Verkleinerung des Gesamtvolumens, entsprechend  $dR_{drop}/dt$ . Die Berechnung erfolgt über die Wassermassenbilanz des Tropfens,

$$\frac{dM_{drop}}{dt} = \frac{dM_w}{dt} = -\dot{M}_{evap} \quad . \quad (5.83)$$

Die Gesamtmasse des Tropfens ergibt sich aus der Masse des Lösungsmittels und der Masse des Binderfeststoffes im Tropfen. Letztere bleibt während der Trocknung konstant, sodass nur die sich ändernde Wassermasse bilanziert werden muss. Der Verdampfungsmassenstrom  $\dot{M}_{evap}$  kann über die Kinetik

$$\dot{M}_{evap} = \rho_g \beta A_{drop} (w_w \cdot Y_{sat} - Y_{out}) \quad (5.84)$$

beschrieben werden. Darin ist  $A_{drop}$  die für den Stoffübergang relevante Oberfläche des Tropfens und  $\beta$  der Stoffübergangskoeffizient. Die Berechnung von  $\beta$  erfolgt mit Hilfe der Kriterialgleichung

$$\beta = \frac{Sh \cdot \delta_{wg}}{d_{drop}} \quad , \quad (5.85)$$

worin  $Sh$  der dimensionslosen *Sherwood-Zahl* und  $\delta_{wg}$  dem Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf in Luft, siehe Gleichung B.17, entspricht. Zur Berechnung der *Sherwood-Zahl* geben Ranz u. Marshall (1952) die empirische Korrelation

$$Sh = 2 + 0,6 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{1/2} \quad (5.86)$$

für die Trocknung freier Tropfen an. Die *Reynolds-Zahl*  $Re$  ist definiert durch Gleichung 5.54, wobei die Anströmung mit der relativen Geschwindigkeit nach Gleichung 5.53 des Tropfens im Strömungsfeld von Düse und Fluidisationsgas erfolgt. Die dimensionslose *Schmidt-Zahl* ergibt sich aus

$$Sc = \frac{\nu_g}{\delta_{wg}} \quad . \quad (5.87)$$

Die zur Berechnung von  $Re$  und  $Sc$  notwendige kinematische Viskosität der Luft kann durch

$$\nu_g = \frac{\eta_g}{\rho_g} \quad (5.88)$$

berechnet werden. Die Temperaturabhängigkeiten der Gasdichte  $\rho_g$  (Gleichung B.4) und der dynamischen Viskosität  $\eta_g$  (Gleichung B.6) sind im Anhang aufgeführt. Als Parameter wird jeweils die Gaseingangstemperatur  $\vartheta_{g,in}$  verwendet. Der Verdampfungsmassenstrom  $\dot{M}_{evap}$  ist abhängig von der Differenz der Gasbeladungen an der Phasengrenze  $Y_{sat}$  und der umgebenden Kernströmung  $Y_{out}$ . Die Beladung der Luft wird definiert als

$$Y = \frac{M_w}{M_g} \quad (5.89)$$

und bezieht die vorhandene Wassermasse  $M_w$  auf die Masse der trockenen Luft  $M_g$ . Die hohe Potentialseite der Triebkraft  $\Delta Y$  entspricht der (adiabaten) Sättigung der Luft. Sie stellt die maximal mögliche Aufnahmekapazität der Luft an Wasserdampf in Abhängigkeit vom Eintrittszustand des Gases in die Wirbelschicht dar. Es wird dabei keine Energie mit der Umgebung ausgetauscht. Die Berechnung von  $Y_{sat}$  wird in Anhang B.2.1 näher erläutert. Nach einem Vorschlag von Sloth u. a. (2006) wird die Sättigungsbeladung an der Phasengrenze durch Anwendung des Raoult'schen Gesetzes in Gleichung 5.84 reduziert. Der Wasseranteil  $w_w$  in der äußeren Hülle sinkt im Verlauf der Trocknung stetig ab. Als Folge von Lösungseffekten sinkt auch dessen Satttdampfdruck  $p_{sat}$ . Ein reiner Wassertropfen trocknet im Gegensatz dazu mit maximaler Triebkraft und gibt die schnellstmögliche Trocknungsgeschwindigkeit mit  $w_w = 1$  vor. Mit steigendem Feststoffanteil an  $r_{drop} = R_{drop}$  sinkt damit auch die Schrumpfrate des Tropfens. Diese liefert Gleichung 5.84 nach Einsetzen der Wassermasse  $M_w = \rho_w \cdot \pi/6 d_{drop}^3$  und der Oberfläche  $A_{drop} = \pi d_{drop}^2$  des sphärischen Tropfens:

$$\frac{dR_{drop}}{dt} = -\frac{\rho_g}{\rho_w} \beta (w_w \cdot Y_{sat} - Y_{out}) \quad . \quad (5.90)$$

Idealisiert wird hier der Massenanteil des gelösten Binders im Tropfen vernachlässigt. Dessen Gesamtmasse entspricht näherungsweise der Masse an Lösungsmittel ( $M_{drop} \approx M_w$ ). Bei geringen Binderanteilen  $w_b < w_{b,crit}$  ist diese Annahme gerechtfertigt. Sie leitet sich aus  $\rho_l \approx \rho_w$  ab. Vergleiche dazu Anhang D.3 und Gleichung B.19. Die niedrige Potentialseite der Triebkraft entspricht der Beladung  $Y_{out}$  des Gases in der Kernströmung, siehe Anhang C.2.1 bzw. Gleichung C.10.

Nach den Modellvorgaben von z. B. Terrazas-Velarde (2010) oder Bück u. a. (2012b) verlangsamt sich die Trocknung mit steigendem Feststoffanteil am Rand des Tropfens durch zunehmende Diffusionslimitierung. Die Bildung einer Feststoffhülle um den noch flüssigen Anteil des Tropfens bewirkt den Übergang vom konvektionslimitierten ersten hin zum zweiten Trocknungsabschnitt. Dieser Übergang lässt sich morphologisch an der Ausbildung des Locking Points festmachen. Jener Punkt wird durch den kritischen Massenanteil  $w_{b,crit}$  des Binders (wässrige HPMC-Lösung) definiert. Terrazas-Velarde (2010) unterscheidet diese nach der Gaseingangstemperatur:

$$\begin{aligned} w_{b,crit} &= 0,30 & \text{wenn } \vartheta_{g,in} > 70^\circ C, \\ w_{b,crit} &= 0,12 & \text{wenn } \vartheta_{g,in} < 30^\circ C. \end{aligned}$$

In der vorliegenden Arbeit wird unabhängig von den Trocknungsbedingungen  $w_{b,crit} = 0,3$  angenommen. Dies entspricht der von Terrazas-Velarde (2010) ermittelten Löslichkeitsgrenze des Binderfeststoffes in Wasser, vergleiche Anhang D.2. Ist  $w_b(r_{drop} = R_{drop}) = w_{b,crit}$  setzt die Schrumpfung des Tropfens aus:  $dR_{drop}/dt = 0$ . Der sich nun anschließende zweite Trocknungsabschnitt sieht den Tropfen als ein feuchtes poröses Partikel, dessen Trocknung durch innere Widerstände diffusionslimitiert ist. Wird  $w_{b,crit}$  vor der Spreitung eines Tropfens auf einem Partikel erreicht, gilt er als getrocknet und kann nicht mehr auf einem Partikel platziert werden. So getrocknete Tropfen werden im realen Prozess entweder von dem Fluidisationsgas mitgerissen oder fungieren als Granulationskeime im Apparat. Es wird daher nur der erste Trocknungsabschnitt des freien Tropfens betrachtet. In dem Ansatz von Bück u. a. (2012b) wird die lokale Porosität  $\varepsilon$  von Nanopartikeln innerhalb der Suspension berechnet. Unterschreitet diese bei  $r_{drop} = R_{drop}$  den Wert  $\varepsilon < 0,4$ , gilt auch hier der Locking Point als erreicht.

Nach Abschluss der Modellierung ergibt sich ein gekoppeltes System von Differenzialgleichungen, welches die jeweiligen Bestandteile des Modells enthält:

Beschleunigung/Geschwindigkeit	– Gleichung 5.51 und 5.52,
Trajektorie (Position)	– Gleichung 5.70 und 5.71,
Diffusion (örtliche Konzentration)	– Gleichung 5.73,
Trocknung (Schrumpfung)	– Gleichung 5.83 bzw. 5.90.

Die partielle Differentialgleichung 5.73 wird durch örtliche Diskretisierung des Tropfens in ein System von  $N_{vol}$  gewöhnlichen Differentialgleichungen überführt. Dies ergibt sich durch die Formulierung als Moving-Boundary-Problem, siehe Anhang A.4. Das Gleichungssystem wurde numerisch mit Hilfe des in der technischen Berechnungssoftware MATLAB (The MathWorks, Inc.) bereits implementierten Solvers *ode15s* gelöst. Dieser zeichnet sich durch seine Robustheit aus und eignet sich besonders zur Lösung von steifen Problemen (steile Gradienten), die nach unterschiedlichen Schrittweiten für die Integration der einzelnen betrachteten Größen verlangen.

## Experiment

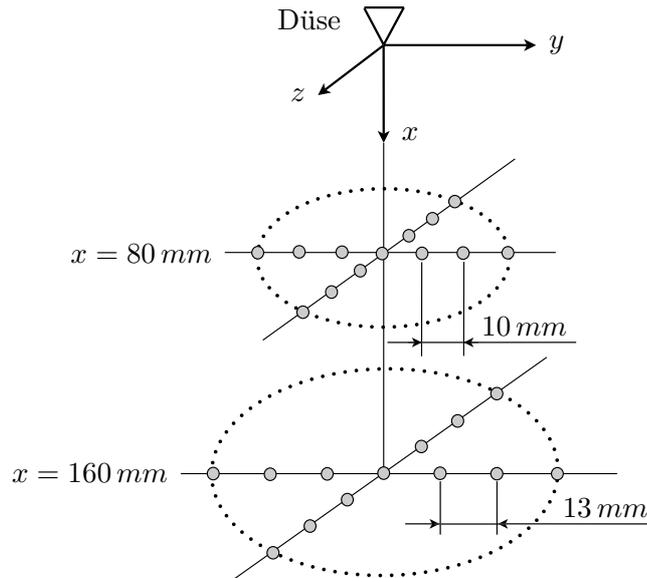
Zur Parametrisierung und Validierung des vorgestellten Modells werden zwei experimentelle Untersuchungen herangezogen. Diese beinhalten

1. die Bestimmung der Tropfengröße und -geschwindigkeit an unterschiedlichen räumlichen Punkten im Sprühfeld der Düse und
2. die Schrumpfung eines Einzeltropfens bis zum Locking Point bei variierenden Trocknungsbedingungen.

Beide Messmethoden, verwendete Geräte und die Ergebnisse der Messreihen werden im Folgenden vorgestellt.

Nach Terrazas-Velarde (2010) sind Effekte wie Austrag oder Vortrocknung bis zur Krustenbildung stark abhängig von der Größe und der Geschwindigkeit der Tropfen beim Austritt aus der Düse. Diese Größen sind oft extremal und daher direkt kaum messbar (hohe Geschwindigkeit, geringe Größe). Hampel (2010) schlägt daher eine indirekte Methodik zur experimentellen Bestimmung beider Werte vor. Die Zweistoffdüse *970/0 S4* der Firma Düsen-Schlick GmbH wurde frei im Raum arretiert und mit Hilfe des PDI-Messsystems *PDPA* der Firma TSI Inc. untersucht. Dazu wurden die Prozessparameter des Wirbelschichtprozesses (Düsenluftdruck, Binderdurchsatz und -konzentration) angelegt. Die optische Messung verläuft berührungslos: Innerhalb des Sprühfeldes der Düse werden zwei gekreuzte Laserstrahlen appliziert. Tropfen, die deren Schnittpunkt durchschreiten, streuen das Laserlicht. Diese Streuung wird durch faseroptische Detektoren gemessen, die sich versetzt zur Strahlungsachse des Lasers befinden. Anhand der Phasenverschiebung der Lichtwellen kann die Tropfengröße ausgewertet werden. Aus der zeitlichen Abschattung der Detektoren folgt die Geschwindigkeit des Tropfens in vertikaler Richtung. Zur räumlichen Auflösung des Strahls wurden Messpunkte in zwei Ebenen bei  $x = 80\text{ mm}$  und  $x = 160\text{ mm}$  angeordnet. Dieser Messaufbau ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Die Anordnung in  $y$ - und  $z$ -Richtung entspricht der Aufweitung des Sprühstrahls unterhalb der Düsenaustrittsöffnung mit wachsendem  $x$ -Wert. Insgesamt wurden in jedem Messpunkt ca.  $N_{drop} = 2 \cdot 10^4$  Einzeltropfen vermessen. In den Randbereichen des Sprühstrahls nimmt die Anzahlkonzentration der Tropfen rapide ab, sodass dort längere Messzeiten realisiert werden mussten. Der Düsendruck betrug während der Messung  $p_{nozzle} = 0,5\text{ bar}$ . Dieser Wert ist identisch mit der Einstellung in den durchgeführten Wirbelschichtversuchen und entspricht einem Luftmassenstrom von  $\dot{M}_{g,nozzle} = 1\text{ kg/h}$ . Zur Abschätzung von Stoff- und Prozesseinflüssen wurde der Volumenstrom (zweistufig) und der Feststoffmassenanteil der Binderflüssigkeit (dreistufig) variiert. Die gemessenen mittleren Tropfendurchmesser  $\bar{d}_{drop}$  sind in Tabelle 5.5 dargelegt.

Basierend auf den Messwerten von Hampel (2010) wurde nun das zuvor vorgestellte Modell validiert. Dabei wurde von reinen Wassertropfen mit  $w_b = 0$  ausgegangen, um Effekte, die aus der Konzentrationsänderung (verringertes Trocknungspotential, Locking Point nach Krustenbildung) resultieren, zu unterdrücken. Hampel (2010) erkennt eine Veränderung des Tropfengrößenspektrums in schwacher Abhängigkeit von der Viskosität (Konzentration) des Binders, vergleiche Tabelle 5.5. Der Anstieg der Tropfengröße mit steigender Viskosität der Flüssigkeit wird hier jedoch nicht näher untersucht. Um die Vergleichbarkeit mit der Messung herzustellen,



**Abbildung 5.19:** Messpunkte im Sprühkonus der Düse 970/0 S4 zur Ermittlung der Verteilung von Tropfengröße und -geschwindigkeit. Abbildung ist entnommen aus Hampel (2010).

**Tabelle 5.5:** Mittlere Tropfengrößen einer wässrigen HPMC-Lösung unter Variation von Binderanteilen  $w_b$  und -durchsatz  $\dot{V}_l$  im Sprühkonus der Düse 970/0 S4 aus Hampel (2010). Die Mittelung erfolgte hier über alle örtlichen Messstellen  $x, y, z$  (Düsensdruck  $p_{nozzle} = 0,5 \text{ bar}$ ).

$w_b$ [Massen-%]	$\dot{V}_l$ [ml/h]	$\bar{d}_{drop}$ [ $\mu\text{m}$ ]
0	200	27,50
0	300	30,83
2	200	35,58
2	300	36,89
6	200	38,58
6	300	38,92

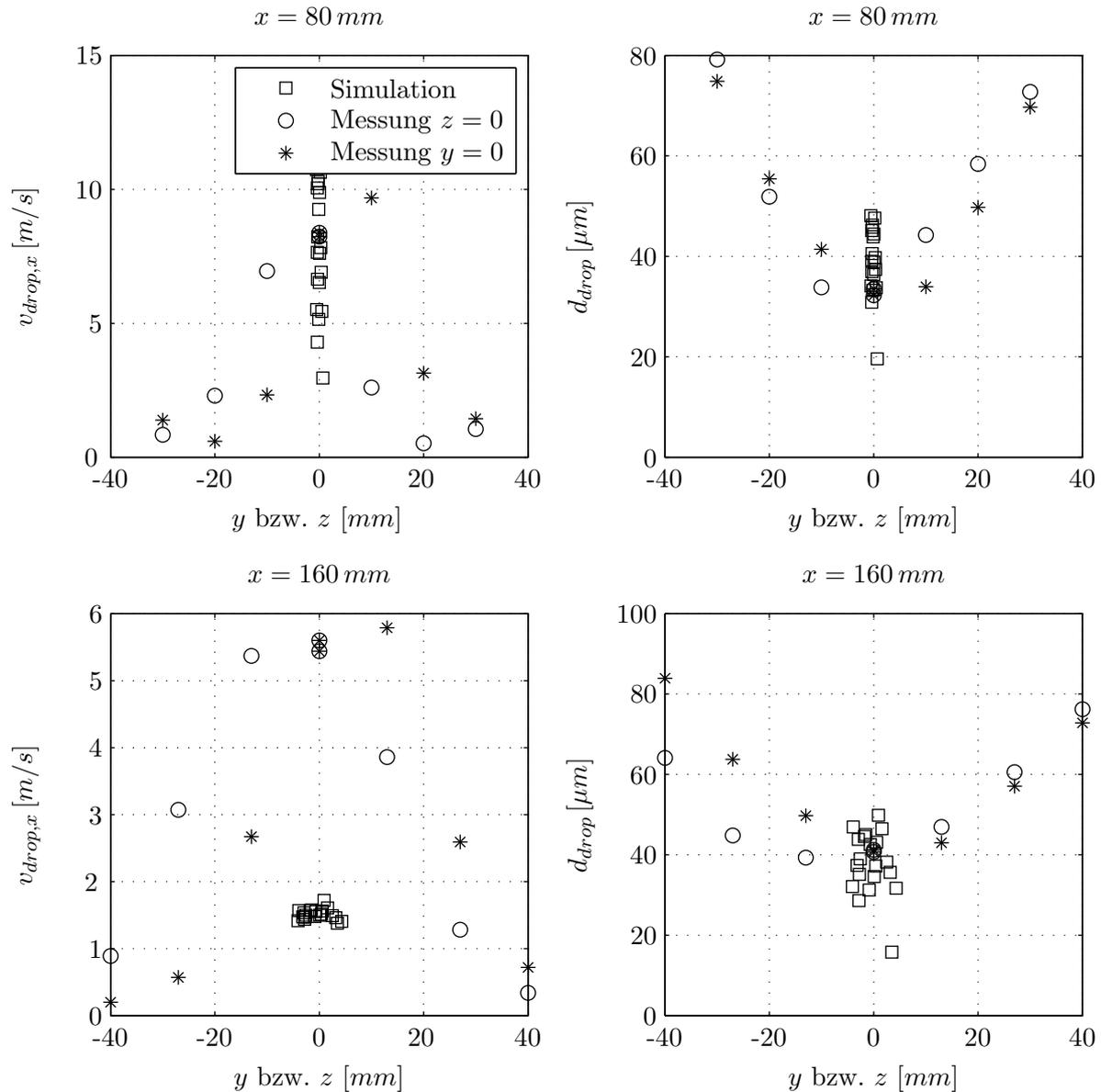
wird weiterhin auf einen vertikalen Gasstrom von unten verzichtet:  $v_g = 0$ . Geprüft werden können damit die Kopplung von Trocknung und Bewegung des Tropfens im Gaskonus der Zweistoffdüse. Die Abbildungen 5.20 ( $\dot{V}_l = 200 \text{ ml/h}$ ) und 5.21 ( $\dot{V}_l = 300 \text{ ml/h}$ ) vergleichen die zugehörigen Simulationen mit den von Hampel (2010) gemessenen Werten bei unterschiedlichen Bindervolumenströmen. Dargestellt werden der Durchmesser und die Geschwindigkeit der freien Tropfen bei  $x_1 = 80 \text{ mm}$  (obere Reihe) und  $x_2 = 160 \text{ mm}$  (untere Reihe) unterhalb des Düsenaustritts. Durch Variation von  $\dot{V}_l$  wird die Anfangsgeschwindigkeit  $v_{drop,0}$  des Tropfens beeinflusst:

$$v_{drop,0} = 0,2829 \text{ m/s} \quad \text{bei} \quad \dot{V}_l = 200 \text{ ml/h} \quad ,$$

$$v_{drop,0} = 0,4244 \text{ m/s} \quad \text{bei} \quad \dot{V}_l = 300 \text{ ml/h} \quad .$$

Die Gasgeschwindigkeit am Düsenaustritt liegt bei  $v_{g,nozzle,0} = 178,35 \text{ m/s}$  und ist damit zunächst wesentlich höher als die Geschwindigkeit des Tropfens. Aus der Messung sind Einzelwerte an den jeweiligen  $x$ -Positionen vorhanden. In der Darstellung sind diese über  $y$  bei  $z = 0$  bzw. über  $z$  bei  $y = 0$  aufgetragen. Es wird von einem symmetrischen Düsenstrahl ausgegangen, sodass beide Darstellungen durch rechtwinklige Drehung des Koordinatensystems um

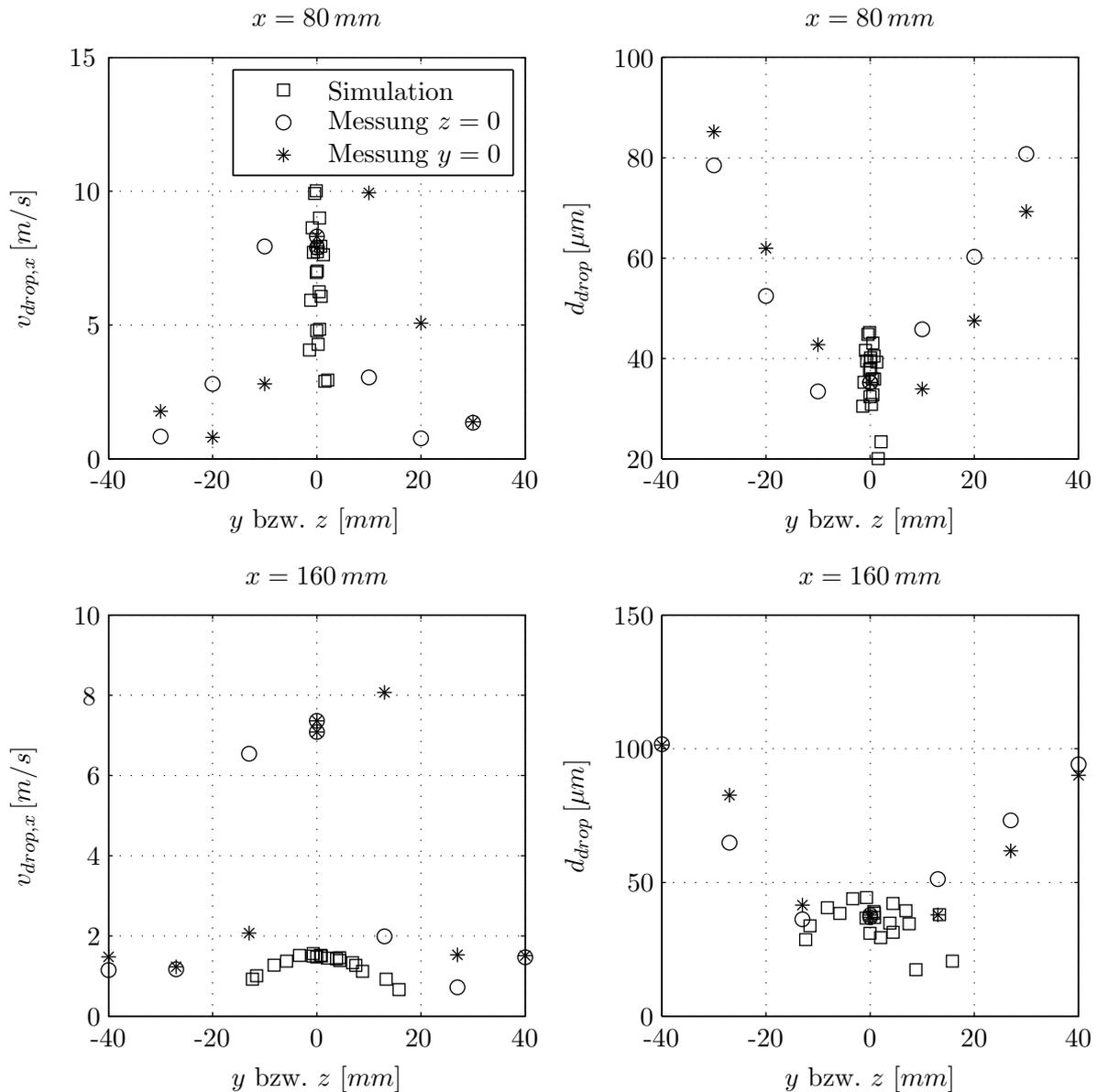
die  $x$ -Achse in Deckungsgleichheit zu bringen sind, siehe Abbildung 5.19. In der Simulation wird die komplette Trajektorie des Tropfens betrachtet. An den exakten Positionen  $x_1$  und  $x_2$  lagen daher keine Werte vor, sodass alle Wertepaare innerhalb  $x = x_1 \pm 1 \text{ mm}$  bzw.  $x = x_2 \pm 1 \text{ mm}$  bestimmt und gemittelt wurden, um einen Einzelwert zu erhalten. Betrachtet wurden jeweils 20 Tropfen.



**Abbildung 5.20:** Durchmesser und -geschwindigkeit von Wassertropfen unterhalb der Düse ( $\dot{V}_l = 200 \text{ ml/h}$ ): Vergleich der PDI-Messung von Hampel (2010) mit der Simulation des Verhaltens von 20 Einzeltropfen nach dem vorgeschlagenen Modell.

Der Anfangsdurchmesser der freien Tropfen ergibt sich aus der komplexen Fluidodynamik der Verdüsung der Binderflüssigkeit

- unter Beachtung des konstruktiven Aufbaus der Düse,
- von Prozessparametern wie Düsenluftdruck und Flüssigkeitsdurchsatz,
- sowie stofflichen Eigenschaften wie z. B. der Viskosität der Flüssigkeit.



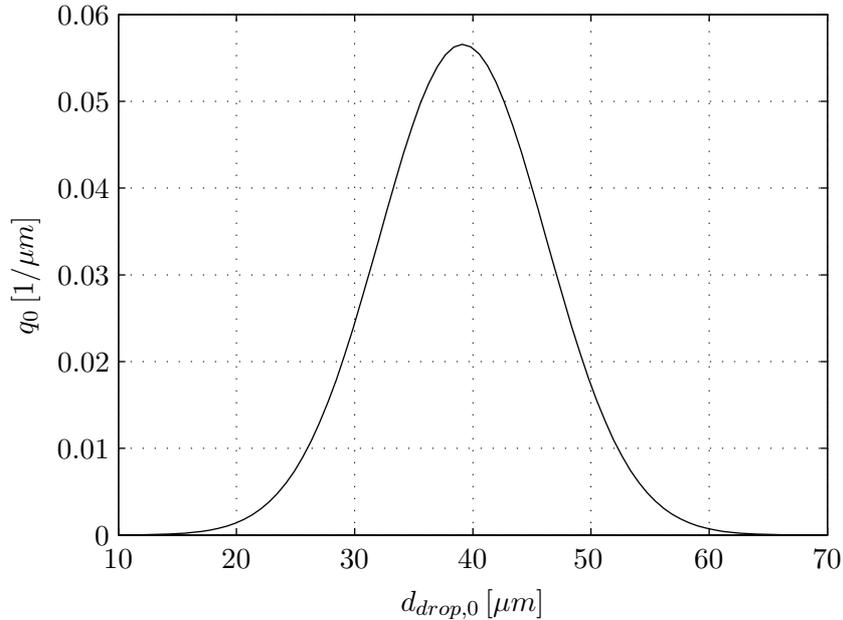
**Abbildung 5.21:** Durchmesser und -geschwindigkeit von Wassertropfen unterhalb der Düse ( $\dot{V}_l = 300 \text{ ml/h}$ ): Vergleich der PDI-Messung von Hampel (2010) mit der Simulation des Verhaltens von 20 Einzeltropfen nach dem vorgeschlagenen Modell.

Das vorgestellte Modell deckt diesen Bereich nicht ab, sondern setzt bei einem vereinzelt Tropfen am Düsenkopf an. Dieser ist u. a. charakterisiert durch dessen Ausgangsgröße. Mit Hilfe der experimentellen Daten konnte der gesuchte Anfangsdurchmesser der Tropfen rekonstruiert werden. Dazu wurde ein mittlerer Tropfendurchmesser  $\bar{d}_{drop,0}$  vorgegeben, die Simulation durchgeführt und abschließend, wie in Abbildung 5.20 und 5.21 dargestellt, mit den Messwerten verglichen.  $\bar{d}_{drop,0}$  nimmt dabei Einfluss auf die Geschwindigkeit des Tropfens als auch auf den Fortschritt der Trocknung (Schrumpfung). Die Tropfengröße bzw. -masse wird als normalverteilt angenommen, vergleiche Tabelle 5.1:

$$M_{drop,0} = \bar{M}_{drop,0} + \sigma_{M_{drop,0}} \cdot r_{n,i} \quad . \quad (5.91)$$

Durch inverse Anpassung wurde die mittlere Tropfengröße mit  $\bar{M}_{drop,0} = \rho_{l,0} \cdot \pi/6 \cdot (\bar{d}_{drop,0})^3$  zu  $\bar{d}_{drop,0} = 40 \mu\text{m}$  bestimmt. Die polydisperse Anfangsgrößenverteilung der Tropfen in der Simula-

tion ergibt sich mit der Standardabweichung  $\sigma_{M_{drop,0}} = 1/2 \cdot \overline{M}_{drop,0}$ . Infolge der Rekonstruktion der Verteilung des Durchmessers  $d_{drop,0}$  in Abbildung 5.22 aus der Massenverteilung  $M_{drop,0}$  weicht der dargestellte Mittelwert  $\overline{d}_{drop,0}^* = 39,1 \mu m$  von der Vorgabe  $\overline{d}_{drop,0} = 40 \mu m$  leicht ab. Der (skalare) Mittelwert der Massenverteilung dagegen weist nach Rückrechnung den „exakten“ Mittelwert  $\overline{d}_{drop,0}$  auf. Mittels Generierung der Tropfengröße aus einer Verteilung der Masse wird der Schluss der Massenbilanz sichergestellt. Der Tropfendurchmesser ist dagegen keine Erhaltungsgröße.



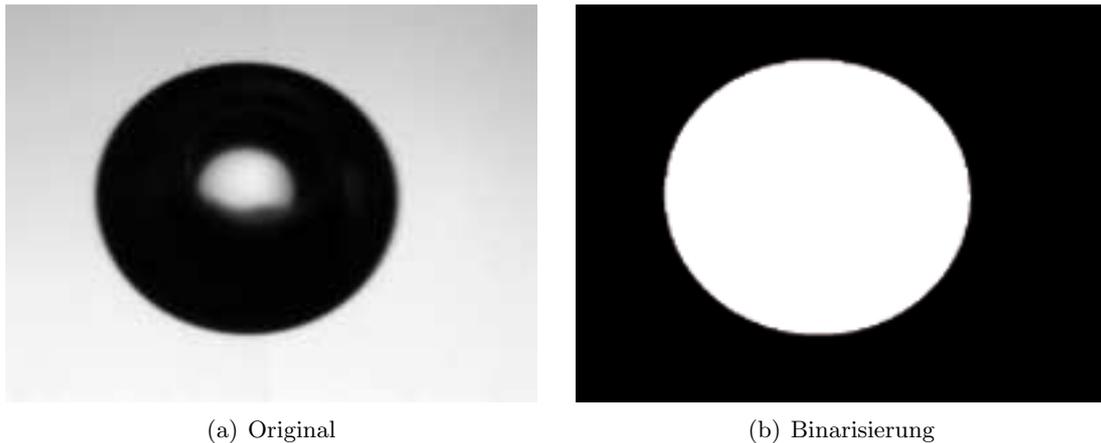
**Abbildung 5.22:** Normierte Anzahldichte  $q_0$  der Tropfengröße  $d_{drop,0}$  in der Simulation (hier  $10^5$  Tropfen, Diskretisierung von  $q_0$  in 50 Klassen). Die mittlere Tropfengröße wurde aus der PDI-Vermessung des Düsenstrahls durch inverse Anpassung des Modells ermittelt.

Die Auslenkung der Tropfen aus der Vertikalen  $y = z = 0$  wird nach Gleichung 5.65 berechnet. Der Winkel  $\gamma_{drop}$  bestimmt dabei auch die anfängliche Geschwindigkeit des Tropfens in  $x$ -Richtung mit (Gleichung 5.67). In beiden Abbildungen 5.20 und 5.21 ist zu erkennen, dass die breite räumliche Verteilung der Tropfen nicht wiedergegeben werden kann. Im Modell zentrieren sich die Tropfen im unmittelbaren Bereich um die Vertikale. Hier ist auch der Anzahlstrom am höchsten. Hampel (2010) misst bei dem geringeren Volumenstrom  $\dot{V}_l = 200 \text{ ml/h}$  im Zentrum Werte von  $\dot{N}_{drop}(x = 80 \text{ mm}, y = z = 0) \approx 1400 \text{ s}^{-1}$ , in den Außenbereichen dagegen nur noch bspw.  $\dot{N}_{drop}(x = 80 \text{ mm}, y = 0, z = -30 \text{ mm}) = 16 \text{ s}^{-1}$ . Dies hat zu den Konsequenzen für die Aussagekraft der Messung, zum anderen bestimmt das Sprühfeld im Zentrum das vorhandene Tropfenspektrum im Prozess maßgeblich. Die Anpassung wurde folglich so vorgenommen, dass bei Geschwindigkeiten und Größen im Zentrum des Strahls zwischen Messung und Simulation Übereinstimmung herrschte. Dies ist hinsichtlich der Tropfendurchmesser bei beiden untersuchten Positionen und Volumenströmen der Fall. In den Randbereichen des Sprühstrahls nimmt die Tropfengröße um etwa Faktor 2 zu. Bei  $x_2$  sind im Vergleich zu  $x_1$  an gleicher Position  $y$  oder  $z$  die Tropfen etwas größer, was auf verstärkte Koaleszenz von Tropfen im Sprühstrahl bei zunehmendem  $x$  hindeutet. Dieser Effekt wird durch die Simulation nicht wiedergegeben, da diskrete Tropfen untereinander nicht wechselwirken. Im Gegensatz zu den Tropfendurchmessern kann die Geschwindigkeit durch die Simulation nur bei  $x_1$  im Sprühzentrum vergleichbar errechnet werden. An der Position  $x_2$  liegt bei beiden betrachteten Volumenströmen das Modell ( $v_{drop,x,sim}(x_2) \approx 1,5 \text{ m/s}$ ) deutlich unter den Messwerten ( $v_{drop,x,meas}(x_2) \approx 5,5 \dots 7 \text{ m/s}$ ). Die Versuchsanordnung wurde während der Messung nicht eingehaust, sodass eventuelle By-

passströme aus der Umgebung das hier dargestellte Messbild verfälschen. Zwischen den Tropfengeschwindigkeiten in den Randbereichen und der Kernströmung besteht des Weiteren eine große Differenz von bis zu  $\Delta v_{drop,x} = 7 \text{ m/s}$ , die nicht auf ausschließlich fluiddynamische Beeinflussung durch den Düsenstrahl schließen lässt. Um die große Schwankungsbreite beider gemessenen Größen im Modell zu erfassen, wurden die Standardabweichungen  $\sigma_{M_{drop,0}}$  und  $\sigma_{\gamma_{drop}}$  verhältnismäßig groß gewählt. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Wirbelschichtprozessen ist bezüglich der Höhendifferenz zwischen Düse und Feststoff eher der Fall  $x_1$  relevant. Zusammenfassend kann dafür die Übereinstimmung zwischen Messung und Modell als gut bewertet werden. Die Unterschiede zwischen den Anfangsgeschwindigkeiten des Tropfens  $v_{drop,0}$  bei Variation von  $\dot{V}_l$  in der Messung können anhand der Tropfengeschwindigkeiten bei  $x_2$  erkannt werden. Diese liegen in Abbildung 5.21 etwa um  $1 \text{ m/s}$  über den Werten in Abbildung 5.20.

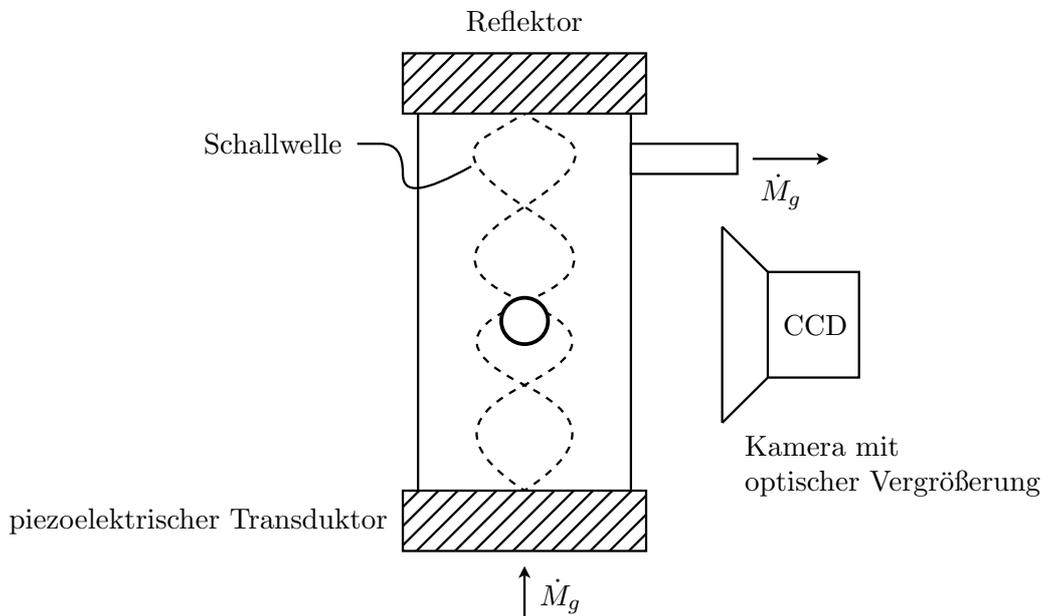
In einer zweiten experimentellen Studie wurde nun gezielt die Schrumpfung von Einzeltropfen untersucht. Diese wurden in einem Ultraschall-Stehwellenpositionierer des Typs 13L10 der Firma Dantec/Invent GmbH (Arbeitsfrequenz  $f = 45 \text{ kHz}$ ) an dem Knotenpunkt zweier akustischer Wellen in Schwebelage gehalten (Möser u. a., 2001; Groenewold u. a., 2002). Ein piezoelektrischer Transduktor erzeugt dazu eine Schallwelle, also minimale Druckschwankungen im nicht hörbaren Bereich. Diese wird von einem Reflektor zurückgeworfen. Entspricht der Abstand zwischen Transduktor und Reflektor einem Vielfachen der halben Schallwellenlänge, entsteht Resonanz. Die Transduktor-Reflektor-Distanz muss dazu in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen durch eine Stellschraube jeweils neu angepasst werden. In den Knoten der ausgesandten und reflektierten Welle können nun Einzeltropfen berührungslos positioniert werden (Abbildung 5.24). Der so eingebrachte Tropfen kann vertikal von unten mit einem Gasstrom beaufschlagt werden, dessen Geschwindigkeit und Temperatur variiert werden können, um unterschiedliche Trocknungsbedingungen zu realisieren. Der Auslassstutzen für den Gasstrom befindet sich seitlich oberhalb des Tropfens im Probenraum. Dieser ist zylindrisch ausgeführt und weist eine Anströmfläche mit dem Durchmesser  $d_{base,lev} = 15,6 \text{ mm}$  auf. Die Dosierung der Flüssigkeit erfolgt über ein wiederverschließbares Septum oberhalb des Transduktors. So können unkontrollierte Nebenluftströme vermieden werden. Der Mengenstrom der trockenen Zuluft wurde durch einen thermischen Massendurchflussmesser vom Typ EL-FLOW SELECT (Fa. Bronkhorst Mättig GmbH) geregelt. Sie wurde dem Druckluftnetz entnommen und hinsichtlich ihrer Feuchte nicht weiter konditioniert. Die Wandung des Levitators besteht aus Quarzglas. Die zeitliche Schrumpfung des Tropfens durch Trocknung konnte daher mittels einer CCD-Kamera (Bediensoftware SCA 20, DataPhysics Instruments GmbH) beobachtet werden. Die Kamera verfügt über einen 6-fach-Zoom und erlaubt Vergrößerungen im Faktorbereich  $0,7 \dots 4,5$ . Die Bildaufnahmerate beträgt maximal 1000 Bilder pro Sekunde bei einer Auflösung von  $640 \times 160$  Pixeln bzw. minimal 200 Bilder pro Sekunde bei einer Auflösung von  $640 \times 480$  Pixeln. Im Anschluss wurde das entstandene Video mit Hilfe der Bildbearbeitungssoftware VIRTUALDUB 1.9 in sechs Einzelbilder pro Sekunde zerlegt. Deren Grauwerte wurden dann in die Software MATLAB (The MathWorks, Inc.) importiert und binarisiert. Der Import und die anschließende Binarisierung des Tropfens sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Aus der Kalibrierung des optischen Systems mittels einer Mikroliterkanüle bekannter Dicke konnte der Übertragungsfaktor ermittelt werden. Damit kann den Pixeln des binarisierten Bildes eine Kantenlänge zugewiesen werden. Aus der Anzahl der hellen Bildpunkte ergibt sich unter Annahme einer sphärischen Form die Projektionsfläche bzw. der Durchmesser des Tropfens.

Durch den Energieeintrag der Schallwellen befindet sich der Tropfen in Rotation, was eine leicht elliptische Tropfenform verursacht. Weiterhin sind Temperaturerhöhungen im Tropfen, als auch ein verändertes Strömungsbild des umgebenden Gases und der Flüssigkeit an deren Grenzschicht möglich. Möser (2001) schlägt daher eine Manipulation der *Sherwood-Zahl* vor. Diese Effekte, die zu einer Intensivierung des Stofftransportes beitragen, werden in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt. Die Tropfen werden idealisiert als perfekte Kugeln angenommen. Die Trocknung verläuft als stetige Verkleinerung des Tropfens bis zum Locking Point. Dieser wird



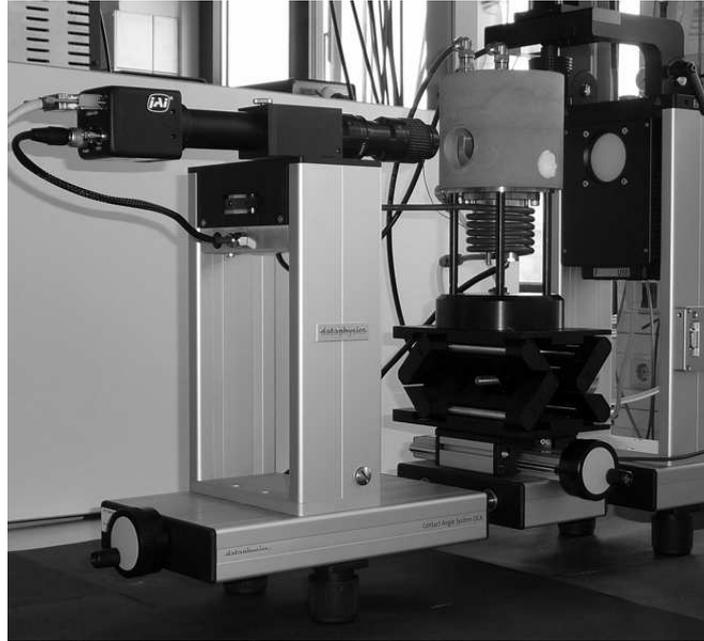
**Abbildung 5.23:** Aufnahme des Tropfens der Messung 2B.2 bei  $t_{dry} = 0$  mit  $d_{drop,0} = 1,302\text{ mm}$ . Links in der Darstellung die aus dem Video extrahierte Originalaufnahme der CCD-Kamera, rechts die binarisierte Form des gleichen Tropfens in MATLAB.

erreicht, wenn der Bindermassenanteil am äußeren Radius einen kritischen Wert übersteigt:  $w_b(r_{drop} = R_{drop}) \geq w_{b,crit}$ . Dann stoppt die Schrumpfung des Tropfens. Durch diesen Effekt können sowohl die Modellvorstellungen zur Kinetik der Trocknung als auch zur Diffusion des Binderfeststoffes im Lösungsmittel überprüft werden. Der hier verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.25 dargestellt. Der Levitator wurde auf dem Probenstisch des Kontaktwinkelmessgerätes OCA 15 PRO (DataPhysics Instruments GmbH) installiert, sodass dessen Optik, Gegenlichtquelle, mechanische Positionierung und automatische Flüssigkeitsdosierung genutzt werden konnten.



**Abbildung 5.24:** Schematischer Aufbau des akustischen Levitators zur berührungslosen Fixierung von Partikeln oder Tropfen. Diese können unterhalb der Knoten von erzeugter (Transduktor) und zurückgeworfener Schallwelle (Reflektor) platziert werden.

Eine Übersicht aller durchgeführten Versuche findet sich in Tabelle 5.6. Die zugehörigen Messergebnisse sind in Anhang D.4 dokumentiert. Der Anfangsdurchmesser der Tropfen schwankt dabei leicht um  $d_{drop,0} = 1,3\text{ mm}$ . Es wurde ein voreingestelltes Volumen von  $V_{drop,0} = 1\ \mu\text{l}$  do-



**Abbildung 5.25:** Versuchsaufbau der Einzeltropfentrocknung mit den einzelnen Komponenten: Monochrome CCD-Kamera (links), akustischer Levitator in einem Thermostatmantel mit Sichtfenster (mittig) und Gegenlichtquelle mit automatischer Flüssigkeitsdosierung (rechts).

sirt. Durch Viskositätsunterschiede konnten die Tropfen jedoch teilweise nicht vollständig von der Kanüle gelöst werden. Weiterhin entspricht  $V_{drop,0}$  der unteren Grenze des Arbeitsbereiches der automatischen Dosiereinheit. Die Beladung der Druckluft  $Y_{in}$  am Eintritt des Levitators war ebenfalls versuchsabhängig leichten Schwankungen unterworfen. Zur Simulation der Tropfentrocknung wurden die konkret gemessenen Werte  $d_{drop,0}$  und  $Y_{in}$  des jeweiligen Versuches als Ausgangsgrößen für die Berechnung eingesetzt. Diese können den Tabellen D.4, D.5 und D.6 entnommen werden.

Es wurden insgesamt 22 Versuche durchgeführt, um den Einfluss wechselnder Gasgeschwindigkeiten, Gaseingangstemperaturen und Bindermassenanteile zu untersuchen. Um zufällige Fehler bei der Messung auszuschließen, wurden alle Versuchspunkte mehrfach untersucht. Als Referenzversuch wurden mittlere Werte gewählt:  $w_{b,0} = 4$  Massen-%,  $\vartheta_{g,in} = 30^\circ C$ ,  $\dot{V}_l = 250$  ml/h. Die Reproduzierbarkeit der Messung wurde anhand der wiederholten Durchführung mit diesem Parametersatz nachgewiesen. Die Versuche 1A, 1B, 1C und 1D werden dazu in Abbildung 5.26 verglichen. Bei großen Trocknungszeiten  $t_{dry} > 400$  s weichen die Kurven voneinander ab. Die Versuche 1B und 1D verzeichnen den Locking Point nach etwa  $t_{dry} \approx 600$  s, die Versuche 1A und 1C liegen diesbezüglich bei  $t_{dry} \approx 560$  s. Der Locking Point wird jeweils bei einer Halbierung der Ausgangsgröße  $d_{drop,0}$  erreicht. Bei steigenden Binderanteilen plattet sich der Tropfen mehr und mehr ab, sodass die Annahme einer sphärischen Gestalt nur noch als Abstraktion betrachtet werden kann. In diesem Bereich spielen morphologische Einflüsse (Bildung einer Vakuole im Tropfeninneren, Verfestigung im unteren Bereich des Tropfens) eine Rolle. Diese sind stochastisch und daher schwer reproduzierbar.

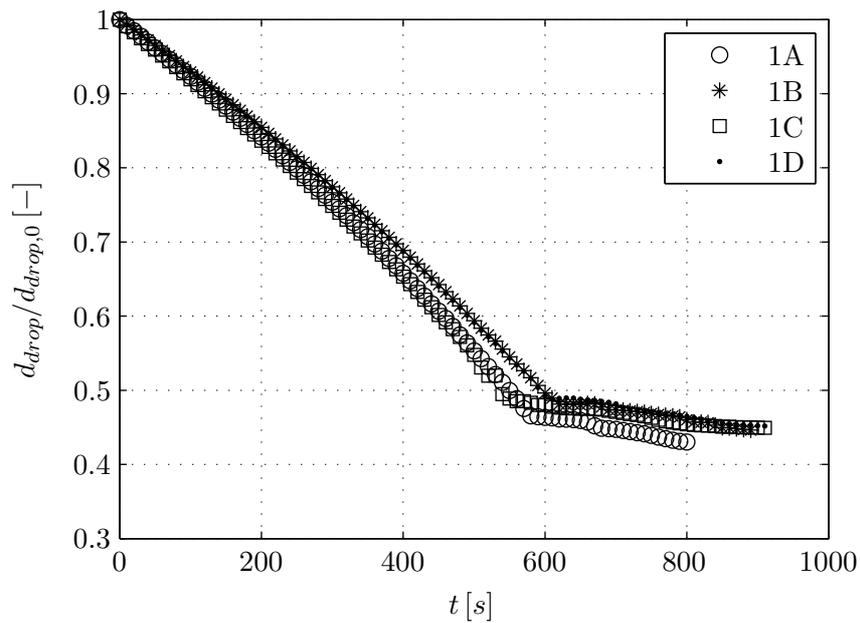
Die Abbildungen D.3 bis D.5 in Anhang D.4 zeigen einen Vergleich von je einem Versuch pro Versuchspunkt mit der Simulation der Trocknung bei gleichem Parametersatz ( $w_{b,0} = 2 \dots 6$  Massen-%). Nach einem Vorschlag von Sloth u. a. (2006) wurden die Versuchsergebnisse genutzt, um die Koeffizienten  $A$  und  $B$  des Diffusionskoeffizienten nach Gleichung 5.77 anzupassen. Ausschlaggebend ist dafür die Lage des Locking Points. Dieser wird durch  $\delta_{bw}$  und  $w_{b,crit}$  bestimmt. Beide Parameter sind unbekannt. In dieser Arbeit wurde zunächst  $w_{b,crit}$  aus der

**Tabelle 5.6:** Versuchübersicht zur Einzeltropfentrocknung im akustischen Levitator.

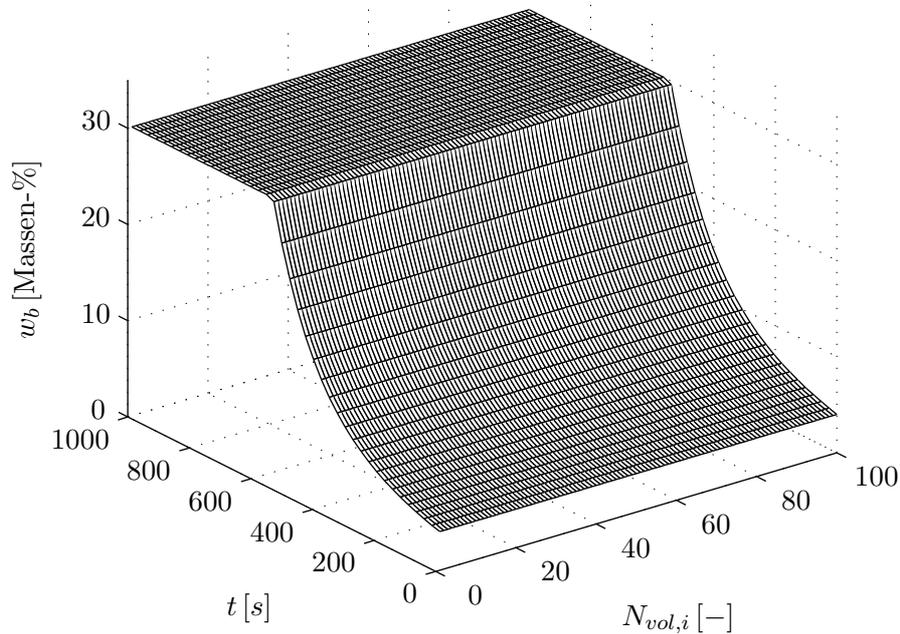
Nr.	Bezeichnung	$\dot{V}_g$ [ml/min]	$\vartheta_{g,in}$ [°C]	$w_{b,0}$ [Massen-%]
1	1A	250	30	4
2	1B	250	30	4
3	1C	250	30	4
4	1D	250	30	4
5	2A.1	250	30	0
6	2A.2	250	30	0
7	2A.3	250	30	0
8	2B.1	250	30	2
9	2B.2	250	30	2
10	2B.3	250	30	2
11	2C.1	250	30	6
12	2C.2	250	30	6
13	3A.1	100	30	4
14	3A.2	100	30	4
15	3A.3	100	30	4
16	3B.1	500	30	4
17	3B.2	500	30	4
18	4A.1	250	20	4
19	4A.2	250	20	4
20	4B.1	250	40	4
21	4B.2	250	40	4
22	4B.3	250	40	4

Löslichkeitsgrenze des Binderfeststoffes nach Messungen von Terrazas-Velarde (2010) festgelegt und  $\delta_{bw}$  aus Messungen von  $d_{drop} = f(t)$  durch wiederholte Vorgabe eines Wertes iterativ angepasst. Abbildung 5.27 zeigt den berechneten Verlauf von  $w_b$  in jedem Volumenelement des Tropfens als Funktion der Zeit. Hier dient der Referenzversuch 1C als Beispiel. Wie bereits beschrieben wurde, ergibt sich aufgrund des hohen Diffusionskoeffizienten ein sehr flaches Konzentrationsprofil zwischen Kern ( $N_{vol,1}$ ) und äußerem Rand des Tropfens ( $N_{vol,100}$ ).

Die Schrumpfung des Tropfens bis zum Locking Point wird durch die Simulation hinreichend genau beschrieben. Im Übergang zwischen trocknungs- und diffusionslimitierter Schrumpfung weicht die Simulation der Versuche 3A.3 ( $\dot{V}_g = 100$  ml/min), 4A.1 ( $\vartheta_{g,in} = 20^\circ\text{C}$ ), 2B.1 ( $w_b = 2$  Massen-%) und 2C.2 ( $w_b = 6$  Massen-%) von den Messwerten ab. Da der Locking Point zu früh (4A.1, 2B.1) als auch zu spät (3A.3, 2C.2) eintritt, kann ein systematischer Fehler ausgeschlossen werden. Auffällig ist jedoch, dass vor allem bei gemäßigten Trocknungsbedingungen (niedrige Temperatur, geringe Anströmgeschwindigkeit) eine Abweichung zwischen Modell und Messung auftritt. Einflüsse des akustischen Feldes (Zittern des Tropfens) beeinflussen bei geringen Gasvolumenströmen verstärkt die Trocknung, da eine Stabilisierung des Tropfens durch den Gasstrom ausbleibt. Dies kann zu Abweichungen der Modellrechnungen führen. Versuche 2B.1 und 2C.2 weisen durch unterschiedliche Feststoffanteile im Tropfen bei sonst gleichen Trocknungsbedingungen einen Konzentrationseinfluss auf. Der Tropfen trocknet inhomogen, was zu einer Vergrößerung des horizontalen Durchmessers führt. Im Inneren des Tropfens konnte die



**Abbildung 5.26:** Nachweis der Reproduzierbarkeit der Einzeltropfentrocknung im akustischen Levitator. Hierzu wurde ein Versuch mit identischem Parametersatz ( $w_{b,0} = 4$  Massen-%,  $\vartheta_{g,in} = 30^\circ\text{C}$ ,  $\dot{V}_l = 250\text{ ml/h}$ ) vierfach durchgeführt und ausgewertet.



**Abbildung 5.27:** Berechnete Binderverteilung im Tropfen bei dessen Trocknung (Versuch 1C). Durch die Verdampfung des Lösungsmittels steigt der Massenanteil des Binders an. Das örtliche Konzentrationsgefälle wird durch den hohen Diffusionskoeffizienten ausgeglichen.

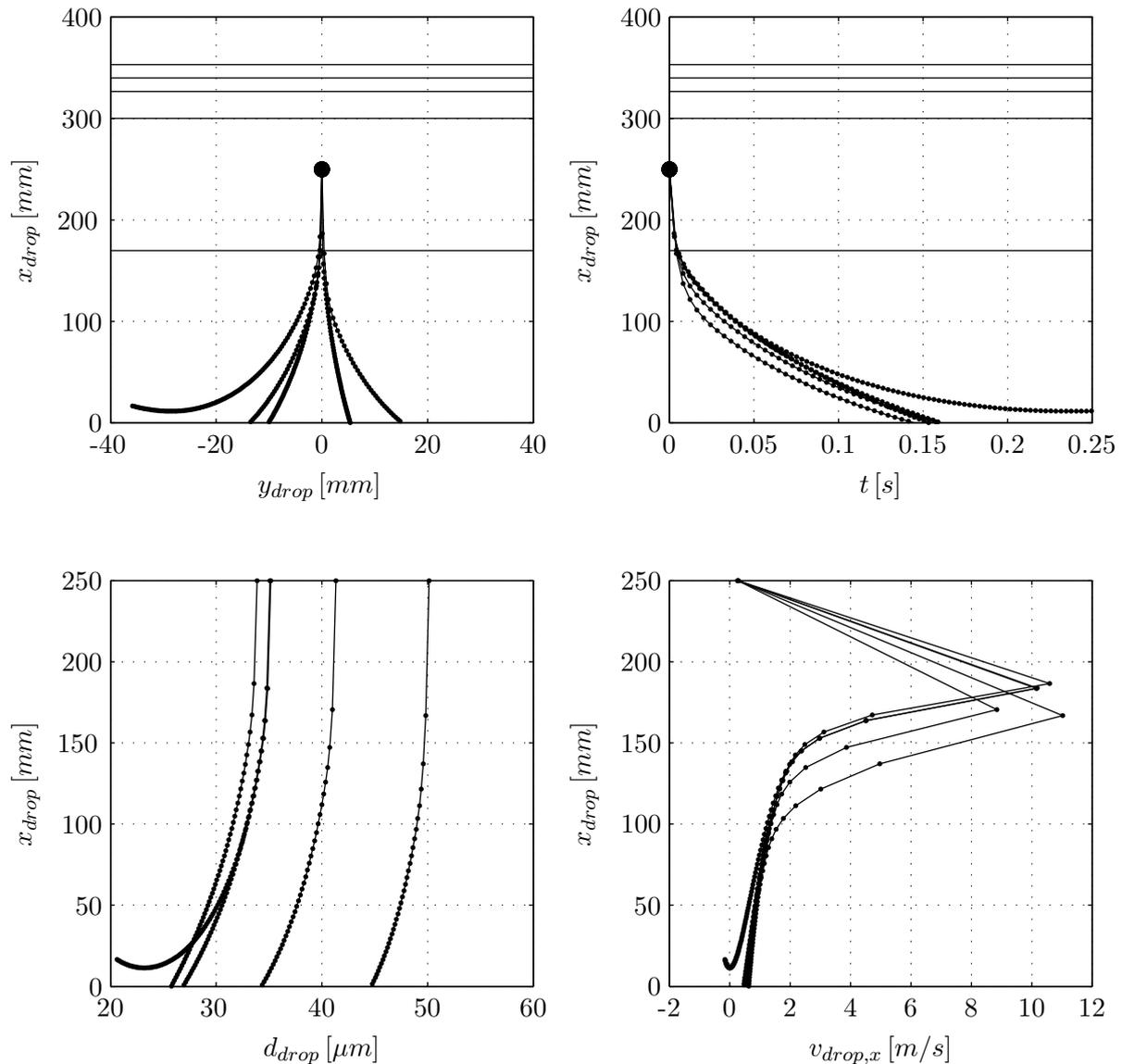
Bildung einer Vakuole beobachtet werden, was auf Lufteinschlüsse hindeutet. Die Simulation geht von einem formstabilen Vollkörper aus, sodass diese Effekte nicht berücksichtigt werden

können. Zusammenfassend ist das Modell in der Lage, die Messwerte mit ausreichender Genauigkeit wiederzugeben. Sobald der Locking Point erreicht ist, wird die Trocknungsrate des Tropfens künstlich zu Null gesetzt ( $\beta = 0$ ) und der zweite Trocknungsabschnitt im Modell nicht mehr betrachtet. Dadurch ergibt sich eine Horizontale  $d_{drop} = const.$  in der Simulation. Durch ein Kollabieren oder Aufplatzen der bereits verfestigten Hülle während des zweiten Trocknungsabschnittes ist jedoch eine weitere Schrumpfung oder sogar eine Vergrößerung des Tropfens im Experiment möglich, siehe Abbildung 5.26.

### Einbindung in das Wirbelschichtmodell

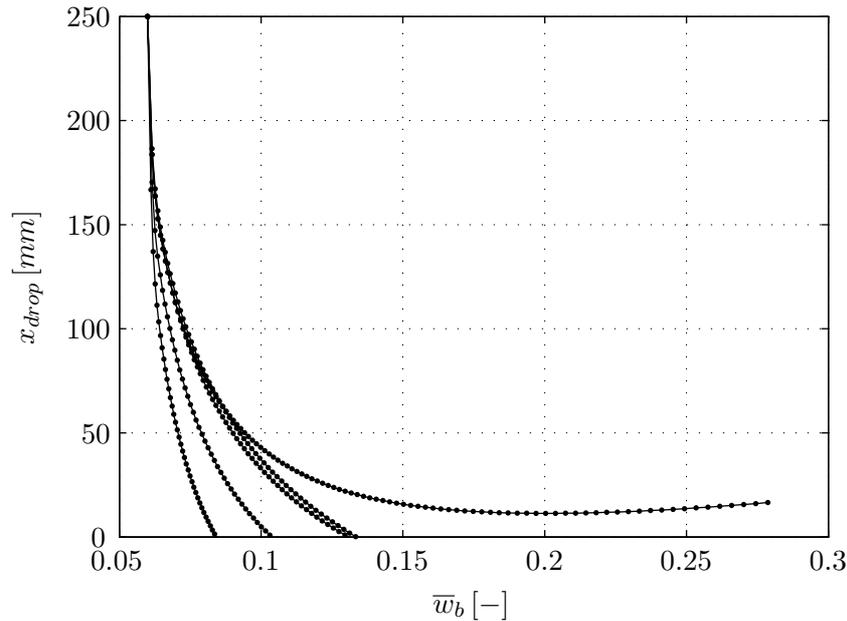
Zur endgültigen Beurteilung der Relevanz des Mikroprozesses muss die Trocknung der freien Tropfen in das Wirbelschichtmodell integriert werden. Die Kopplung von partikulärer Phase und freiem Tropfen erfolgt dabei über die Betthöhe  $h_{bed}$ . Unterschreitet der Tropfen diese nach Gleichung 5.72 mit  $w_b < w_{b,crit}$ , gilt er als gespreitet. Die Betthöhe ergibt sich aus Gleichung C.2. Um deren Schwankung durch die Blasenbildung in der Wirbelschicht wiederzugeben, wird sie als stochastisch normalverteilte Größe ausgedrückt. Die Betthöhe wird durch das Lückenvolumen der fluidisierten Schüttung  $\varepsilon$  (Gleichung C.1) bestimmt, die wiederum eine Funktion des Partikeldurchmessers  $d_p$  und der -dichte  $\rho_p$  ist. Beide Größen,  $d_p$  und  $\rho_p$ , werden durch die Agglomeratporosität beeinflusst. Die vertikale Position  $x_{drop}$  des Tropfens wird u. a. durch den Austrittswinkel  $\gamma_{drop}$  des Tropfens aus der Düse definiert (Gleichung 5.65). Dieser wird – wie auch  $d_{drop,0}$  – mit Varianz um einen Mittelwert betrachtet. Folglich ergibt sich für jeden Tropfen eine individuelle Situation, die über Spreitung, Rückprall oder Austrag entscheidet. Die Abbildungen 5.28 und 5.29 zeigen die Simulationsergebnisse einiger relevanter Eigenschaften des Tropfens am Beispiel des Versuches 080714B aus Tabelle 6.2. Die Ordinate entspricht jeweils der vertikalen Position  $x_{drop}$  des Tropfens, um dessen Eigenschaftsveränderung über der Höhe nachvollziehen zu können. Die Einbauhöhe der Düse beträgt  $h_{nozzle} = x_{drop,0} = 250 \text{ mm}$ . Dies ist durch die bauliche Konfiguration der in Abschnitt 6.2.1 vorgestellten Wirbelschichtanlage bedingt. Die Trocknung der freien Tropfen wird innerhalb der Prozesssimulation nur bis zu deren Unterschreiten der Betthöhe betrachtet. Die Länge der Simulationszeit  $t_{sim} = 0,25 \text{ s}$  ist daher ebenso irrelevant. Zur besseren Veranschaulichung wird hier die Trajektorie für  $h_{nozzle} \leq x_{drop} \leq 0$  dargestellt. Einzig das Unterschreiten der Betthöhe muss innerhalb der berechneten Zeitspanne überprüfbar sein. Es werden 5 Einzeltropfen gezeigt. Zugehörig werden 5 unterschiedliche Betthöhen  $h_{bed}$  simuliert. Diese liegen hier zumeist oberhalb der Düse,  $\bar{h}_{bed} = 256 \text{ mm} > h_{nozzle}$ , was einer direkten Spreitung des Tropfens entspricht. Die Trocknung der freien Tropfen nach Gleichung 5.90 hat dann keine Relevanz für den Prozess. Das gezeigte Beispiel bezieht sich ausschließlich auf monodisperse Primärpartikel mit  $d_{pp} = 84 \mu\text{m}$ .

Im Prozessverlauf nehmen die vorgelegten Primärpartikel durch Aggregation an Größe zu. Dadurch ändert sich das Fluidisationsverhalten der Partikel, die Betthöhe sinkt. Um eine stabile Fluidisation unter konstanten Prozessbedingungen möglichst lange aufrecht zu erhalten, wird der Gasmassenstrom zu Prozessbeginn sehr hoch gewählt. Für den Versuch 080714B beträgt das Verhältnis aus tatsächlicher Gas- und Minimalfluidisationsgeschwindigkeit  $v_g/v_{mf} = 52,46$  (Gleichung C.6). Die im konkreten Fall verwendeten Glaspartikel werden zu Beginn des Prozesses sehr hoch aufgeworfen:  $\varepsilon = 0,93$ . Mit dem Wachstum der Partikel nimmt die Höhe der fluidisierten Schüttung ab, sodass die Flugstrecke der freien Tropfen größer wird. Daher muss auch der Einfluss der Tropfenvortrocknung berücksichtigt werden. Wie in Abbildung 5.28 deutlich wird, ist die Geschwindigkeit  $v_{drop,x}$  des Tropfens auf den ersten 50 Millimetern unterhalb der Düse am größten. Mit zunehmender vertikaler Entfernung vom Düsenkopf weitet sich der Freistrahle immer mehr auf (Abbildung 5.15), wodurch dessen Wirkung auf den Tropfen nachlässt. Das Fluidisationsgas bremst den Tropfen ab. Seine Trajektorie flacht bei Variation von  $\gamma_{drop}$  ab. Eine erneute Zunahme der Geschwindigkeit  $v_{drop,x}$  bedeutet den Austrag des Tropfens aus dem Bett. Eine Ankopplung der Tropfengeschwindigkeit an die Aufprallgeschwindigkeit auf einem



**Abbildung 5.28:** Trocknung freier Tropfen bei Versuch 080714B (Tabelle 6.2). Die Betthöhe (horizontal) übersteigt in 4 von 5 Fällen die Einbauhöhe der Düse, sodass der Tropfen unmittelbar als gespreitet gilt.

Partikel wird in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt. Link (1996) ermittelt anhand der Benetzungseigenschaften des Materials und der kinetischen Energie beim Aufprall den Haftanteil eines Tropfenkollektivs unterschiedlicher Durchmesser auf dem Feststoff. Aufgrund der hohen Tropfengeschwindigkeiten gerade im oberen Bereich des Prozessraumes – also der unmittelbaren Sprühzone – stellt dieser Ansatz eine perspektivisch sinnvolle Erweiterung des vorhandenen Modells dar. Die Unterscheidung zwischen Spreitung und Rückprall der Tropfen vom Partikel wird hier bei Unterschreiten der Betthöhe einzig auf Basis des (kritischen) Bindermassenanteils am Rand des Tropfens beurteilt. Dieser stellt ein Maß für den Trocknungszustand dar. Aus Abbildung 5.29 geht der Verlauf des mittleren Feststoffanteils  $\bar{w}_b$  im Bindertropfen hervor. Aufgrund des hohen Diffusionskoeffizienten (vergleiche Abbildung 5.27) entspricht dieser in guter Näherung auch dem Feststoffanteil am Rand  $r_{drop} = R_{drop}$ . Der kritische Bindermassenanteil  $w_{b,crit} = 0,3$  wird in keiner der fünf Simulationen erreicht.



**Abbildung 5.29:** Verlauf des mittleren Bindermassenanteils des Tropfens über der Flugstrecke  $x_{drop}$  (Parameter nach Versuch 080714B). Der kritische Wert  $w_{b,crit} = 0,3$  wird nicht erreicht. Auch bei stärker variierender Betthöhe findet eine Spreitung des Tropfens statt.

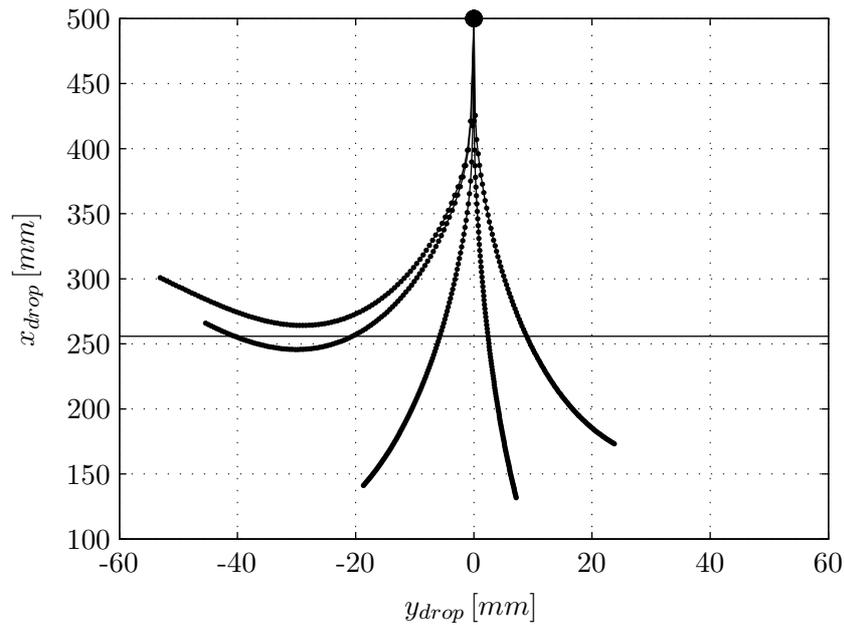
Bei Verwendung eines anderen Binderfeststoffes ändert sich auch der Diffusionskoeffizient in Wasser, vergleiche z. B. Sloth u. a. (2006). Verläuft die Diffusion weniger schnell, ist der örtliche Konzentrationsgradient im Tropfen größer. Eine Verkrustung setzt zeitlich früher ein, was den Anteil an nicht mehr spreitbaren Tropfen erhöht. Eine Beschleunigung der Trocknung kann ebenfalls durch Erhöhung des Gasmassenstroms zur Fluidisation der Partikel erreicht werden. Dadurch steigt jedoch auch das Lückenvolumen der fluidisierten Schüttung, sodass sich wiederum die Flugstrecke des Tropfens zwischen Düse und Feststoff verkürzt. Abbildung 5.30 zeigt eine dritte Möglichkeit der Beeinflussung der Tropfentrocknung. Bei identischen Versuchsbedingungen 080714B wurde die Düsenhöhe gegenüber den in Abbildung 5.28 dargestellten Simulationsergebnissen auf  $h_{nozzle} = 500\text{ mm}$  verdoppelt. Zur besseren Vergleichbarkeit wird hier nur die mittlere Betthöhe ohne deren stochastische Schwankung dargestellt. Etwa 20% der Tropfen werden vom Gasstrom mitgerissen und aus dem Prozessraum ausgetragen.

### 5.3.2 Trocknung gespreiteter Tropfen

Unterschreiten die ins System eingebrachten Tropfen nach der Vortrocknung die Betthöhe (Gleichung C.2) mit  $w_b (r_{drop} = R_{drop}) < w_{b,crit}$ , so werden sie auf einem per Zufallszahl ausgewählten Partikel platziert. Die Position des Tropfens ergibt sich wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Vernachlässigt man die Vortrocknung und geht von der mittleren Tropfengröße  $d_{drop,0} = 40\ \mu\text{m}$  aus, ergeben sich die Anfangswerte der Höhe und des Radius des gespreiteten Tropfens nach Tabelle 4.3 mit den Parametern 5.2 zu

$$\begin{aligned} h_{drop,0} &= 13,9\ \mu\text{m} \quad \text{und} \\ a_{drop,0} &= 38,3\ \mu\text{m} \quad . \end{aligned}$$

Wie auch die Trocknung der freien Tropfen nach der Vereinzelung des kontinuierlichen Binder- volumenstroms durch die Düse, beeinflusst die Trocknung der gespreiteten Tropfen das Agglomerationsverhalten des Systems. Dies wird anhand der allgemeinen Betrachtung der *Stokes*-Zahl nach Gleichung 4.3 deutlich, die die Viskosität des Binders  $\eta_l$  enthält. Durch die Verdampfung



**Abbildung 5.30:** Trajektorien freier Tropfen aus Simulation des Versuches 080714B mit  $h_{nozzle} = 500 \text{ mm}$  ( $t_{sim} = 0,4 \text{ s}$ ). Die Horizontale stellt die mittlere Betthöhe der Wirbelschicht dar. Die Tropfen erreichen anteilig nicht mehr den Feststoff und werden ausgetragen.

des Lösungsmittels nimmt dessen Viskosität bei steigendem Feststoffgehalt zu. Damit sinkt  $St_v$ , siehe z. B. Abbildung 5.12. Im Grenzfall  $St_v > St_v^*$  verfestigt sich der Binder soweit, dass die kinetische Energie der Kollision nicht mehr dissipiert werden kann. Ist die anfängliche Viskosität des Binders sehr gering, kann Trocknung ebenso den umgekehrten Effekt erzeugen. Abhängig vom Materialsystem wird der Binder so erst zähflüssig genug, um durch innere Reibung im Fluid den Aufprall eines anderen Partikels ohne dessen Rückprall abzufangen. Gleichzeitig wird durch die einhergehende Schrumpfung des Tropfens der Bedeckungsgrad  $\varphi_{wet}$  des Partikels reduziert und somit die Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision geringer. Diese ist jedoch notwendig, um überhaupt die Ausbildung einer Binderbrücke zwischen zwei Primärpartikeln zu ermöglichen. Da durch die Trocknung der Tropfen auch deren Volumen abnimmt, verringert sich die Höhe  $h_{drop}$  nach Abscheidung auf der Partikeloberfläche weiter. Dies nimmt Einfluss auf die kritische Stokes-Zahl  $St_v^*$ , die mit einer Verkleinerung von  $h_{drop}$  ebenfalls absinkt. Sinkt die Tropfenhöhe unter die Höhe  $h_a$  der Unebenheiten auf der Partikeloberfläche, ist der Tropfen – ungeachtet seiner Viskosität – durch andere Partikel nicht mehr erreichbar. Folglich kann auch das Stokes-Kriterium nicht mehr berechnet werden. Anhand der Änderung von  $St_v^*$  lässt sich also ebenfalls der Einfluss der Trocknung auf das Agglomerationsverhalten nachweisen.

## Modell

Nach einem Vorschlag von Terrazas-Velarde u. a. (2009) wird der Kontaktwinkel  $\vartheta$  zwischen Binder und Substrat während der Trocknung als konstant angenommen. Dies führt zu einer Schrumpfung des Tropfens durch gleichzeitige Verringerung von  $a_{drop}$  und  $h_{drop}$ . Alternativ dazu kann die Trocknung von gespreiteten Tropfen auch mittels konstanter Kontaktfläche zwischen Träger und Tropfen beschrieben werden. Perdana u. a. (2011) geben als Ursache dafür die Rauigkeit der Oberfläche des Trägers an. Die Variation des Kontaktwinkels während der Trocknung wird auch als Kontaktwinkel-Hysterese bezeichnet. Ein Vergleich beider Methoden mit experimenteller Validierung wurde von Erbil u. a. (2002) durchgeführt. Die Trocknung selbst wird wie in Abschnitt 5.3.1 durch Bilanzierung der Masse des Tropfens auf dem Partikel (Gleichung

5.83) beschrieben. Im Gegensatz zur Trocknung der freien Tropfen verläuft die Trocknung der platzierten Tropfen über einer größeren Zeitskala, sodass hier eine zeitliche Diskretisierung im Sinne der Beschreibung als deterministischer Prozess sinnvoll ist, vergleiche Abschnitt 5.1.2. Die Flüssigkeit wird als Kontinuum betrachtet. In jedem  $i$ -ten Simulationszeitschritt  $\Delta t_i$  wird sie um einen verdampften Massenanteil reduziert. Dazu wird die differenzielle Bilanz 5.83 in einen Differenzenquotienten überführt:

$$\frac{dM_{drop}}{dt} = -\dot{M}_{evap} \approx \frac{\Delta M_{drop,i}}{\Delta t_i} . \quad (5.92)$$

Der Verdampfungsmassenstrom

$$\dot{M}_{evap} = \rho_g \beta A_{drop} (Y_{sat} - Y_{out}) \quad (5.93)$$

berechnet sich aus der Gasdichte  $\rho_g$  (Gleichung B.4), dem Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  und der Stoffübergangsfläche des Tropfens  $A_{drop}$ . Diese wird danach unterschieden, ob der Tropfen noch frei zugänglich ist (Tabelle 4.3),

$$A_{drop,cap} = \frac{2\pi h_{drop}^2}{1 - \cos \vartheta} , \quad (5.94)$$

oder bereits als Binderbrücke fungiert,

$$A_{drop,bridge} = 2\pi a_{drop} h_{bridge} . \quad (5.95)$$

Die Phasengrenzfläche der Binderbrücke entspricht dem Mantel eines Zylinders mit der Höhe

$$h_{bridge} = \frac{V_{drop}}{\pi a_{drop}^2} . \quad (5.96)$$

Die Triebkraft der Trocknung ergibt sich aus der Differenz der Beladungen der Luft bei adiabater Sättigung  $Y_{sat}$  und bei stationärem Prozesszustand  $Y_{out}$ . Zur Ermittlung von  $Y_{out}$  entspricht die Eindüsung an Lösungsmittel gerade der Verdampfungsrate des Prozesses. Die Berechnung der beiden charakteristischen Beladungen wird in den Anhängen B.2.1 und C.2.1 erklärt. Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  kann nach Gnielinski (2006) aus der Analogie von Wärme- und Stofftransport berechnet werden. Die Berechnung der dimensionslosen *Sherwood*-Zahl wird in Anhang C.2.2 gezeigt. Damit kann der jeweilige Stoffübergangskoeffizient

$$\beta = \frac{Sh \delta_{wg}}{d_p} \quad (5.97)$$

des Lösungsmittels vom Partikel (Durchmesser  $d_p$ ) zum Gas festgelegt werden. Das vorgestellte Modell stellt eine Weiterentwicklung des Trocknungsmodells von Terrazas-Velarde u. a. (2011a) dar, ist aber weitaus weniger komplex als die Beschreibung der Trocknung von freien Tropfen nach Abschnitt 5.3.1. Terrazas-Velarde u. a. (2011a) bestimmen den Stoffübergangskoeffizienten des platzierten Tropfens nur einmalig mit dessen Anfangswerten und halten im Verlauf der Trocknung an  $\beta = const.$  fest. Als charakteristische Länge wird statt des Partikeldurchmessers die Dimension des Tropfens eingesetzt. Die Nichtlinearität der Trocknung, die aus der Schrumpfung des Tropfens und den damit wechselnden Anströmungsverhältnissen resultiert, vernachlässigen die Autoren. In der vorliegenden Arbeit wird dagegen die transiente Veränderung der gewählten charakteristischen Länge  $d_p$  (z. B. durch Aggregation) bei der Berechnung des Stoffübergangs berücksichtigt.

Die Trocknung der platzierten Tropfen wird im Sinne der stochastischen Berechnungsmethode als deterministischer Prozess betrachtet. Durch den Übergang vom Differenzial- zum Differenzenquotienten kann die Tropfentrocknung anstatt mit infinitesimal kleinen, auch mit Hilfe von

diskreten Zeitschritten  $\Delta t_i$  berechnet werden. Dazu wird in jedem Simulationsschritt  $i$  die verdampfte Wassermasse für alle auf den Partikeln vorhandenen Einzeltropfen  $j$  bestimmt,

$$\Delta M_{w,j} = \dot{M}_{evap,j} \cdot \Delta t_i \quad , \quad (5.98)$$

und von der vor dem Zeitschritt vorhandenen Wassermasse

$$M_{w,j} = M_{drop,j} \cdot (1 - w_{b,j}) \quad (5.99)$$

des Tropfens abgezogen:

$$M_{w,j+1} = M_{w,j} - \Delta M_{w,j} \quad . \quad (5.100)$$

Diese Berechnung wirft Probleme bei der Größenbestimmung der Tropfen auf. Trotz der nicht vorhandenen Additivität von Volumina in Mischungen wird hier zur Differenzierung von enthaltener Binder- ( $b$ ) und Wassermasse ( $w$ ) pro Tropfen

$$M_{drop,0} = M_{w,0} + M_b \quad (5.101)$$

angenommen, wodurch sich das Gesamtvolumen eines einzelnen Tropfens bei  $t = 0$  idealisiert auf

$$V_{drop,0} = \frac{M_{w,0}}{\rho_w} + \frac{M_b}{\rho_b} \quad (5.102)$$

beläuft. Beide Anteile, Wasser und Binder in Lösung, werden durch den Index  $l$  zusammengefasst und kennzeichnen den flüssigen Tropfen. Die Masse an Binderfeststoff  $M_b = M_{b,0}$  pro Tropfen verändert sich bei alleiniger Trocknung im Prozessverlauf nicht. Das Volumen des Tropfens ergibt sich nach Abschluss der Trocknung bei  $w_b = 1$  zu

$$V_{drop,s} = \frac{M_b}{\rho_b} \quad . \quad (5.103)$$

Aufgrund von Mischungseffekten, die hier vernachlässigt werden, gilt allerdings

$$(V_{drop,0} - V_{drop,s}) \cdot \rho_w \neq M_w \quad . \quad (5.104)$$

Im Verlauf der Trocknung werden Gesamtmasse und -volumen des Tropfens über die gemessene Dichte nach Gleichung D.2 korreliert. Aufgrund der eigenständigen Paarung eines Tropfens auf einem Partikel mit jeweils verteilter Größe muss für jeden Tropfen die Trocknung individuell bestimmt werden. Dies stellt bei sehr kleinen Zeitschritten einen hohen rechnerischen Aufwand dar. Um diesen zu begrenzen, wird die Modifikation der Tropfengröße und -konzentration durch Trocknung nur nach Ablauf von festen Zeitintervallen  $\Delta t_{shrink} = 0,1 \text{ s}$  in der Simulation vollzogen. Der Endpunkt der Trocknung wird durch  $M_w = 0$  definiert. Für  $d_{drop,0} = 40 \mu\text{m}$  und  $w_{b,0} = 6$  Massen-% ergeben sich die Dimensionen des getrockneten Tropfens (reiner Feststoff mit  $\rho_b = 1310 \text{ kg/m}^3$ ) zu

$$\begin{aligned} h_{drop,s} &= 5,0 \mu\text{m} \quad \text{und} \\ a_{drop,s} &= 13,8 \mu\text{m} \quad . \end{aligned}$$

## Experiment

Die experimentelle Darstellung der Trocknung von gespreiteten Einzeltropfen ist nur bedingt möglich, da sich die thermodynamischen Verhältnisse in der Wirbelschicht losgelöst vom Gesamtprozess kaum nachbilden lassen. Dies betrifft vor allem die geringen Tropfengrößen, die örtlich wechselnden Gasfeuchten (Triebkraft) und Anströmungsverhältnisse im Prozessraum (Orientierung der Stoffübergangsfläche zum Gasstrom), die kontinuierliche Benetzung der Partikel oder auch die Wärmezufuhr durch das Substrat. Terrazas-Velarde u. a. (2011a) versuchen dennoch den

Einfluss der Gasgeschwindigkeit und -temperatur auf die Einzeltropfentrocknung experimentell zu erfassen. Dazu wurden zunächst Wassertropfen mittels Mikroliterpipette ( $V_{drop,0} \approx 0,75 \mu l$ ) auf einer Glasplatte abgesetzt und seitlich mit trockener Druckluft angeströmt. Die Schrumpfung des Tropfens wurde während der Trocknung durch eine CCD-Kamera aufgezeichnet. Bei Variation der HMPC-Konzentration im Tropfen ( $V_{drop,0} \approx 1 \mu l$ ) wurde bei konstanter Anströmung von oben die Versuchsreihe jeweils bei niedriger ( $\vartheta_{g,in} = 23^\circ C$ ) und hoher Gastemperatur ( $\vartheta_{g,in} = 70^\circ C$ ) wiederholt. Nach Anpassung ihres Modells (Sättigungszustand der Luft bei  $\vartheta_{g,in}$  statt  $\vartheta_{sat}$ ,  $Y = 0$ ) wurde gute Übereinstimmung mit der Trocknung des Wassertropfens bei unterschiedlichen Gasgeschwindigkeiten  $v_g$  erzielt. Durch Erhöhung von  $v_g$  folgt nach der Definition

$$Re = \frac{v_g l_{char}}{\nu_g} \quad (5.105)$$

eine Erhöhung der *Reynolds*-Zahl und damit auch des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$ , siehe Gleichung 5.97 und Anhang C.2.2. Die charakteristische Länge  $l_{char}$  wurde entsprechend der Anströmung des Tropfens von oben oder von der Seite ebenfalls an den Versuchsaufbau angepasst. Die Beschleunigung der Trocknung durch höhere Gasgeschwindigkeiten konnten Terrazas-Velarde u. a. (2011a) sowohl durch Experiment als auch Modell bestätigen. Zur Überprüfung des Temperatureinflusses wurde der relative Feststoffmassenanteil an HPMC im Tropfen variiert. Hierdurch konnten die Autoren besonders bei scharfer Trocknung mit  $\vartheta_{g,in} = 70^\circ C$  große Abweichungen zwischen der Schrumpfung des reinen Wassertropfens im Vergleich zu den Bindertropfen nachweisen. Die Trocknungsgeschwindigkeiten wurden durch das Modell überschätzt, was neben der Wärmekapazität der Unterlage vor allem mit der Verkrustung des Tropfens am äußeren Rand begründet wird. Durch diese wachsende Diffusionslimitierung des Stoffübergangs ergaben sich wesentlich höhere Trocknungszeiten als bei reinem Wasser. Terrazas-Velarde (2010) stellt sogar eine sprunghafte Vergrößerung der Tropfenhöhe im Trocknungsverlauf bei Binderanteilen von  $w_{b,0} \geq 4$  Massen-% dar, was sich nur durch morphologische Effekte (Brechen, Aufplatzen oder Kollabieren der Schale) erklären lässt. Diese Beobachtung wird von Terrazas-Velarde (2010) anhand von ausgewählten Rasterelektronenmikroskopaufnahmen gestützt. Im Experiment konnte die Bildung eines Locking Points beobachtet werden, der sich unabhängig von der Anfangskonzentration bei einem mittleren Feststoffanteil von  $w_{b,crit} \approx 12$  Massen-% einstellte. Dieser Effekt wird durch das Trocknungsmodell von Terrazas-Velarde (2010) wie auch von dem in dieser Arbeit verwandten (siehe Gleichung 5.92) nicht berücksichtigt. Folglich konnte keine Übereinstimmung zwischen Modell und experimentellen Daten erzielt werden. Das Modell bezieht sich auf die Trocknung eines reinen Wassertropfens. Perdana u. a. (2011) gelang mit einem ähnlichen experimentellen Aufbau die Erzeugung von kleineren Wassertropfen mit  $d_{drop,0} = 150 \mu m$  ( $V_{drop,0} \approx 2 nl$ ). Auch hier wurde mittels Kamera die Schrumpfung des Tropfens unter Variation der Anströmung dokumentiert und durch ein Stoffübergangsmodell abgebildet. Der Einfluss von gelösten Substanzen auf die Trocknung wurde nicht untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Bilanzgleichung 5.92 anhand von Messdaten aus Hampel (2010) weiterzuentwickeln, um der offensichtlichen Verkrustung von Bindertropfen bei intensiver Trocknung gerecht zu werden. Dazu werden die in Tabelle 6.2 dargestellten Wirbelschichtversuche mit unporösen Glaspartikeln herangezogen. Der gekoppelte Effekt der Einsaugung von Tropfen in den Träger kann aufgrund der kompakten Partikel vernachlässigt werden. Bei der detektierten Feuchte handelt es sich demzufolge ausschließlich um Oberflächenfeuchte. Hampel (2010) konstatiert das Erreichen der stationären Partikelfeuchte nach einer eingebrachten Binderfeststoffmenge von etwa  $M_b \approx 1 g$ . Trotz unterschiedlicher Versuchsdauern der Einzelerperimente wurden jeweils mindestens  $M_b = 2 g$  (Versuch 080630A) eingebracht, sodass die nach Abschluss des Prozesses gravimetrisch gewonnenen Probenfeuchten (vergleiche Abschnitt 6.2.2) als stationär angesehen werden können. Aus dem intermediären Prozessverlauf lagen keine Proben vor. Tabelle 5.7 fasst die verwendeten Versuche aus Hampel (2010) nach aufsteigender gemessener Feuchte des Produktes mit den jeweiligen Versuchsdauern zusammen.

Für den Versuch 080714B (ebenfalls Glas, vergleiche Tabelle 6.2) waren keine Messwerte zu  $X_{ss}$  verfügbar. Durch den Bezug auf die makroskopischen Messwerte der Wirbelschicht sollen die – wie zuvor nachgewiesen – fehlerbehafteten Einzeltropfenexperimente (z. B. Substrattemperatur, Triebkraft, kontinuierliche Benetzung, fehlende Einhausung des Versuchsstandes) nach Terrazas-Velarde u. a. (2011a) zur Validierung umgangen werden.

**Tabelle 5.7:** Übersicht der Versuche aus Hampel (2010), die zur Anpassung des Trocknungsmodells herangezogen werden. Verwendeter Feststoff war jeweils Glas. Prozessparameter können Tabelle 6.2 entnommen werden.

Nr.	Versuch	$X_{ss}$ [g/kg]	$t_{process,end}$ [s]
1	080630A	0,368	1230
2	081120E	0,976	1227
3	090130E	1,016	629
4	080718A	1,042	2670
5	080718B	1,243	1350
6	080805D	1,403	720
7	080805C	1,409	780
8	080804A	1,578	2130
9	081120C	1,650	1047
10	080716A	1,801	1350

Zunächst kann mit einem einfachen Modell die gemessene Partikelfeuchte im stationären Zustand,

$$X_{ss} = \frac{M_{w,tot,ss}}{M_{bed}} \quad , \quad (5.106)$$

in eine mittlere Trocknungszeit  $\Delta\bar{t}_{dry}$  der gespreiteten Tropfen übersetzt werden. Diese ist in der akkumulierten Wassermasse

$$M_{w,tot,ss} = \dot{N}_{drop} M_{drop,0} \Delta\bar{t}_{dry} (1 - w_{b,0}) \quad (5.107)$$

des Prozesses im stationären Zustand enthalten. Darin entspricht

$$N_{drop,ss} = \dot{N}_{drop} \cdot \Delta\bar{t}_{dry} \quad (5.108)$$

gerade der Anzahl der im stationären Zustand vorhandenen flüssigen Bindertropfen im System. Die Tropfenmasse  $M_{drop,0}$  ist bei Vorgabe von  $d_{drop,0}$  und Kenntnis der Dichte  $\rho_l$  berechenbar:

$$M_{drop,0} = \rho_l V_{drop,0} = \rho_l \frac{\pi}{6} d_{drop,0}^3 \quad . \quad (5.109)$$

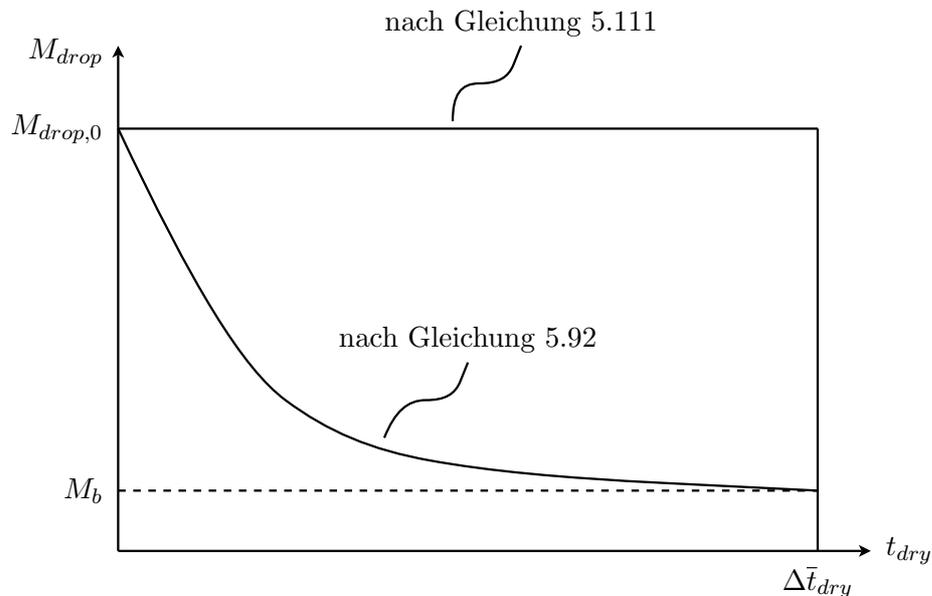
Aus der Zugaberate  $\dot{M}_l$  an Binder Masse ins System folgt analog Gleichung 5.2 der Tropfenanzahlstrom  $\dot{N}_{drop}$ . Die mittlere Trocknungszeit erschließt sich damit zu

$$\Delta\bar{t}_{dry} = \frac{X_{ss} M_{bed}}{\dot{M}_{drop} (1 - w_{b,0})} \quad . \quad (5.110)$$

Während die Partikelfeuchte  $X_{ss}$  als makroskopische Größe des Feststoffes anzusehen ist, kann anhand der Trocknungszeit  $\Delta\bar{t}_{dry}$  das Verhalten eines einzelnen Tropfens validiert und mit dem Mikroprozessmodell verglichen werden. Daher ist diese Betrachtung zur Anpassung des Modells vorteilhaft. Der Berechnung von  $\Delta\bar{t}_{dry}$  geht die vereinfachende Annahme voraus, dass sich die Masse des Tropfens durch

$$M_{drop}(t) = \begin{cases} M_{drop,0} & \text{wenn } t < \Delta\bar{t}_{dry} \\ 0 & \text{wenn } t \geq \Delta\bar{t}_{dry} \end{cases} \quad (5.111)$$

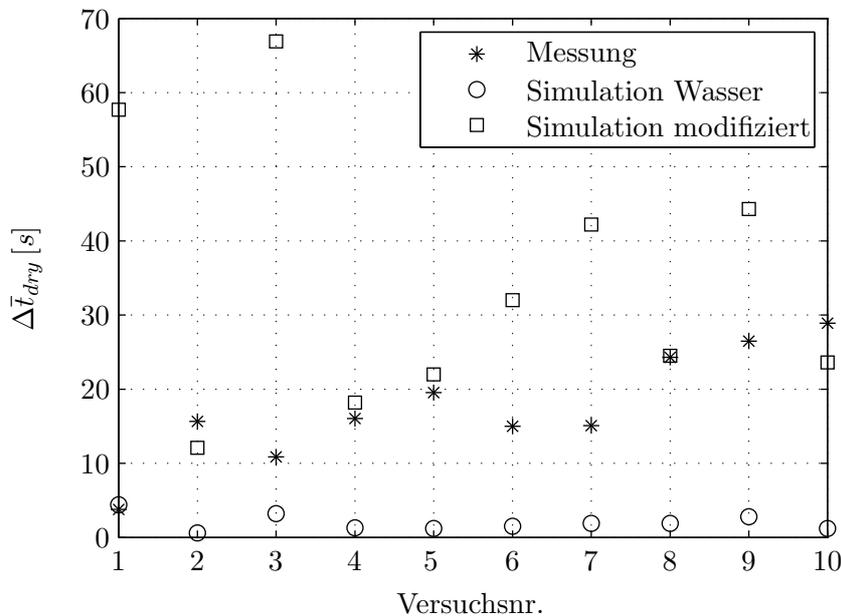
beschreiben lässt. Wie Abbildung 5.31 zeigt, ist das Modell nicht in der Lage, die kontinuierliche Verkleinerung des Tropfens über der Zeit zu erfassen. Dabei vergrößert sich die Diskrepanz zwischen tatsächlich vorhandener Tropfenmasse und konstanter Flüssigkeitsmenge mit fortschreitender Trocknungsdauer. Die mit Gleichung 5.110 bestimmten Trocknungszeiten überschätzen daher die tatsächlich in der Wirbelschicht messbare mittlere Feuchte der Partikel nach Erreichen des stationären Zustands. Weiterhin lässt sich der kontinuierliche Verdampfungsmassenstrom durch Differenziation der Kurve  $dM_{drop}/dt$  nicht korrekt ableiten. Er kann nur als Mittelwert über  $\Delta\bar{t}_{dry}$  ausgedrückt werden.



**Abbildung 5.31:** Vergleich zwischen differenzieller Betrachtung der Tropfentrocknung und vereinfachender Annahme einer instantanen Schrumpfung nach Gleichung 5.111. Entspricht die Tropfenmasse der Masse des enthaltenen Binders  $M_b$ , gilt die Trocknung als abgeschlossen.

Die Messwerte aus Tabelle 5.7 wurden mit Hilfe von Gleichung 5.110 in eine mittlere Trocknungszeit  $\Delta\bar{t}_{dry}$  der Einzeltropfen umgerechnet. Dabei wurde ein konstanter Tropfendurchmesser  $d_{drop,0} = 40 \mu m$  und eine konstante Dichte des Binders  $\rho_l = 1014 kg/m^3$  zur Berechnung von  $M_{drop}$  aus den Versuchsdaten vorausgesetzt. Abbildung 5.32 zeigt eine Übersicht dieser Trocknungszeiten. Für die jeweiligen Versuchsbedingungen wurde nun die Trocknung eines gespreiteten Einzeltropfens mit Hilfe der Massenabnahme durch den Verdampfungsmassenstrom nach Gleichung 5.93 simuliert. Der Simulationszeitschritt wurde mit  $\Delta t_i = const. = 0,1 s$  vorgegeben. Die Vortrocknung der Tropfen in der Wirbelschicht, wie auch die Verteilung der mittleren Partikelgröße  $d_{50}$ , wurde vernachlässigt. Abbildung 5.32 zeigt die jeweiligen Zeiten, nach denen die Trocknung des Einzeltropfens abgeschlossen war. Diese liegen im Bereich von  $\Delta\bar{t}_{dry} = 0,6 s$  (Versuch 081120E) bis  $\Delta\bar{t}_{dry} = 4,4 s$  (Versuch 080630A). Im Mittel unterschreiten sie damit die gemessenen Feuchten bzw. Trocknungszeiten um den Faktor 12. Die Simulation von Versuch 080716A weicht gar um das 24-fache vom Messwert ab. Wie erwähnt, beschreibt das konventionelle Trocknungsmodell (Gleichung 5.92) mit der Verdampfungsrate nach Gleichung 5.93 die Trocknung eines reinen Wassertropfens. Hier aber wird die Trocknung von Tropfen mit gelöstem Feststoffanteil dargestellt, die besonders bei scharfer Trocknung zur Bildung einer Verkrustung der äußeren Schale neigen. Um diesen kumulativen Effekt im Verlauf der Schrumpfung des Tropfens modelltheoretisch zu berücksichtigen, wurde die Triebkraft entsprechend der experimentellen Trocknungszeiten aus Abbildung 5.32 modifiziert ( $w_w \cdot Y_{sat}$ ). Der Feststoffmassenanteil des gespreiteten Tropfens wird hier nur als mittlerer Wert und nicht örtlich verteilt dargestellt. Da der experimentell bestimmte Diffusionskoeffizient nach Gleichung 5.77 für HPMC in Wasser zumindest bei geringen Massenanteilen vergleichsweise hohe Werte aufweist, kann von einer schnell-

len Vereinheitlichung von entstehenden örtlichen Konzentrationsgefällen ausgegangen werden. Daher stellt diese Betrachtung eine vetretbare Einschränkung der Genauigkeit dar. Ähnlich der Vorgabe in Gleichung 5.84 wird der Verdampfungsmassenstrom mit dem mittleren Wasseranteil  $w_w$  herabgesetzt. Dies entspricht einem zusätzlichen Stoffübergangswiderstand an der Phasengrenze zwischen umgebendem Gas und Tropfen durch die Anreicherung von Feststoff in der äußeren Schale.  $w_w$  fällt im Trocknungsverlauf immer weiter ab, sodass die Triebkraft bis zum theoretischen Erliegen reduziert wird:  $w_w \cdot Y_{sat} \leq Y_{out}$ . Um diesen unphysikalischen Fall abzufangen, wird die Triebkraft auf einen Minimalwert von  $\Delta Y = const. = 0,1 \text{ g/kg}$  begrenzt. Bei den betrachteten Versuchen war dies bei Binderanteilen um  $w_b = 0,3 \dots 0,5$  – also unmittelbar nach Erreichen von  $w_{b,crit}$  – der Fall. Abbildung 5.32 zeigt die so modifizierten Ergebnisse der Simulation. Diese liegen in den Größenordnungen der experimentellen Trocknungszeiten, tendenziell aber etwas zu hoch. Dies kommt der Reproduzierbarkeit der mittleren Partikelfeuchte – den Erklärungen zu Abbildung 5.31 folgend – jedoch entgegen. Durch die Annahme des Rechteckprofils der Tropfenmasse bei der Trocknung liegen die eigentlichen Trocknungszeiten  $\Delta \bar{t}_{dry}$  niedriger als im vereinfachten Modell (Gleichung 5.110). Darin wird die (konstante) Tropfenmasse während der Trocknung überschätzt.



**Abbildung 5.32:** Vergleich der Trocknungszeiten von gespreiteten Tropfen unter Annahme einer konstanten Tropfenmasse (Gleichung 5.110). Die Messwerte gehen auf Wirbelschichtversuche mit Glaspartikeln zurück, vergleiche Tabelle 6.2. Die Simulationen spiegeln die Trocknung eines reinen Wassertropfens (Gleichung 5.93) und deren Modifikation zur Berücksichtigung des Feststoffanteils (Gleichung 5.84) wider.

Trotz präziser Messung muss die Genauigkeit und Aussagekraft der Werte hinterfragt werden. Hampel (2010) verzichtet mit der Begründung einer fehlenden Eindeutigkeit der Messung bei  $X_p < 10 \text{ g/kg}$  auf einen Vergleich zwischen seinem Populationsbilanzmodell und den gemessenen mittleren Feuchten. Die Oberflächenfeuchte der Glaspartikel steht auch nach der Probenahme in ständiger Wechselwirkung mit der Umgebung, sodass aufgrund der recht kurzen Trocknungszeiten durchaus eine Veränderung der Beladung beim Handling der Proben auftreten kann. Dies kann auch anhand der erzielten Produktfeuchten gezeigt werden, siehe Tabelle 5.7. Die Versuche 081120C (9) und 080716A (10) bilden bei sonst identischen Prozessparametern eine Variation der Gastemperatur ab. Bei geringerer Gaseingangstemperatur ( $50^\circ\text{C}$  gegenüber  $70^\circ\text{C}$ ) wurde jedoch ein trockneres Produkt vermessen ( $X_p = 1,65 \text{ g/kg}$  gegenüber  $X_p = 1,80 \text{ g/kg}$ ).

Ebenfalls widersprüchlich erscheint die Messung bei Variation des Gasmassenstroms innerhalb der Versuche 090130E (3), 080805D (6) und 080805C (7). Hier wurde die geringste Feuchte ( $X_p = 1,02 \text{ g/kg}$  bei  $\dot{M}_g = 20 \text{ kg/h}$ ) bei der kleinsten Gasgeschwindigkeit gemessen. Die Produktfeuchten für  $\dot{M}_g = 25 \text{ kg/h}$  ( $X_p = 1,41 \text{ g/kg}$ ) und  $\dot{M}_g = 30 \text{ kg/h}$  ( $X_p = 1,40 \text{ g/kg}$ ) waren dagegen fast identisch. Die Vergleichbarkeit wird durch leicht variierende Prozessbedingungen von Versuch zu Versuch (Gaseingangsfeuchte, Partikelgrößenverteilung, Versuchsdauer) eingeschränkt. Nichtsdestotrotz bleibt die Trocknung der gespreiteten Tropfen aufgrund der geringen detektierbaren Wassermengen auf dem unporösen Träger und der auftretenden morphologischen Effekte sehr schwer beschreibbar. Wie von Terrazas-Velarde (2010) dargelegt, ist auch die Frage nach dem Einfluss der Verkrustung von Bindertropfen auf das Partikelwachstum nicht abschließend zu klären. Besonders im Übergangsbereich zum kritischen Feststoffanteil sind bisher keine Informationen über die Festigkeit der Schale ableitbar. Einher geht damit die Frage, ob bereits verkrustete Tropfen mit einem nach wie vor hohen Wasseranteil zur Brückenbildung fähig sind. Denkbar wäre u. a. das Aufplatzen der Schale beim Aufprall eines Kollisionspartners. Diese Problemstellung muss durch eine zukünftige Untersuchung der mikroskopischen Vorgänge am Einzeltropfen erörtert werden. In der vorliegenden Arbeit wird – wie auch bei der Betrachtung der Trocknung freier Tropfen – von einem strikten Kriterium  $w_b \geq w_{b,crit}$  ausgegangen: Oberhalb des kritischen Binderanteils findet keine Brückenbildung bei Kollision eines Partikels mit dem untersuchten Tropfen mehr statt.

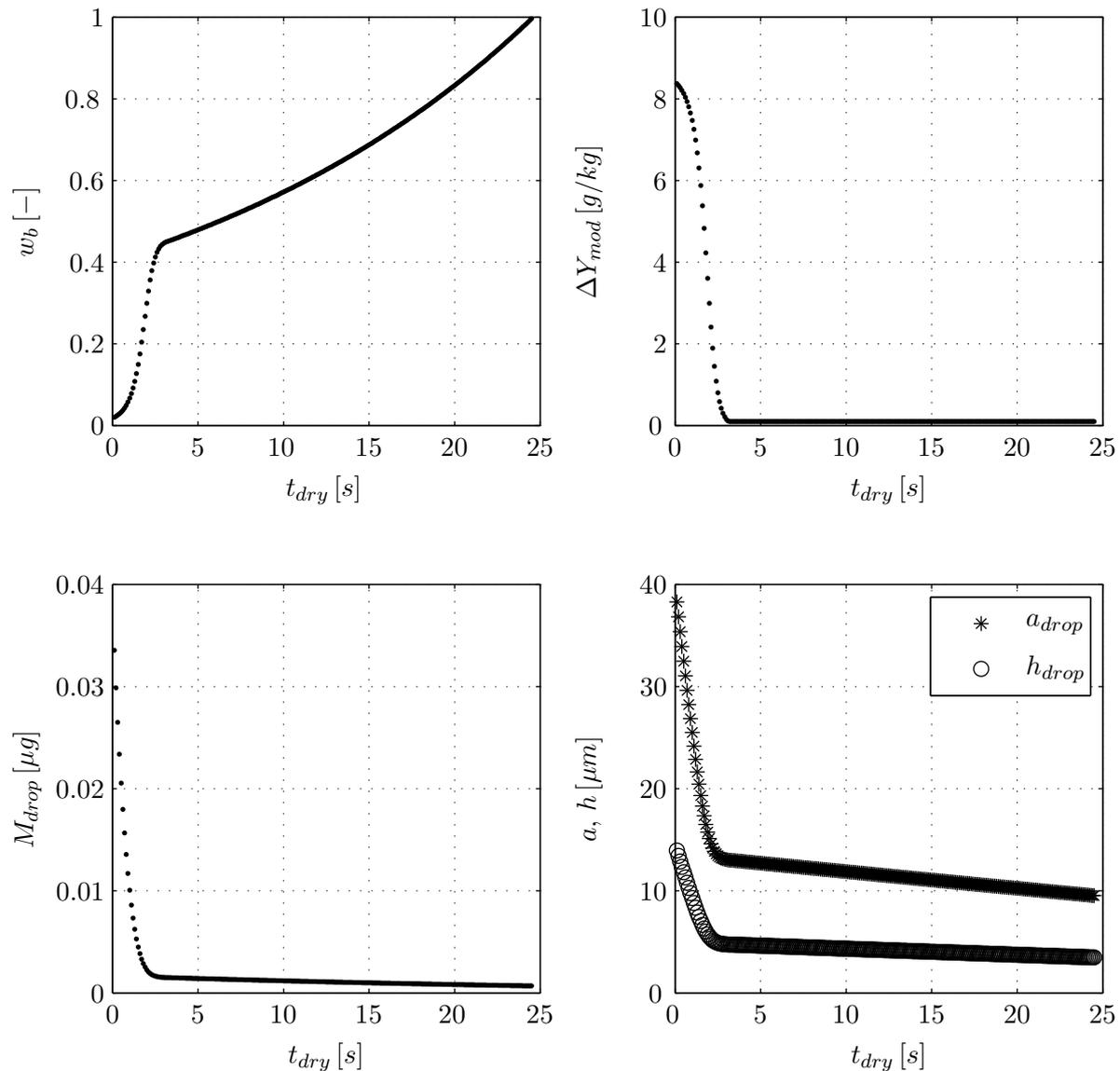
Um einen rechnerisch richtigen Zusammenhang zwischen dem Volumen des Tropfens und der enthaltenen Masse an Wasser und Binderfeststoff zu erhalten, schrumpft der deaktivierte Tropfen im Modell kontinuierlich weiter. Dies ist jedoch für die Aggregationskinetik unerheblich. Hierfür gilt der Tropfen formal als getrocknet. Abbildung 5.33 zeigt die Trocknung eines Einzeltropfens am Beispiel des Versuches 080804A (8) aus Tabelle 5.7. Hierbei ist zu erkennen, dass die Dimensionen des Tropfens  $a_{drop}$  und  $h_{drop}$  sich im fortgeschrittenen Trocknungsverlauf bei  $w_b > w_{b,crit}$  ohnehin kaum noch ändern. Somit ist auch gerechtfertigt, die Formstabilität des Tropfens nach dessen Verkrustung vorauszusetzen. Ein Wachstum des Trägerpartikels während der Trocknung wird hier nicht berücksichtigt. Daher ändert sich die *Archimedes*-Zahl (Gleichung 5.35) zur Berechnung von  $Re_{mf}$  nicht. Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  ist konstant (Anhang C.2.2).

### 5.3.3 Einsaugung gespreiteter Tropfen

Die Einsaugung lässt sich – anders als die Trocknung – experimentell nicht isoliert betrachten. Sie tritt nur bei porösen Trägern auf, dann aber in ständiger Kopplung mit der Trocknung. Beide verursachen die Schrumpfung des Tropfens auf dem Partikel, was eine Verkleinerung des benetzten Oberflächenanteils (Gleichung 5.10) und damit letztendlich das Sinken der Aggregationswahrscheinlichkeit der Partikel nach Gleichung 5.14 zur Folge hat. Anders als bei der Trocknung, die durch die Verdampfung des Lösungsmittels eine Konzentrationserhöhung im Tropfen veranlasst, nimmt die Einsaugung keinen Einfluss auf den Bindergehalt im Tropfen. Bei reiner Penetration bleibt außerdem kein Feststoff auf der Partikeloberfläche zurück, da die Flüssigkeit komplett eingesaugt wird. Treten Trocknung und Einsaugung – wie im Realfall – gekoppelt auf, findet sich an der Partikeloberfläche ein entsprechender Feststoffrückstand des Binders.

### Modell

Die Grundlagen zur mathematischen Beschreibung der Penetration von Flüssigkeiten in Kapillaren wurde vor allem durch Washburn (1921) gelegt. Zitiert wird diese Arbeit u. a. auch von Czachor (2007), dem die folgende Herleitung der Kinetik entnommen ist. Es wird zunächst von einer vertikalen zylindrischen Kapillare mit dem Radius  $r_{cap}$  und der Höhenkoordinate  $y$  ausgegangen, die in eine Flüssigkeit (Dichte  $\rho_l$ , Oberflächenspannung  $\sigma_l$ , Viskosität  $\eta_l$ ) eintaucht.



**Abbildung 5.33:** Zeitliche Verläufe charakteristischer Größen der Einzeltropfentrocknung. Prozessparameter nach Versuch 080804A mit  $d_{drop,0} = 40 \mu m$  und  $\Delta t_i = 0,1 s$ , siehe Tabelle 6.2.  $\Delta Y_{mod} = w_w \cdot Y_{sat} - Y_{out}$  beschreibt die modifizierte Triebkraft der Trocknung unter Berücksichtigung der Verkrustung des Tropfens.

Der Kontaktwinkel zwischen Feststoff und Flüssigkeit sei  $\vartheta < 90^\circ$ . Aus dem Gleichgewicht der angreifenden Kräfte

$$F_{cap} = F_{grav} + F_{vis} \quad (5.112)$$

ergibt sich mit deren Definitionen,

$$\text{Kapillarkraft } F_{cap} = \pi r_{cap}^2 p_{cap} \quad , \quad (5.113)$$

$$\text{Gravitation } F_{grav} = \pi \rho_l g r_{cap}^2 y \quad , \quad (5.114)$$

$$\text{Viskose Kraft } F_{vis} = 8\pi \eta_l y \frac{dy}{dt} \quad , \quad (5.115)$$

der Kapillarzug in vertikaler Richtung  $y$ :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\sigma_l r_{cap} \cos \vartheta}{4 \eta_l y} - \frac{\rho_l g r_{cap}^2}{8 \eta_l} \quad . \quad (5.116)$$

In der Kapillarkraft ist dabei der Kapillardruck

$$p_{cap} = \frac{2 \sigma_l \cos \vartheta}{r_{cap}} \quad (5.117)$$

eingeschlossen. Die Benetzungsgeschwindigkeit  $dy/dt$  lässt sich ebenso für eine horizontale Kapillare in  $x$ -Richtung berechnen. Dann entfällt der hintere Term der Gleichung 5.116, da der Beitrag der Schwerkraft  $g$  vernachlässigt werden kann:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\sigma_l r_{cap} \cos \vartheta}{4 \eta_l} \frac{1}{x} \quad (5.118)$$

Die zeitliche Änderung des in die Kapillare eingesaugten Volumens lässt sich in differenzieller Form auch entsprechend

$$dV_l = \pi r_{cap}^2 dx \quad (5.119)$$

bzw. durch die Rate

$$\frac{dV_l}{dt} = \pi r_{cap}^2 \frac{dx}{dt} \quad (5.120)$$

ausdrücken. Für den eingesaugten Massenstrom aus dem Flüssigkeitsreservoir ergibt sich

$$\dot{M}_l = \rho_l \frac{dV_l}{dt} = \rho_l \pi r_{cap}^2 \frac{dx}{dt} \quad (5.121)$$

Die Geschwindigkeit der Benetzung (Gleichung 5.118) ist bereits bekannt und kann eingesetzt werden:

$$\dot{M}_l = \rho_l \pi r_{cap}^2 \frac{\sigma_l r_{cap} \cos \vartheta}{4 \eta_l} \frac{1}{x} \quad (5.122)$$

Der Gradient  $dx/dt$  lässt sich des Weiteren auch analytisch auflösen. Dazu wird die Integration

$$\int_0^x x dx = \frac{\sigma_l r_{cap} \cos \vartheta}{4 \eta_l} \int_0^t dt \quad (5.123)$$

ausgeführt. Diese liefert die Zeitabhängigkeit von  $x$ :

$$x(t) = \sqrt{\frac{\sigma_l r_{cap} \cos \vartheta}{2 \eta_l} t} \quad (5.124)$$

Die Einsaugung kann nun geschlossen berechnet werden:

$$\dot{M}_l = \rho_l \pi r_{cap}^2 \sqrt{\frac{\sigma_l r_{cap} \cos \vartheta}{8 \eta_l t}} \quad (5.125)$$

Im Fall der Wirbelschicht-Sprühagglomeration ist die Vernachlässigung der vertikalen Ausrichtung der Kapillaren zur Vereinfachung der Berechnung gerechtfertigt. Durch die Bewegung der Partikel bei der Fluidisation findet eine permanente Neuausrichtung der Poren statt, sodass keine konstante Fließrichtung der Flüssigkeit im Gravitationsfeld festgelegt werden kann. Die oben dargestellte Modellvorstellung berücksichtigt nur eine einzelne Pore. Betrachtet man die Einsaugung eines gespreiteten Tropfens auf einem porösen Partikel, so muss die Anzahl  $N_{pore}$  der Kapillaren unterhalb des Tropfens ebenso zur korrekten Ermittlung der transienten Tropfenmasse  $M_{drop}$  berücksichtigt werden:

$$\dot{M}_{pen} = N_{pore} \rho_l \pi r_{pore}^2 \sqrt{\frac{\sigma_l r_{pore} \cos \vartheta}{8 \eta_l t}} \quad (5.126)$$

Vergleiche z. B. Braumann u. a. (2010). Wie schon in Abschnitt 5.3.2 beschrieben, gilt auch für den Verlauf der Einsaugung  $\vartheta = const.$ , was zu einer gleichmäßigen Verringerung der Tropfendimensionen  $a_{drop}$  und  $h_{drop}$  führt.  $N_{pore}$  muss demzufolge dynamisch bestimmt werden, da sich die Grundfläche des Tropfens durch thermodynamische Vorgänge kontinuierlich verändert. Dazu kann die Porosität des Primärpartikels  $\varepsilon_{pp}$  verwendet werden. Diese ist jedoch eine volumenbezogene Größe (Index  $V$ ) und muss in eine Porenverteilung auf der Oberfläche des Partikels umgerechnet werden. Aus dem reinen Feststoffvolumen  $V_{pp,s}$  des porösen Einzelpartikels kann zunächst ein Äquivalenzdurchmesser abgeleitet werden:

$$V_{pp,s} = V_{pp} (1 - \varepsilon_V) = \frac{\pi}{6} d_{pp,s}^3 \quad . \quad (5.127)$$

Damit lässt sich die Oberfläche

$$A_{pp,s} = \pi d_{pp,s}^2 = \pi \left( \frac{6 V_{pp,s}}{\pi} \right)^{2/3} \quad (5.128)$$

des reinen Feststoffes unter Annahme einer Kugelgestalt berechnen. Die Oberfläche des porösen Partikels beträgt

$$A_{pp} = \pi d_{pp}^2 \quad . \quad (5.129)$$

Aus dem Verhältnis beider Flächen kann eine „Oberflächenporosität“

$$\varepsilon_A = 1 - \frac{A_{pp,s}}{A_{pp}} \quad (5.130)$$

des Partikels gebildet werden. Abbildung 5.34 verdeutlicht die Reduktion des porösen Trägers zum kompakten Feststoff unter Beibehaltung der Kugelgestalt. Mit der Grundfläche des betrachteten Tropfens  $A_{drop}$  ergibt sich der Anteil an Penetrationsfläche

$$A_{pen} = \varepsilon_A \cdot A_{drop} \quad (5.131)$$

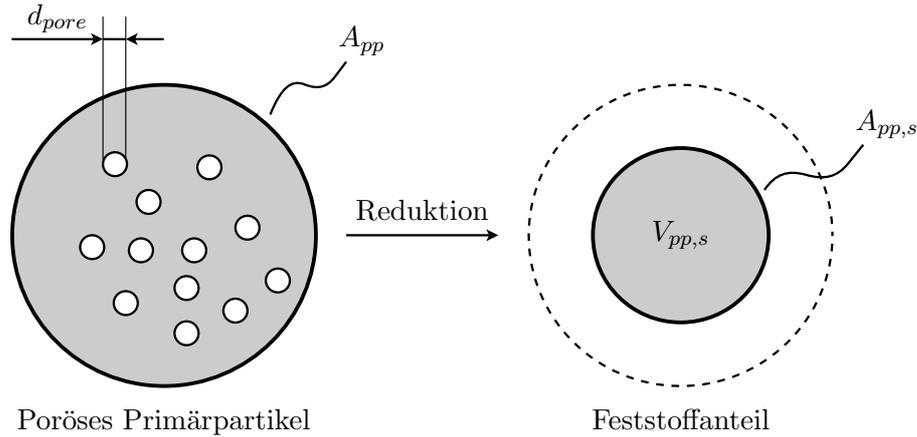
unterhalb des Tropfens. Durch Division der Öffnungsfläche einer einzelnen Pore kann nun die tatsächliche Anzahl

$$N_{pore} = \frac{A_{pen}}{A_{pore}} = \frac{A_{pen}}{\pi r_{pore}^2} \quad (5.132)$$

der Poren unterhalb des schrumpfenden Tropfens berechnet werden.  $N_{pore}$  ist ganzzahlig, sodass gebrochene Werte innerhalb der Simulation entsprechend abgerundet werden. Durch die hohe Porosität ( $\varepsilon_{pp} = 0,75$ ) und den geringen Radius der Poren ( $d_{pore} = 8 \text{ nm}$ ) des untersuchten Modellmaterials  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (siehe Tabelle 6.4) ergeben sich mit  $d_{drop,0} = 40 \mu\text{m}$  entsprechend hohe Werte unmittelbar nach der Spreitung des Tropfens auf dem Partikel:  $N_{pore} = 38,98 \cdot 10^6$ . Die zuvor errechnete Oberflächenporosität beträgt für den konkreten Fall  $\varepsilon_A = 0,60$ . Grundlage dieses Modells ist die Annahme, dass alle vorhandenen Poren untereinander vernetzt oder für das Lösungsmittel von außen offen und erreichbar sind. Einschlüsse und abgeschlossene Hohlräume im Partikelinneren werden dabei nicht berücksichtigt. Auch wird angenommen, dass Binder innerhalb der Poren fließfähig ist und dadurch eine permanente Gleichverteilung des Binders in dem Porenvolumen des Partikels vorherrscht. Die Verstopfung oder lokale Übersättigung von Poren wird nicht in Betracht gezogen.

Wie die Trocknung ist auch die Einsaugung ein im Sinne der stochastischen Simulation deterministischer Prozess. Sie wird kontinuierlich und in diskreten Zeitschritten  $\Delta t_i$  betrachtet, sodass die Verringerung der Tropfenmasse

$$\frac{dM_{drop}}{dt} = -\dot{M}_{pen} \quad (5.133)$$



**Abbildung 5.34:** Ermittlung der Flächenporosität eines Primärpartikels durch Reduktion auf dessen reinen Feststoffanteil. Über einen Vergleich der ursprünglichen und modifizierten Oberfläche kann der Anteil der Penetrationsfläche ermittelt werden.

in diskreten Zeitschritten statt inkrementell beschrieben werden muss:

$$\frac{\Delta M_{drop}}{\Delta t_i} = -\dot{M}_{pen} \quad . \quad (5.134)$$

Im Gegensatz zur Trocknung wird die viskose *Stokes-Zahl*  $St_v$  (Gleichung 4.3) durch die Einsaugung nicht beeinflusst: Es findet keine Veränderung der Konzentration bzw. der Viskosität des Binders statt. Zur mikrokinetischen Beschreibung der Aggregation zweier Partikel mittels Binderbrücke wird nach Ungleichung 4.9 jedoch auch die kritische *Stokes-Zahl*  $St_v^*$  herangezogen. Die darin enthaltene Höhe des Binderfilms wird durch die Einsaugung schneller reduziert, wodurch die kritische *Stokes-Zahl* sinkt. Fällt sie auf Werte unterhalb von  $St_v$ , kann der Flüssigkeitsfilm die kinetische Energie der zwei betrachteten Kollisionspartner nicht mehr aufnehmen. Damit wird auch die Haftbedingung nicht erfüllt. Die Partikel prallen zurück und bilden keine Binderbrücke aus. Die Einsaugung reduziert daher das Aggregationsvermögen der Flüssigkeit.

Eine weitere entscheidende Rolle spielt die Einsaugung von Flüssigkeit für die Berechnung der Beladung  $X_{pp}$  bzw.  $X_p$  der Partikel nach Gleichung 6.15. Im Fall von porösen Feststoffen wird diese hauptsächlich durch die in den Poren eingeschlossene Feuchte bestimmt. Kompakte Partikel weisen dagegen ausschließlich Oberflächenwasser auf, was weitaus geringere Beladungen zur Folge hat. Hierbei muss kein diffusiver Stoffübergangswiderstand im Feststoff durch das Lösungsmittel überwunden werden, was die schnelle Trocknung begünstigt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Partikelfeuchte jeweils aus beiden Anteilen (Oberfläche und Poren) bestimmt. Das Lösungsmittel in den Poren ist nach dessen Einsaugung keiner weiteren Verdampfung mehr unterworfen, was eine starke Vereinfachung der realen Gegebenheiten darstellt. Dieser Anteil wird demzufolge auch bei der Berechnung der Gasbeladung  $Y_{out}$  nicht mit berücksichtigt, die das Modell daher auch nicht korrekt beschreiben kann. Weiterhin wird für die Berechnung der Partikelfeuchte (und ausschließlich dafür) vereinfachend angenommen, dass die eingesaugte Flüssigkeit gerade den minimalen Feststoffmassenanteil  $w_{b,0}$  aufweist. Das befüllte Porenvolumen wird somit als integraler Wert mitgeführt. Das komplette Lückenvolumen eines Partikels wird durch mehrere Tropfen unterschiedlichen Alters und Konzentration bedient. Daher ist die Differenzierung nach Anteilen an Binderfeststoff und Lösungsmittel bei schwankenden Penetrationsvolumina unterschiedlicher Tropfen pro Zeitschritt sehr aufwändig. Bei intensiver Benetzung ist aufgrund der fehlenden Trocknung des Porenwassers im Modell eine Beanspruchung des maximal zur Verfügung stehenden Porenvolumens eines Partikels möglich. Im Anschluss daran setzt

die Penetration in dieses Partikel aus. Das Oberflächenwasser dagegen wird pro Partikel und Tropfen aus

$$M_{w,surf} = (1 - w_b) \cdot M_{drop} \quad (5.135)$$

exakt berechnet und aufsummiert, wobei  $w_b$  dem momentanen Feststoffanteil des betrachteten Tropfens entspricht. Die mittlere Feuchte aller Partikel in der Simulation ergibt sich dann aus

$$\bar{X}_p = \frac{M_{w,pore} + M_{w,surf}}{M_{p,tot}} \quad (5.136)$$

$M_{p,tot} = \sum M_{p,i}$  entspricht der Trockenmasse der Partikel im Simulationsvolumen. Die Einschränkung hinsichtlich der Partikelfeuchte gilt nur für poröse Partikel. Kompakte Partikel, die ausschließlich über Oberflächenwasser benetzt sind, werden im Rahmen der Simulation physikalisch richtig beschrieben.

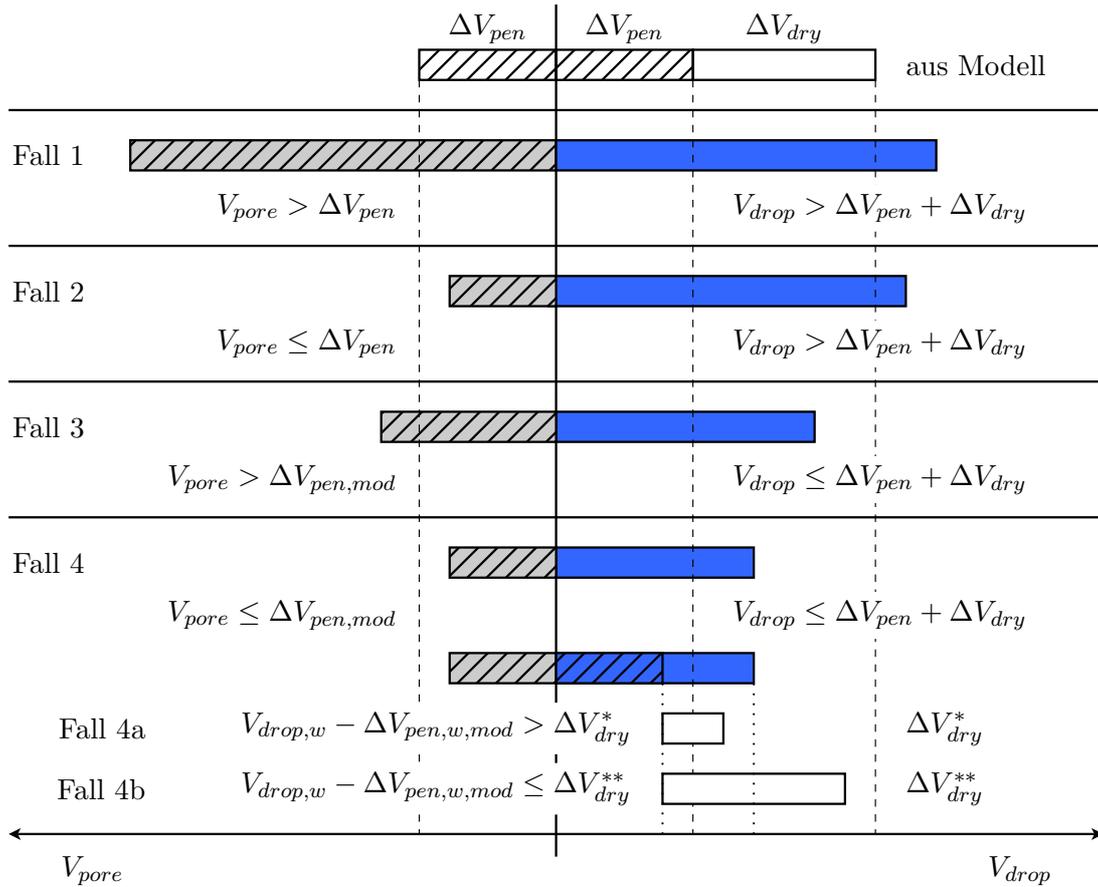
Bildet ein gespreiteter Tropfen vor seiner Verfestigung eine Binderbrücke aus, teilt sich der Flüssigkeitsanteil auf die dann verbundenen zwei Primärpartikel auf. Dies wird durch das hier beschriebene Modell nicht berücksichtigt. Der Tropfen verbleibt formal bei seinem Wirtspartikel. Da so auch nur die einseitige Penetration berücksichtigt werden würde, wird die Einsaugung eines als Brücke fungierenden Tropfens ausgesetzt. So wird ebenfalls der physikalisch nicht begründbare Fall der kompletten Einsaugung einer Binderbrücke vermieden. Dies würde die Separation zweier verbundener Primärpartikel ohne das Auftreten von Bruch bedeuten. Wie auch bei der Einsaugung von frei zugänglichen Tropfen kann weiterhin keine Aussage über die Ausbildung von Konzentrationsunterschieden insbesondere an den Kontaktflächen zwischen Feststoff und Flüssigkeit sowie zwischen Flüssigkeit und Gasphase getroffen werden. Die Trocknung einer Binderbrücke wird entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 5.3.2 mit gegenüber einem freien Tropfen veränderter Phasengrenzfläche (Mantel eines Zylinders) berücksichtigt. Die Stoffübergangsfläche beeinflusst den Verdampfungsmassenstrom des Lösungsmittels, was auf die daraus berechnete Gasfeuchte rückwirkt. Des Weiteren wird auch die Festigkeit und letztendlich das Bruchverhalten einer Binderbrücke nach deren Trocknungszustand bewertet, siehe Teilkapitel 5.4.

### Kopplung von Trocknung und Einsaugung

Die Einsaugung lässt sich im Gegensatz zur Trocknung nicht isoliert betrachten, da permanent auch eine bestimmte Menge an Lösungsmittel in die Umgebung verdampft. Dadurch erhöht sich der Bindermassenanteil  $w_b$  bzw. die Viskosität  $\eta_l$  des Tropfens, was wiederum Einfluss auf die Einsaugung nach Gleichung 5.126 nimmt. Zur gekoppelten Betrachtung müssen das freie Porenvolumen (Partikel) als auch das Gesamtvolumen der Flüssigkeit (Tropfen) betrachtet werden. Daraus leitet sich eine Fallunterscheidung ab, die in Abbildung 5.35 veranschaulicht wird. Zunächst werden innerhalb des Zeitschrittes  $\Delta t_i$  die Massen bzw. Volumina der Einsaugung  $\Delta V_{pen}$  (Gleichung 5.126) und der Trocknung  $\Delta V_{dry}$  (Modifikation der Gleichung 5.93 wie Gleichung 5.84) bestimmt. Diese können nun mit dem zur Verfügung stehenden Porenvolumen des Partikels und dem Volumen des Tropfens verglichen werden. Dabei ist die Differenzierung der Anteile wichtig: Das Porenvolumen wird mit Binderflüssigkeit befüllt. Im Gegensatz zur Berechnung der Partikelfeuchte wird hier die aktuelle Konzentration jedes Einzeltropfens berücksichtigt. Die Verdampfung betrifft nur das Lösungsmittel,  $\Delta M_{dry} = \Delta M_{dry,w}$ . Die Berechnung der Anteile erfolgt in der hier vorgestellten Simulation massenbezogen über

$$\Delta M_{drop} = \Delta M_{pen,b} + \Delta M_{pen,w} + \Delta M_{dry} \quad (5.137)$$

Abbildung 5.35 zeigt statt der Massenanteile einen Vergleich der Volumina, was einer Unterstützung des Verständnisses des Vorganges dienen soll. Der Binder wird hier als Feststoffanteil (Dichte  $\rho_b$ ) betrachtet. Dadurch ergibt sich bei der Umrechnung in das Volumen ein leichter Ver-satz, siehe Abschnitt 5.3.2.



**Abbildung 5.35:** Fallunterscheidung bei der gekoppelten Betrachtung von Einsaugung und Trocknung eines Bindertropfens auf einem porösen Träger. Die errechneten Werte  $\Delta V_{pen}$  und  $\Delta V_{dry}$  werden mit den tatsächlich vorhandenen Volumenanteilen des Tropfens verglichen und im Fall 3 und 4 gewichtet.

Fall 1 in Abbildung 5.35 entspricht der Situation zu Beginn der Spreitung eines Einzeltropfens. Das Porenvolumen des Partikels ist ausreichend groß, um  $\Delta V_{pen}$  im Zeitschritt  $\Delta t_i$  aufzunehmen. Der Tropfen selbst ist ebenfalls groß. Er beinhaltet mehr Lösungsmittel als nach  $\Delta V_{dry}$  verdampft wird und ausreichend Gesamtflüssigkeitsmenge, um der Einsaugung  $\Delta V_{pen}$  gerecht zu werden. Im zweiten Fall ist das zur Verfügung stehende Porenvolumen des Partikels nicht mehr ausreichend, um die berechnete Menge  $\Delta V_{pen}$  aufzunehmen. Es wird daher nur  $\Delta V_{pen,mod} = \Delta V_{pore}$  eingesaugt, die Differenz  $\Delta V_{pen} - \Delta V_{pore}$  verbleibt im Tropfen. Das Porenvolumen des Partikels ist gefüllt und kann in  $\Delta t_{i+1}$  keine weitere Bindermenge mehr aufnehmen. Im Fall 3 und 4 sind die Massenanteile des Tropfens jeweils zu gering, um der theoretischen Verdampfung und Einsaugung vollständig nachzukommen. Daher erfolgt eine Wichtung der vorhandenen Wasseranteile innerhalb des Tropfens durch die berechneten Massen:

$$x_{pen} = \frac{\Delta M_{pen,w}}{\Delta M_{pen,w} + \Delta M_{dry}}, \quad (5.138)$$

$$x_{dry} = \frac{\Delta M_{dry}}{\Delta M_{pen,w} + \Delta M_{dry}}. \quad (5.139)$$

So wird das Verhältnis der thermodynamisch möglichen Mengen  $\Delta M_{pen,w}$  und  $\Delta M_{dry}$  aufrecht erhalten. Diese werden nun an die vorhandene Dimension des Tropfens angepasst. Die modifizierte Verdampfungs menge ergibt sich aus

$$\Delta M_{dry,mod} = x_{dry} \cdot M_{drop} \quad (5.140)$$

bzw.

$$\Delta V_{dry,mod} = \frac{x_{dry} \cdot M_{drop}}{\rho_w} \quad . \quad (5.141)$$

Das Porenvolumen des Partikels füllt sich um den Anteil

$$\Delta V_{pen,mod} = \frac{x_{pen} \cdot M_{drop}}{\rho_l} \quad . \quad (5.142)$$

Fall 3 zieht den Übergang des flüssigen Tropfens in einen getrockneten Tropfen mit  $w_b = 1$  nach sich. Im Fall 4 muss aufgrund der Verknappung des zur Verfügung stehenden Porenvolumens weiter differenziert werden. Nach dessen Betrachtung ist das komplette Porenvolumen des Partikels mit Binder befüllt. Hier gilt

$$\Delta M_{pen,mod} = \rho_l \cdot V_{pore} \quad (5.143)$$

und

$$\Delta M_{pen,w,mod} = (1 - w_b) \cdot \Delta M_{pen,mod} \quad . \quad (5.144)$$

Ist nun die verbleibende Wassermasse im Tropfen  $M_{drop,w} - \Delta M_{pen,w,mod}$  größer als das maximal mögliche, berechnete Trocknungspotential  $\Delta M_{dry}$  (Fall 4a), so reduziert sich die Tropfenmasse um

$$\Delta M_{drop} = \Delta M_{dry} + \Delta M_{pen,mod} \quad . \quad (5.145)$$

Der Tropfen ist also nach wie vor als flüssiger Tropfen existent. Ist das Trocknungspotential groß genug, um den ohnehin für die Trocknung vorgesehenen Wasseranteil als auch die aufgrund des nicht mehr ausreichend vorhandenen Porenvolumens zurückgebliebene Wassermenge der Einsaugung zu verdampfen (Fall 4b), wird der Tropfen vollständig getrocknet. Zunächst muss also gelten

$$\Delta M_{dry} \geq M_{drop,w} - \Delta M_{pen,w,mod} \quad . \quad (5.146)$$

Die Absolutmenge an verdampftem Wasser in Fall 3 und 4 entspricht dann gerade

$$\Delta M_{dry,mod} = M_{drop,w} - \Delta M_{pen,w,mod} \quad . \quad (5.147)$$

Das zurückbleibende (Feststoff-)Volumen des getrockneten Tropfens wird durch

$$\Delta M_{drop,b} = w_b \cdot \Delta M_{pen,mod} \quad . \quad (5.148)$$

reduziert. Die Unterscheidung der Fälle 4a und 4b nach der verbleibenden Wassermasse und dem möglichen Trocknungspotential wird als Erweiterung in Abbildung 5.35 dargestellt. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Größen im Zeitschritt  $i$  der Simulation für die diskutierten Fälle liefert Tabelle 5.8. Im Anschluss an Fall 3 und 4b gilt der Tropfen als getrocknet ( $w_{b,i+1} = 1$ ).

Betrachtet man ein  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel mit einer Porosität von  $\varepsilon_{pp} = 0,75$  und einer Partikelgröße  $d_{pp} = 140 \mu m$  (entnommen aus Tabelle 6.4), so kann dieses Primärpartikel bei reiner Penetration unter Vernachlässigung der Trocknung des Tropfens etwa  $N_{drop} = 32$  Bindertropfen ( $d_{drop} = 40 \mu m$ ) aufnehmen. Im realen Prozess muss die Trocknung jedoch berücksichtigt werden. Daher verbleibt pro gespreitetem Bindertropfen auch Feststoff an der Oberfläche des Partikels bzw. verdampft Lösungsmittel. Es müssen also erheblich mehr Tropfen pro Partikel abgeschieden werden, um die Porosität komplett zu füllen. Dies wird – wenn überhaupt – erst zu einem sehr späten Prozesszustand erreicht. Für die Simulation sind daher vor allem die Fälle 1 und 3 relevant. Abbildung 5.36 zeigt einen Vergleich des mittleren Bindermassenanteils und der Masse des Tropfens für die Simulation der reinen Trocknung sowie der Kombination aus Trocknung und Einsaugung. Es wurden die Versuchsbedingungen 081105E aus Tabelle 6.2 zugrunde gelegt ( $d_{drop,0} = 40 \mu m$  ohne Vortrocknung,  $d_{pp} = 135 \mu m$ ). Zur Separation des Einflusses der beiden Teilvorgänge wurde zunächst die Einsaugung künstlich unterdrückt. Durch

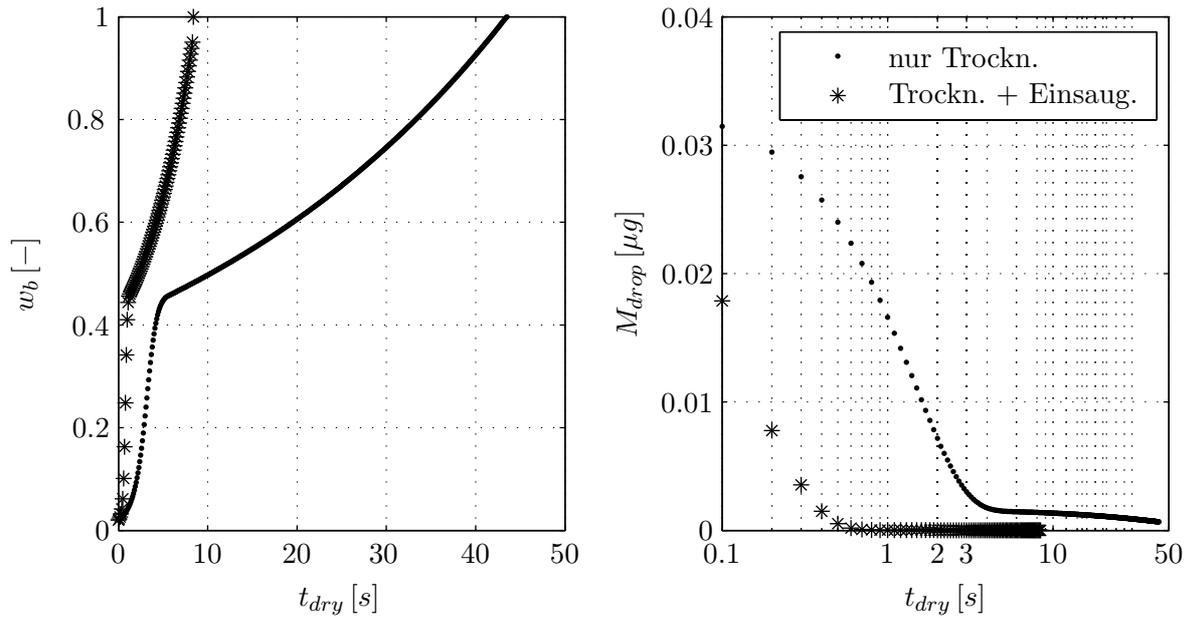
**Tabelle 5.8:** Überblick über die Berechnung der relevanten Größen bei gekoppelter Trocknung und Verdampfung eines gespreiteten Tropfens im Zeitschritt  $i$ . Je nach vorhandenem Poren- und Tropfenvolumen lassen sich 5 Fälle unterscheiden, siehe Abbildung 5.35.

Größe	$V_{pore,i+1}$	$M_{evap,i}$	$\Delta M_{drop,b,i}$
Fall 1	$V_{pore,i} - \Delta V_{pen,i}$	$\Delta M_{dry,i}$	$\Delta M_{pen,b,i}$
Fall 2	0	$\Delta M_{dry,i}$	$w_{b,i} \cdot \rho_{b,i} \cdot V_{pore,i}$
Fall 3	$V_{pore,i} - x_{pen,i} \frac{M_{drop,i}}{\rho_{b,i}}$	$x_{dry,i} \cdot M_{drop,w,i}$	$w_{b,i} \cdot x_{pen,i} \cdot M_{drop,i}$
Fall 4a	0	$\Delta M_{dry,i}$	$w_{b,i} \cdot \rho_{b,i} \cdot V_{pore,i}$
Fall 4b	0	$M_{drop,w,i} - (1 - w_{b,i}) \rho_{b,i} V_{pore,i}$	$w_{b,i} \cdot \rho_{b,i} \cdot V_{pore,i}$

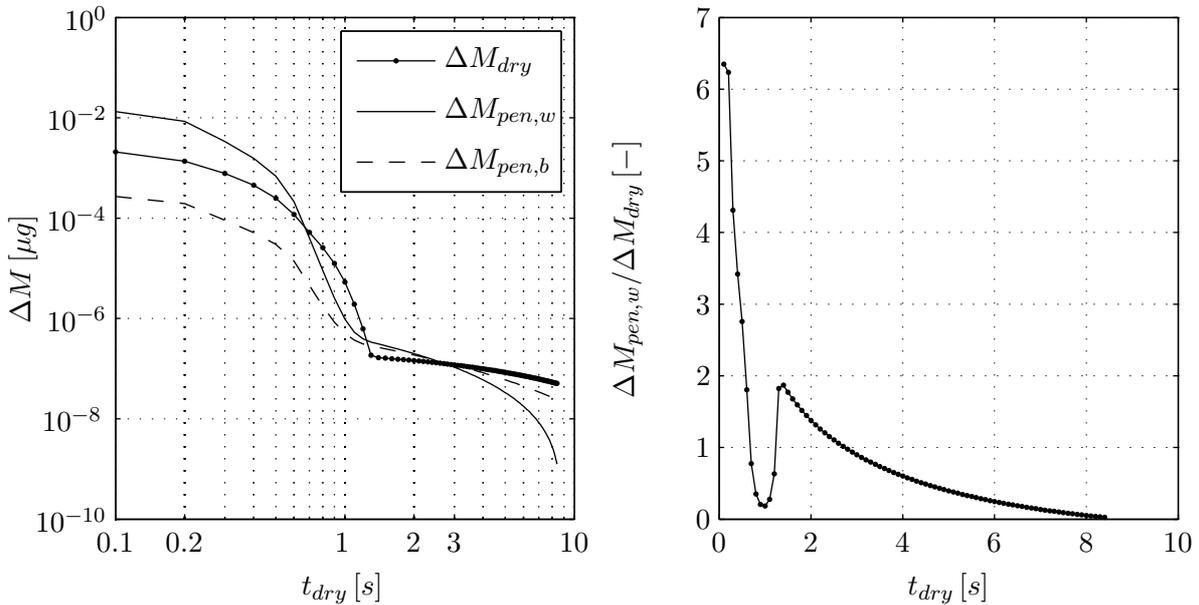
die zusätzliche Berücksichtigung der Einsaugung sinkt die Trocknungszeit auf weniger als ein Fünftel der ursprünglichen Dauer (8,4 s statt 43,5 s). Entsprechend steiler ist auch der Anstieg der beiden Kurven  $w_b$  und  $M_{drop}$ . Nach einer Trocknungszeit von etwa  $\Delta t_{dry} \approx 1$  s reduziert sich bei Einbeziehung der Einsaugung die Tropfenmasse bereits auf den ungefähren Endwert  $M_{drop} = M_b$ . Bei bloßer Trocknung wird dieser erst nach rund  $\Delta t_{dry} \approx 5$  s erreicht. Wie anhand der Binderanteile  $w_b > 0,4$  erkennbar ist, verlangsamt die Modifikation der Triebkraft der Trocknung  $\Delta Y_{mod}$  (siehe Abschnitt 5.3.2) die Schrumpfung des Tropfens massiv. Dies wird auch bei gekoppelter Betrachtung von Penetration und Trocknung deutlich. Wie im rechten Teil der Abbildung 5.36 zu erkennen ist, sinkt bei Berücksichtigung der Einsaugung auch die (Feststoff-)Endmasse des Tropfens, da neben dem Lösungsmittel auch dessen Binderanteil in die Poren eingesaugt wird. Die Absolutmasse an Binder im Tropfen auf dem Partikel reduziert sich entsprechend. Im Vergleich zwischen porösen und kompakten Partikeln trägt die Einsaugung zu einer Reduktion der Aggregationswahrscheinlichkeit bei, da die Verweildauer des Tropfens auf dem Partikel verringert wird. Ist das Porenvolumen komplett gefüllt, spielt die Einsaugung keine Rolle mehr. Dies führt zu einer Beschleunigung des Partikelwachstums gegen Ende des Prozesses. Eine schnellere Sättigung der Poren kann bei porösen Partikeln durch eine Erhöhung der Eindüsungsrates  $\dot{M}_l$  herbeigeführt werden. Durch die Vergrößerung der Binderviskosität kann der Einfluss der Einsaugung ebenfalls reduziert werden.

Im rechten Teil der Abbildung 5.37 wird das Größenverhältnis von Einsaugung und Verdampfung deutlich. Dabei wird der Feststoffgehalt des eingesaugten Lösungsmittels nicht mit berücksichtigt, um Vergleichbarkeit herzustellen. Zu Beginn der Trocknung, was hier sinnbildlich für die Verweilzeit des Tropfens auf dem Partikel steht, ist die Penetrationsrate etwa sechsmal höher als der berechnete Verdampfungsmassenstrom. Da sich die Schrumpfung des gespreiteten Tropfens additiv aus beiden ergibt, bestimmt die Penetration diese zunächst klar. Nach etwa  $t_{dry} = 1$  s sind beide Massenanteile gleich. Ein erneuter Anstieg des Quotienten  $\Delta M_{pen,w} / \Delta M_{dry}$  hat zwei Ursachen. Diese können durch Analyse des linken Teils von Abbildung 5.37 erklärt werden. Durch die Zerlegung des exponentiell abfallenden Penetrationsstromes in Binder ( $w_b$ ) und Wasseranteil ( $1 - w_b$ ) konvergieren zunächst beide Anteile bei  $w_b = 0,5$ . Die Einsaugung des Lösungsmittelanteils nimmt mit steigender Trocknungsdauer ab, da der relative Feststoffanteil im Tropfen und damit die Viskosität der Flüssigkeit steigt.  $\Delta M_{pen,w}$  fällt erstmalig unter  $\Delta M_{dry}$ . Im weiteren Verlauf bei  $t_{dry} > 1$  s kreuzen sich die Gesamtmengen  $\Delta M_{pen}$  und  $\Delta M_{dry}$  nochmals. Durch Fixierung der Triebkraft  $\Delta Y_{mod}$  verringert sich das Trocknungspotential jedoch langsamer als die Einsaugung. Folglich sinkt das Verhältnis  $\Delta M_{pen,w} / \Delta M_{dry}$  wieder.

Terrazas-Velarde (2010) versucht die hier erklärten Phänomene anhand experimenteller Daten zu validieren. Dazu wurden HPMC-Einzeltropfen unterschiedlicher Ausgangskonzentrationen auf einem  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Partikel ( $d_p \approx 3$  mm,  $d_{pore} = 10$  nm) abgesetzt. Die Schrumpfung wurde



**Abbildung 5.36:** Simulation der reinen Trocknung sowie der kombinierten Trocknung und Einsaugung eines Einzeltropfens auf einem porösen Partikel (Versuch 081105E, Tabelle 6.2), Zeitschrittweite  $\Delta t_i = 0,1 \text{ s}$ .



**Abbildung 5.37:** Massenanteile von Einsaugung und Trocknung bei Kopplung beider Effekte (Versuch 081105E, Tabelle 6.2), Zeitschrittweite  $\Delta t_i = 0,1 \text{ s}$ .  $\Delta M_{pen,b}$  betrifft den Feststoffanteil des Binders. Rechts im Abbildung das Verhältnis von verdampftem und eingesaugtem Lösungsmittel.

mit Hilfe einer monochromen Kamera aufgezeichnet und die so erzeugte Bildfolge ausgewertet. Tendenziell konnte die durch Gleichung 5.126 vorgegebene Abhängigkeit der Einsaugung von der Viskosität des Binders bestätigt werden. Bindertropfen ( $V_l \approx 0,4 \mu\text{l}$ ) mit dem Feststoffanteil  $w_b = 2$  Massen-% wiesen eine etwa fünffach schnellere Schrumpfung auf, als gleich große Tropfen mit  $w_b = 6$  Massen-%. Mit steigender Zähigkeit der Flüssigkeit nimmt die Trocknung

stärker Einfluss auf die Schrumpfung, die unmittelbar nach der Spreitung vor allem durch die Einsaugung bestimmt wird, siehe Abbildung 5.37. Ungeklärt bleibt hier die Bedeutung der Verfestigung des Binders, welche bereits im vorherigen Abschnitt 5.3.2 diskutiert wurde. Das Modell von Terrazas-Velarde (2010) unterscheidet sich durch die Berechnung der Porenanzahl  $N_{pore}$  unterhalb des Tropfens und durch die fehlende Berücksichtigung der Verkrustung des Binders (hier:  $\Delta Y_{mod}$ ) von der in dieser Arbeit vorgestellten Simulation. Statt der Oberflächenporosität wird die volumenbezogene Porosität mit  $\varepsilon_V = 0,75$  des Partikels in Gleichung 5.131 verwendet. Es gilt:  $\varepsilon_V > \varepsilon_A$ . Damit vergrößert sich  $N_{pore}$ , was die Einsaugung beschleunigt. Weiterhin wurde in Abschnitt 5.3.2 für die reine Trocknung bereits gezeigt, dass  $\Delta t_{dry,w} \ll \Delta t_{dry,b}$ . Terrazas-Velarde (2010) sagt also tendenziell kürzere Verweilzeiten  $\Delta t_{dry}$  des Tropfens bei Kopplung beider Effekte voraus. Trotzdem beobachtet sie niedrigere Trocknungsdauern im Experiment. Eine mögliche technische Fehlerquelle besteht in der fehlenden Einhausung des Versuchsstandes. Auch eventuelle Bypassströme aus der Umgebung beeinflussen so die Trocknungskinetik. Durch die recht großen Tropfen und deren ausgedehnte Benetzungsfläche muss die Krümmung der Partikel berücksichtigt werden. Das verkompliziert die optische Bestimmung der Tropfenhöhe  $h_{drop}$  als Maß der Schrumpfung, insbesondere zu fortgeschrittenen Trocknungszeiten mit  $h_{drop} \rightarrow 0$ . Weiterhin wurde das benetzte Partikel unter Umgebungsbedingungen getrocknet ( $\vartheta_g = 23^\circ C$ ,  $Y = 5 \text{ g/kg}$ ,  $v_g = 0,1 \text{ m/s}$ ). Die Fällung von Feststoff am äußeren Rand des Tropfens wurde vor allem bei scharfer schneller Trocknung beobachtet, was experimentell durch Terrazas-Velarde (2010) aber nicht überprüft wurde. Am Ende der Trocknung wurden Tropfengrößenverhältnisse  $h_{drop}/h_{drop,0} \approx 0$  selbst bei  $w_b = 6 \text{ Massen-\%}$  gemessen. Folglich befindet sich nahezu kein oder kaum gelöster Binderfeststoff an der Oberfläche des Partikels, die Einsaugung dominiert die Schrumpfung des Tropfens klar. Die Experimente geben daher kaum Aufschluss über die Kopplung von Trocknung und Einsaugung bei Prozessbedingungen der Wirbelschicht. Die vorliegende Arbeit nimmt eine Schrumpfung des gespreiteten Tropfens über den Locking Point hinaus an, wenn der Tropfen auch bereits als deaktiviert gilt und keine Binderbrücke mehr bei  $w_b \geq w_{b,crit}$  ausbilden kann. Die Anzahl der Poren unterhalb des Tropfens müsste demzufolge konstant bleiben. Da keine Informationen über die Struktur der sich dann ausbildenden Hohlräume im Tropfen vorliegen, wird weiterhin von einem schrumpfenden Vollkörper ausgegangen:  $N_{pore}(w_b \geq w_{b,crit}) \neq const.$

## 5.4 Bruch von Partikeln

Agglomerate sind innerhalb ihres Entstehungsprozesses den unterschiedlichsten Belastungen ausgesetzt. Nach Shamlou u. a. (1990) zählen dazu vor allem

- chemische Reaktionen an der Oberfläche der Partikel,
- thermischer Stress durch lokale Temperaturunterschiede innerhalb des Apparates oder durch prozessbedingte zyklische Erwärmung und Abkühlung der Partikel, sowie
- fluid-dynamische Beanspruchung durch mechanische Kontakte mit Wand und anderen Partikeln oder aber durch die Bewegung von Blasen oder Gasgeschwindigkeitsspitzen nahe des Anströmbodens oder der Düse.

Tan u. a. (2005) identifizieren vor allem die mechanische Belastung der Partikel durch Stöße als wichtigste Ursache für die Begrenzung des Wachstums durch Aggregation. Thermodynamische Einflüsse wirken auf die Trocknung der Bindertropfen und beeinflussen so auch indirekt das Bruchverhalten der Partikel. In dem hier diskutierten Fall sind alle verwendeten Substanzen chemisch inaktiv, sodass darin keine Ursache für den Bruch von Partikeln zu sehen sein kann. Die Kollision wurde bisher ausschließlich als notwendige Bedingung der Aggregation von Primärpartikeln oder bereits teil-aggregierten Partikeln diskutiert. Durch sie können sämtliche Bindungsarten zwischen zwei Einzelpartikeln wirken: Adhäsion, Formschluss oder

Flüssigkeitsbrücken (Rumpf u. Hermann, 1970). In der Wirbelschicht-Sprühagglomeration treten vor allem letztere auf. Sie werden durch Benetzung der Partikel mit einem viskosen Bindemittel erzeugt. Neben der nassen Kollision, bei der die Energie des Aufpralls der beiden beteiligten Partikel durch den Binderfilm dissipiert werden kann, sind aber noch zwei weitere Konsequenzen denkbar: Zum einen die Nichterfüllung des *Stokes*-Kriteriums nach Ungleichung 4.9. Dies wird z. B. durch

- eine sehr hohe kinetische Energie des Stoßes,
- eine zu niedrige Viskosität des Binders,
- eine geringe Flüssigkeitshöhe des Binders oder
- Inhomogenitäten auf der Partikeloberfläche

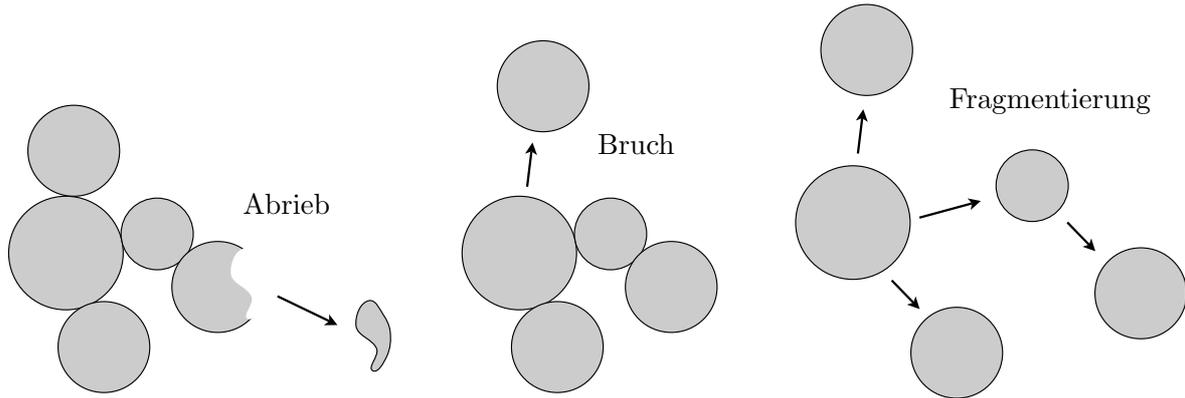
hervorgerufen. Eine zweite Möglichkeit besteht in der Kollision unbenetzter Partikel. Diese sind von vornherein nicht in der Lage, eine Binderbrücke auszubilden. Beide Varianten, sowohl erfolgreiche nasse als auch trockene Kollisionen, sind Teil des Mikroprozessschemas 5.1. Die große Mehrheit aller Kollisionen innerhalb des Prozesses sind trockene Kollisionen (geringe Benetzungsgrade der Partikel, Trocknung gespreiteter Tropfen, Austrag von freien Tropfen).

Die kinetische Energie der Kollision wird durch den Impuls der Aggregate transportiert. Entscheidend dafür sind Masse, sowie Richtung und Betrag der Geschwindigkeit der Partikel beim Aufprall. Diese Energie der Kollision muss – sofern nicht durch den Flüssigkeitsfilm – durch die innere Struktur der Partikel dissipiert werden. Ist deren Festigkeit nicht ausreichend, um Druck- und Stoßbeanspruchung im Prozess zu widerstehen, kommt es zum Bruch der Kollisionspartner. Dieses Szenario wirkt der beabsichtigten Vergrößerung der Partikel durch Aggregation im Prozess entgegen. Ein positiver Effekt ist die stetige Kompaktierung, Konsolidierung und Verrundung der Agglomerate. Die so ausgebildete Morphologie der Partikel ist dem Handling im Post-Prozess (Transport-, Schütt- und Abfüllvorgänge, Lagerung in Silos) gegenüber eher resistent. Die Kinetik des Partikelwachstums ergibt sich daher aus dem Gegenspiel von Agglomeration und Bruch. Tan u. a. (2004) vergleichen die Zeitskalen von Kollision ( $10^{-6}$  s) und Bruch ( $10^2$  s) und schließen daher auf eine sehr langsame Einstellung des Gleichgewichts zwischen beiden Mechanismen. Diese Ansicht wird durch experimentelle Ergebnisse mit Tracer-Partikeln gestützt.

Zur Beurteilung des Bruchverhaltens von Partikeln unterscheidet man die Bruchwahrscheinlichkeit und die Bruchfunktion (Antonyuk, 2006). Die Bruchwahrscheinlichkeit gibt Aufschluss über die Festigkeit des Partikels. Sie definiert, ob ein Partikel der gegebenen Beanspruchung Stand halten kann oder bricht. Daran schließt sich die Bruchfunktion an. Sie bestimmt je nach Bruchenergie und Beschaffenheit der brechenden Partikel deren Zerteilgrad (Tan u. a., 2004; Salman u. a., 2007). Man unterscheidet in diesem Zusammenhang zwischen

- Attrition bzw. Abrieb ( $M_{frag}/M_p \leq 1\%$ ),
- Bruch ( $1\% < M_{frag}/M_p \leq 50\%$ ) und
- Fragmentierung (vollständige Aufspaltung des Partikels in seine Konstituenten).

Diese Mechanismen werden schematisch in Abbildung 5.38 zusammengefasst, siehe auch Schubert (1979). Die Reihenfolge der zuvor genannten Bruchphänomene entspricht dem aufsteigenden Bedarf an dafür notwendiger Energie. Bruch tritt vor allem nach fortgeschrittener Prozesszeit auf, sodass im stationären Prozesszustand ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Zerstörung von Brücken erwartet werden kann. Dies wird durch die Massenzunahme und morphologische Änderung der Partikel im Prozess hervorgerufen. Eine zweite Eingriffsmöglichkeit besteht in den Prozessbedingungen. Die Gasgeschwindigkeit kontrolliert die (Kollisions-)Geschwindigkeit der Partikel, siehe Abschnitt 5.2.2. Bei intensiver Durchmischung durch hohe Fluidisation der Partikel treten mehr Bruchereignisse auf, als bei geringen Gasgeschwindigkeiten im Apparat.



**Abbildung 5.38:** Schematische Darstellung der Bruchmechanismen nach Terrazas-Velarde (2010). Der Abrieb von Kleinstfragmenten wird hier nicht betrachtet, Primärpartikel werden als formstabil angenommen.

#### 5.4.1 Modell

Zur Beschreibung des Bruchvorganges als Mikroprozess innerhalb der Wirbelschicht-Sprühagglomeration schlägt Terrazas-Velarde (2010) die Verwendung eines eher globalen Kriteriums vor. Nach einem Konzept von Tardos u. a. (1997) kann die Deformation ähnlich der Koaleszenz von Partikeln (Gleichung 4.3) mit einer dimensionslosen *Stokes-Zahl*

$$St_{def} = \frac{\rho_p r_p^2 \dot{\gamma}^2}{2\tau} \quad (5.149)$$

beschrieben werden.  $St_{def}$  setzt die Energie der Kollision und die zur plastischen Verformung der Partikel notwendige Energiemenge ins Verhältnis. Darin sind  $\dot{\gamma}$  die Scherrate der Beanspruchung und  $\tau$  die Fließfestigkeit des Materials. Durch Gleichsetzen mit der kritischen *Stokes-Zahl*  $St_{def}^*$  der Deformation kann eine kritische Agglomeratgröße  $d_{p,def}^*$  berechnet werden. Kollidieren Partikel an unbenetzten Oberflächen oder ist das Koaleszenz-Kriterium nach Ungleichung 4.9 nicht erfüllt, nimmt Terrazas-Velarde (2010) oberhalb von  $d_{p,def}^*$  den Bruch der Partikel an.  $d_{p,def}^*$  wird dazu mit dem mittleren Durchmesser  $\bar{d}_p = 2\bar{r}_p$  beider Kollisionspartner (Gleichung 4.6) verglichen. Große Partikel brechen also nur im Verbund. Bei Kollision mit kleinen Partikeln können auch Einzelagglomerate mit  $d_p > d_{p,def}^*$  dem Stoß ohne Bruch widerstehen. Dies entspricht physikalisch einer niedrigeren Kollisionsenergie, die dissipiert werden muss. Tritt ein Bruchereignis ein, bestimmt Terrazas-Velarde (2010) die Anzahl der Fragmente durch einen Zufallsalgorithmus. Es wird zusätzlich angenommen, dass

$$St_{def}^* = St_v^* \quad . \quad (5.150)$$

So lässt sich  $d_{p,def}^*$  ohne die explizite Vorgabe von  $\dot{\gamma}$  und  $\tau$  berechnen. Das Überschreiten der kritischen viskosen *Stokes-Zahl*  $St_v^*$  innerhalb einer Kollision bedeutet damit gleichzeitig das Erreichen des bruchdominierten Bereiches. Die Herleitung von  $St_{def}$  (Gleichung 5.149) berücksichtigt einzig die Haftkraft von Flüssigkeitsbrücken. Feststoffbrücken, die simultan im Prozess existieren, werden bei diesem Bruckriterium nicht mit einbezogen.

In der hier vorgestellten Arbeit wird ein detaillierterer Ansatz als in Terrazas-Velarde (2010) gewählt. Dazu wird zwischen der Haftkraft von Flüssig- und Feststoffbrücken unterschieden. Eine ähnliche Differenzierung schlagen auch Tan u. a. (2004) vor. In ihrem eindimensionalen Populationsbilanzmodell wird der Bruch von Flüssigkeitsbrücken als eine Reduktion der Kollisionseffizienz interpretiert. Diese ist unmittelbar durch Prozessbedingungen beeinflussbar (kinetische Konstante innerhalb der Populationsbilanzierung). Bruch bezeichnet bei Tan u. a. (2004)

ausschließlich die Zerstörung von Feststoffbrücken. Dafür wird eine eigene Rate innerhalb der Populationsbilanz definiert.

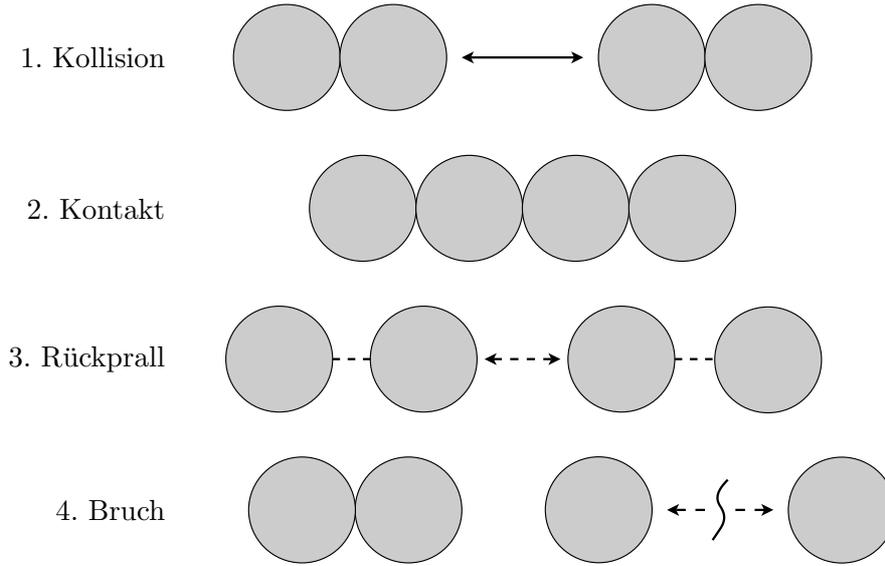
Unmittelbar nach der Ausbildung einer Binderbrücke befindet sich diese zunächst in flüssigem Zustand. Durch Trocknung verdampft das enthaltene Lösungsmittel nach den in Abschnitt 5.3.2 geschilderten Gesetzmäßigkeiten. Mit der Erhöhung der Viskosität verändert sich jedoch auch die Bindungsenergie der Brücke. Feststoffbrücken weisen für gewöhnlich eine höhere Bindungsstärke als Flüssigkeitsbrücken auf, sind aber spröde und weitaus weniger flexibel. Innerhalb eines komplexen Agglomerates existieren sowohl Flüssig- als auch Feststoffbrücken zeitlich parallel. Die Festigkeit des Agglomerates setzt sich daher additiv aus den Bindungsenergien der einzelnen Brücken zusammen, da das Partikel im Prozess permanent durch Stöße beansprucht wird. Formschlüssige Bindungen oder Sinterbrücken aus arteigenem Material werden innerhalb der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet. Neben dieser Einschränkung werden weitere Annahmen getroffen, die im Folgenden kurz benannt werden.

- Die Binderbrücke wird als kompakter Vollkörper ohne Einschlüsse betrachtet. Sonderfälle wie die Rekristallisierung des Feststoffes, filamentartige inhomogene Brückenmorphologien, sowie unterschiedliche Fällungs- und Kristallisationsgrade werden nicht berücksichtigt. Eine Übersicht darüber geben z. B. Bika u. a. (2005).
- Die Binderbrücken weisen eine gleichmäßige Festigkeit über deren Querschnitt auf. Dies gilt sowohl für Flüssig- als auch Feststoffbrücken. Die Bruchstelle wird innerhalb des Modells nicht orts aufgelöst betrachtet. Tardos u. a. (2007) diskutieren dagegen den Effekt lokaler Instabilitäten, insbesondere am Brückenhals sowie an der Phasengrenze zwischen Trägerpartikel und Bindermaterial.
- Primärpartikel sind formstabil und von Bruchereignissen ausgenommen. Abrieb des Feststoffes wird demnach innerhalb des Modells nicht betrachtet. „Bruch“ bezieht sich ausschließlich auf die Zerstörung von Binderbrücken.
- Kollisionen zwischen Partikeln sind Binäre Ereignisse. Sie werden als gerade zentrale Stöße aufgefasst, vergleiche auch Abschnitt 4.3.1. Es werden innerhalb der Partikelstruktur keine Momente übertragen. Primärpartikel in vergleichsweise großer Entfernung zum geometrischen Mittelpunkt (dendritische Anordnung) werden mit gleicher Intensität belastet wie Primärpartikel im unmittelbaren Zentrum des Agglomerates (kompakte Anordnung).
- Binderbrücken in den Agglomeraten werden beim Stoß ausschließlich auf Zug belastet. Scherung, Druck- und Torsionsbeanspruchung treten nicht auf. Abbildung 5.39 zeigt den schematischen Ablauf des Bruchvorganges anhand eines Kettenmodells. Nach dem zentralen Stoß schließt sich der Rückprall der Partikel an. Hierbei wird der Impuls der kollidierenden Partikel erhalten und teilweise durch deren innere Struktur aufgenommen.
- Anzahl und Beschaffenheit (Primärpartikel oder Primärpartikelkollektive) der Fragmente ergeben sich aus der Haftkraft der einzelnen Binderbrücken im Agglomerat und der zu dissipierenden Energie des Stoßes. Dazu liegen Informationen über sämtliche Koordinationen (Brückenbindungen zu unmittelbaren Nachbarn der Einzelpartikel) im Agglomerat vor.

Die kinetische Energie einer Kollision ergibt sich aus den Massen und den Geschwindigkeiten der Kollisionspartner, siehe Gleichung 5.42 in Abschnitt 5.2.2. Die Bewegungsenergie wird jedoch in den seltensten Fällen vollständig in Bruchenergie umgewandelt. Zumeist weisen die Partikel auch nach dem Stoß  $i$  eine Geschwindigkeit auf. Um diese Situation zu erfassen, wird die zu dissipierende Kollisionsenergie als geometrisches Mittel der kinetischen Energien der Partikel erfasst:

$$\Delta E_{break,i} = \frac{2 E_{kin,1,i} E_{kin,2,i}}{E_{kin,1,i} + E_{kin,2,i}} . \quad (5.151)$$

Die Summe der kinetischen Energien beider Partikel nach dem Stoß ergibt sich demnach aus der Differenz von  $E_{kin,coll}$  und  $\Delta E_{break,i}$ . Diese mechanisch induzierte Bewegung wird jedoch durch



**Abbildung 5.39:** Kettendarstellung der Partikel zur Veranschaulichung des Bruchmodells. Die Binderbrücken innerhalb der Kollisionspartner werden nur beim Rückprall und ausschließlich auf Zug beansprucht.

den unmittelbaren konvektiven Anteil des Fluidisationsgases überlagert. Die Partikel bewegen sich nach dem Stoß daher wieder mit  $v_p$  (Gleichung 5.41). Werden die Geschwindigkeiten  $v_{p,1}$  und  $v_{p,2}$  beider Partikel vor dem Stoß direkt übernommen, kommt dies einem Zusammenstoß der Massenschwerpunkte gleich. Es würde also

$$\mathbf{v}_{coll,1} = -n \cdot \mathbf{v}_{coll,2} \quad \text{mit} \quad n \in \mathbb{Q}^+ \quad (5.152)$$

gelten. Dabei ist die Kollisionsenergie maximal. Im realen Prozess ist jedoch bei nahezu parallelen Flugbahnen auch eine Berührung der Partikel möglich, bei der kaum Energie übertragen wird. Über die Richtung der Partikelgeschwindigkeiten liegen keine Informationen in der Simulation vor. Daher wird dieser Vorgang ebenfalls als stochastisch betrachtet. Der Betrag der effektiven Kollisionsgeschwindigkeit wird durch die Multiplikation der Partikelgeschwindigkeit mit einer gleichverteilten Zufallszahl  $r \in [0, 1]$  variiert:

$$v_{coll,eff} = v_p \cdot r \quad (5.153)$$

Dies soll den wechselnden Orientierungen der Geschwindigkeitsvektoren zueinander beim Stoß gerecht werden. Führt eine Kollision  $i$  zweier Partikel nicht zur Aggregation, wird  $\Delta E_{break}$  mit den Bindungsenergien  $W_{bridge,1,i,j}$  und  $W_{bridge,2,i,j}$  aller Binderbrücken  $j$  der beiden kollidierenden Agglomerate verglichen. Die Bindungsenergien aller Brücken werden der Größe nach geordnet. Beginnend mit der schwächsten Brücke wird das Kriterium

$$W_{bridge,j} < \Delta E_{break} \quad (5.154)$$

überprüft. Ist die Binderbrücke  $j$  schwächer als  $\Delta E_{break}$ , gilt sie als gebrochen. Die verbleibende noch zu dissipierende Energiemenge der betrachteten Kollision reduziert sich auf

$$\Delta E'_{break} = \Delta E_{break} - W_{bridge,j} \quad (5.155)$$

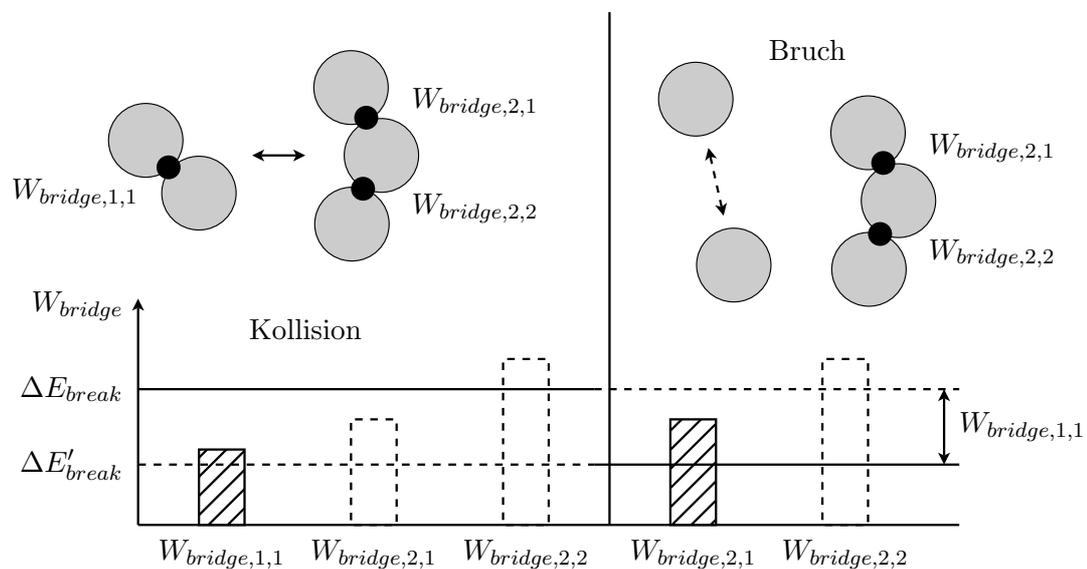
Nun folgend wird die zweitschwächste Brücke  $j + 1$  überprüft:

$$W_{bridge,j+1} < \Delta E'_{break} \quad (5.156)$$

Ist diese Ungleichung erfüllt, gilt auch  $j + 1$  als gebrochen. Wiederum reduziert sich die Bruchenergie um die Bindungsenergie der Brücke. Dieses Prozedere wird fortgesetzt bis  $\Delta E_{break}$  nicht mehr ausreichend groß ist, um noch eine weitere Brücke zu brechen oder aber sämtliche Brücken der beiden Agglomerate bereits zerstört sind (Fragmentierung):

$$\Delta E_{break} > \sum_{j=1}^{N_{bridge}} W_{bridge,j} \quad . \quad (5.157)$$

Bei der schrittweisen Abfrage entfällt die vorherige Zuordnung der Brücken zu den beiden Agglomeraten. Es gibt daher keine Präferenz für den Bruch des einen oder des anderen Partikels. Abbildung 5.40 zeigt die schrittweise Überprüfung der Brückenstärken zweier Kollisionspartner. Nachfolgend werden die Modelle zur Ermittlung der Bindungsenergien erläutert. Dabei wird zwischen Feststoff- und Flüssigkeitsbrücken unterschieden.



**Abbildung 5.40:** Nach der Ermittlung der Bindungsenergien aller Flüssig- und Feststoffbrücken der beiden Kollisionspartner erfolgt die Ordnung der Größe nach. Beginnend mit der schwächsten Brücke wird  $\Delta E_{break}$  dissipiert. Im gezeigten Beispiel bricht die Brücke mit  $W_{bridge,1,1}$ .

### Bindungsenergie von Feststoffbrücken

Zur Berechnung der Festigkeit der getrockneten Binderbrücken wird ein einfaches Modell verwendet, welches ausschließlich auf dem Volumen  $V_{bridge,s}$  der Brücke beruht:

$$W_{bridge,s} = \sigma_{ten} \cdot V_{bridge,s} \quad . \quad (5.158)$$

Bei unporösen Partikeln entspricht  $V_{bridge,s}$  dem Anfangsgehalt an Binderfeststoff im Tropfen. Muss bei porösen Partikeln während der Trocknung auch die Einsaugung von Flüssigkeit berücksichtigt werden, reduziert sich der gelöste Feststoff im flüssigen Tropfen stetig. Mit dem Volumen sinkt auch die Festigkeit der späteren Binderbrücke zwischen porösen Partikeln im Vergleich zu einem Stoffsystem bestehend aus kompakten Partikeln.  $\sigma_{ten}$  ist die stoffspezifische Zugfestigkeit der Agglomeratbrücke. Antonyuk u. a. (2011) vergleichen das Bruchverhalten von zylindrischen Agglomeraten und nadelförmigen Kristallen. Dazu wurde  $\sigma_{ten}$  der Materialpaarung  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\bar{d}_p = 1\text{ mm}$ ) und HPMC-Lösung ( $w_{b,0} = 6\%$ ) experimentell zu  $\sigma_{ten} = 4,4 \cdot 10^6\text{ N/m}^2$  ermittelt. Überprüft wurden hierzu manuell hergestellte Agglomerate mit wahlweise 2 oder 3

Primärpartikeln.  $\sigma_{ten}$  geht als konstanter Modellparameter in die MC-Simulation ein. Damit steigt die Festigkeit linear mit dem Brückenvolumen an.

$\sigma_{ten}$  und das spezifische Volumen  $V_{bridge,s}$  einer Feststoffbrücke ändern sich im Prozessverlauf nicht mehr. Nichtsdestotrotz wirken fortwährend Stöße auf die Brücke, was Einfluss auf deren Festigkeit nimmt. Dabei lassen sich zwei mögliche Effekte unterscheiden, die zeitlich aufeinander folgen. Die ersten Kollisionen unmittelbar nach der Verfestigung einer Binderbrücke führen zu einer Konsolidierung des Materials. Dies ist mit einem elastischen Fließen des Binderfeststoffes gleichzusetzen. An die Konsolidierung schließen sich bei steigender Anzahl an Kollisionen Ermüdungserscheinungen der Brücke an, die durch mikroskopische Änderungen der Morphologie erklärbar sind (Bika u. a., 2005; Tardos u. a., 2007). Antonyuk (2006) weist ein ähnliches Verhalten auch für kugelförmige Granulate nach. Das hier vorgestellte Model trägt dieser Belastung durch eine Reduktion von  $W_{bridge,s}$  mit steigender Anzahl an Kollisionen  $N_{coll,bridge}$  Rechnung. Wird eine Kollision ohne nachfolgendes Aggregationsereignis ausgeführt, wird jede Feststoffbrücke  $j$  in den beiden kollidierenden Partikelclustern entsprechend  $N_{coll,bridge,j}$  belastet und deren Haftenergie  $W_{bridge,s,j}$  reduziert:

$$\begin{aligned} W'_{bridge,s,j} &= W_{bridge,s,j} - 1,0 \cdot W_{red} & \text{wenn} & & N_{coll,bridge,j} \leq 100 & , \\ W'_{bridge,s,j} &= W_{bridge,s,j} - 0,5 \cdot W_{red} & \text{wenn} & & 100 < N_{coll,bridge,j} \leq 500 & , \\ W'_{bridge,s,j} &= W_{bridge,s,j} - 0,1 \cdot W_{red} & \text{wenn} & & N_{coll,bridge,j} > 500 & . \end{aligned}$$

Durch das unterschiedliche Alter weist jede Brücke  $j$  einen spezifischen Wert für  $N_{coll,bridge,j}$  auf und muss einzeln betrachtet werden. Die Vorfaktoren von  $W_{red}$  wurden mit Hilfe von Messergebnissen abgeschätzt (Tabelle 6.2). Sie verdeutlichen die Phasen der Konsolidierung, sowie einen Übergang bis hin zur Ermüdung der Brücke. Die Energiedifferenz der Feststoffbindung vor ( $W_{bridge,s}$ ) und nach dem Stoß ( $W'_{bridge,s}$ ) ergibt sich aus

$$W_{red} = \frac{\Delta E_{break}}{\sum N_{bridge,s}} \cdot e^2 \quad . \quad (5.159)$$

Die zu dissipierende Energie wird zunächst zu gleichen Anteilen auf alle vorhandenen Feststoffbrücken der beiden Kollisionspartner verteilt. Durch Restitution  $1 - e^2$  wird ein Beitrag der Kollisionsenergie bereits durch das Trägermaterial aufgenommen, siehe Gleichung 4.8. Die Reduktion von  $W_{bridge,s}$  wird nur ausgeführt, wenn kein reguläres Bruchereignis bei dem betrachteten Stoß stattfindet. Verfügt einer der beiden Kollisionspartner über Flüssigbrücken, wird davon ausgegangen, dass  $W_{red}$  durch deren Viskosität abgebaut werden kann. Sie sind elastisch verformbar und damit „erinnerungslos“. In diesem Fall wird  $W_{bridge,s}$  nicht reduziert.

### Bindungsenergie von Flüssigkeitsbrücken

Die Berechnung der Bindungsenergie von Binderbrücken mit Flüssigkeitsanteil ist aufwändiger als die Berechnung von Feststoffbrücken. Flüssigbrücken sind Trocknungs- und Einsaugungsvorgängen unterworfen, sodass sich deren Haftkraft dynamisch verändert. Unter Annahme zweier gleich großer Primärpartikel mit dem Radius  $r_{pp}$ , die im Abstand  $d_{sep}$  zueinander über eine Flüssigbrücke verbunden sind, identifizieren Simons u. a. (1994) die wesentlichen Beiträge zur Bestimmung der Haftkraft bei statischer Belastung. Die Vereinfachung der Brückengeometrie als Kreisring ist in Abbildung 5.41 illustriert. Darin sind  $R_1$  und  $R_2$  die Hauptkrümmungsradien der Flüssigkeit (Lian u. a., 1993):

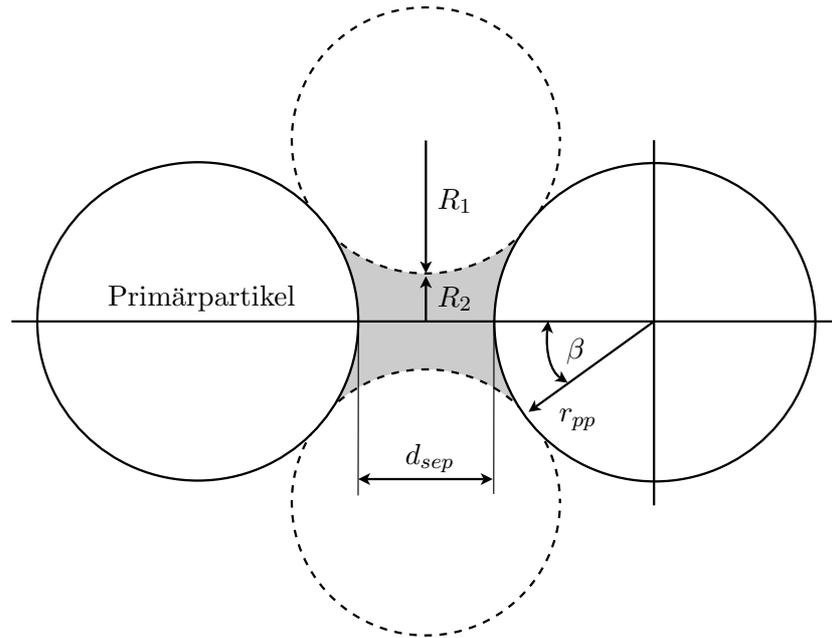
$$R_1 = \frac{\frac{1}{2} d_{sep} + r_{pp} (1 - \cos \beta)}{\cos(\beta + \vartheta)} \quad , \quad (5.160)$$

$$R_2 = r_{pp} \sin \beta - R_1 [1 - \sin(\beta + \vartheta)] \quad . \quad (5.161)$$

$\beta$  ist der halbe Füllwinkel der Brücke in Bezug auf die Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und Partikel. Er kann bei Vernachlässigung der gekrümmten Partikeloberfläche aus dem Radius  $a_{bridge}$  der Grundfläche der Brücke und dem Primärpartikelradius  $r_{pp}$  berechnet werden:

$$\beta = \tan^{-1} \left( \frac{a_{bridge}}{r_{pp}} \right) . \quad (5.162)$$

Abbildung 5.42 zeigt die Abnahme des Radius  $R_2$ , der den Brückenhals – also die engste Stelle des toroidalen Querschnitts – symbolisiert, mit wachsender Distanz  $d_{sep}$  zwischen den Partikeln ( $r_{pp} = 40 \mu m$ ,  $d_{drop} = 40 \mu m$ ,  $\vartheta = 40^\circ$ ).  $R_2$  verändert sich dabei nur minimal von  $27 \mu m$  auf etwa  $25,8 \mu m$ . Die gleichzeitige Elongation der Brücke in Längsrichtung ist wesentlich größer.



**Abbildung 5.41:** Toroidale Approximation der Geometrie einer Flüssigbrücke zwischen zwei gleich großen Primärpartikeln nach Simons u. a. (1994).

Zur Ableitung der Haftkraft von Binderbrücken wird der Kontaktwinkel  $\vartheta = 0^\circ$  gesetzt (ideale Benetzung). Die Kontaktwinkel der gespreiteten Tropfen, die zur Berechnung der Tropfendimension bei Trocknung und Einsaugung angesetzt werden, sind Tabelle 6.4 zu entnehmen. Im realen Fall für die in dieser Arbeit untersuchten Materialpaarungen flüssig-fest liegen die Kontaktwinkel deutlich höher:  $\vartheta > 0^\circ$  (partielle Benetzung). Unter der Annahme idealer Benetzung ergibt sich die Haftkraft einer Binderbrücke aus der Oberflächenspannung der Flüssigkeit am Brückenhals,

$$F_\sigma = 2 \pi \sigma_l R_2 , \quad (5.163)$$

sowie aus der Kapillarkraft als Folge des hydrostatischen Druckes  $p_k$  nach *Young-Laplace*,

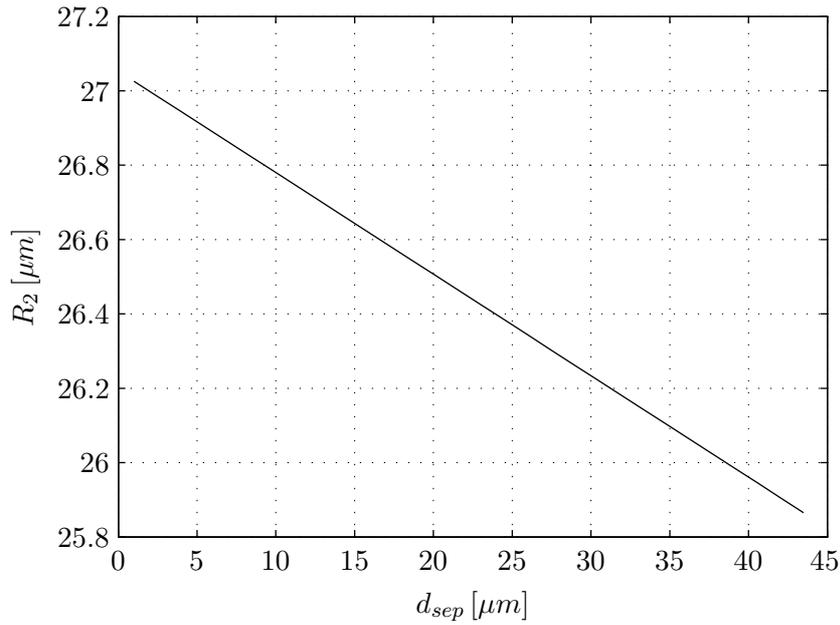
$$F_p = \pi p_k R_2^2 \quad (5.164)$$

mit

$$p_k = \sigma_l \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) . \quad (5.165)$$

Bei kleinen Flüssigkeitsvolumina auf Partikeln mit  $d_p < 1 mm$  kann ein weiterer, durch die Schwerkraft hervorgerufener Anteil an der Gesamthaftkraft vernachlässigt werden (Schubert, 1979). Dies ist hier der Fall. Die Haftkraft folgt aus der Summation der relevanten Anteile:

$$F_{cap} = F_\sigma + F_p . \quad (5.166)$$



**Abbildung 5.42:** Entwicklung des minimalen Brückenradius als Funktion der Bruchdistanz. Parameter aus Tabelle 5.2.

$F_\sigma$  und  $F_p$  werden – wie oben dargestellt – am Brückenhals evaluiert. Diese Methode geht auf die Arbeit von Hotta u. a. (1974) zurück. Adams u. Perchard (1985) schlagen dagegen die Berechnung der Teilkräfte an der Grenzfläche zwischen Partikel und Brücke vor. Damit gilt

$$F_\sigma = 2 \pi \sigma_l r_{pp} \sin \beta \sin (\beta + \vartheta) \quad (5.167)$$

und

$$F_p = \pi p_k r_{pp}^2 \sin^2 \beta \quad . \quad (5.168)$$

In der vorliegenden Arbeit wird diese Beschreibung verwendet, da die Berechnung der Kräfte am Brückenhals die vollständige Ausbildung der Brücke voraussetzt. Betrachtet man stattdessen die Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und Feststoff, liefert die Berechnung auch für  $d_{sep} \rightarrow 0$  sinnvolle Ergebnisse. Für  $d_{sep} > 0$  werden mit beiden Methoden vergleichbare Werte erzielt. Bei ausschließlicher Berücksichtigung einer quasi-statischen Belastung der Binderbrücke, die durch die Kapillarkräfte  $F_\sigma$  und  $F_p$  Ausdruck findet, beobachteten Simons u. Fairbrother (2000) eine signifikante Abweichung der vorhandenen experimentellen Daten von den berechneten Werten. Sie schlussfolgern, dass für den Fall steigender Sättigungen die Viskosität des Binders berücksichtigt werden muss. Die Bindungsenergie wird dadurch um Größenordnungen angehoben (Ennis u. a., 1990, 1991). Die viskose Kraft

$$F_{vis} = \frac{3}{2} \pi \eta_l r_{pp}^2 \frac{1}{d_{sep}} \frac{dd_{sep}}{dt} \quad (5.169)$$

bestimmt den dynamischen Anteil der Haftkraft durch die innere Scherspannung der Binderflüssigkeit (Pitois u. a., 2000). Der Gradient  $dd_{sep}/dt$  wird hier mit der Kollisionsgeschwindigkeit  $v_{coll}$  (Gleichung 5.153) der Partikel gleichgesetzt. Die Bruchdistanz  $d_{sep}$  bis zur Separation der verbundenen Primärpartikel wird durch  $F_{vis}$  signifikant erhöht. Um einen Vergleich mit der zu dissipierenden Kollisionsenergie durchführen zu können, muss die gesamte Haftkraft der Flüssigbrücke in eine Bindungsenergie überführt werden. Diese ergibt sich als Fläche unter der

Kraft-Verschiebung-Kurve. Sie kann durch Integration der Haftkraft zwischen  $d_{sep} \approx 0$  (Partikelkontakt) und  $d_{sep} = d_{sep,max}$  (Riss der Brücke) ermittelt werden:

$$W_{bridge,l} = \int_{d_{sep,min}}^{d_{sep,max}} (F_{\sigma} + F_p + F_{vis}) dd_{sep} \quad . \quad (5.170)$$

Die Bruchdistanz  $d_{sep,max}$  kann nach Lian u. a. (1993) mit

$$d_{sep,max} = \left(1 + \frac{1}{2} \vartheta\right) \sqrt[3]{V_{bridge}} \quad (5.171)$$

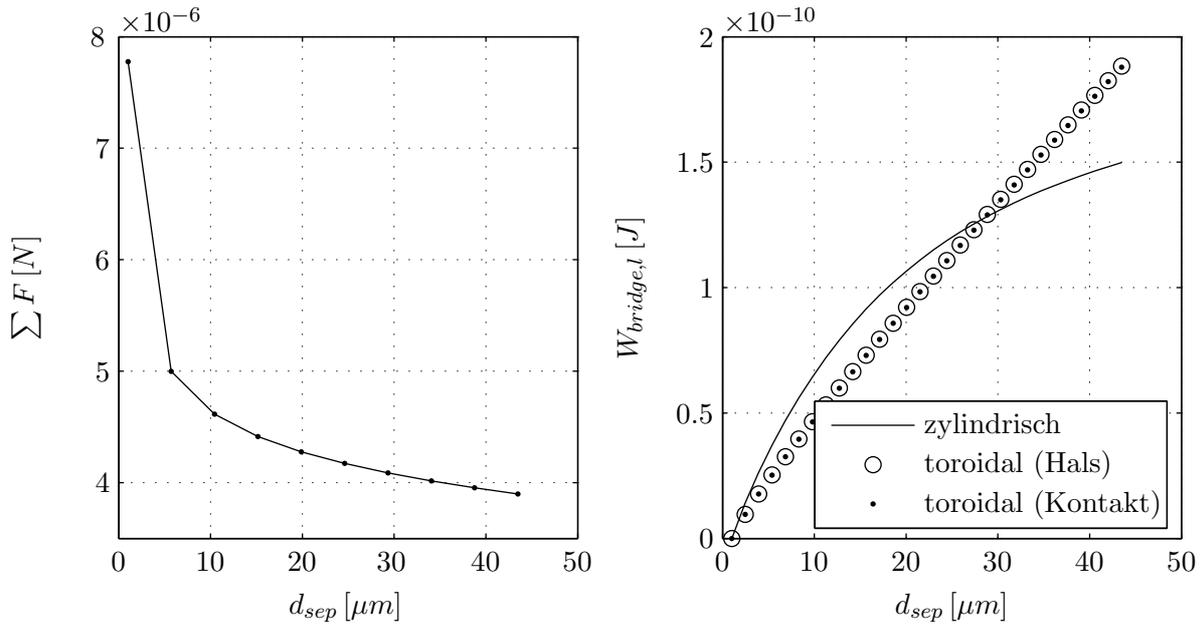
beschrieben werden. Die untere Integrationsgrenze  $d_{sep,min}$  entspricht der Höhe von Rauigkeiten auf der Oberfläche der Partikel, siehe Pitois u. a. (2001). Für Verschiebungen  $d_{sep} = 0$  lässt sich die viskose Kraft nicht bestimmen. In dieser Arbeit wird  $d_{sep,min} = 1 \mu m$  gesetzt. Der Wert ist damit der Höhe  $h_a$  äquivalent, die in der kritischen *Stokes*-Zahl nach Gleichung 4.7 zur Charakterisierung der Oberflächenverwerfungen verwendet wird, siehe Abbildung 5.10. Zur Vereinfachung wird bei der Untersuchung des Bruchverhaltens bezüglich  $d_{sep,min}$  nicht wie in Tabelle 6.4 nach der Art des Feststoffes unterschieden, sondern von Glasparkeln ausgegangen. Die stochastische Variation der Höhe dieser Unebenheiten, wie in Teilkapitel 5.2 beschrieben und für die Evaluation des *Stokes*-Kriteriums bei einer Kollision zweier Partikel angewendet, wird ebenfalls vernachlässigt.

Die numerische Integration von Gleichung 5.170 wird hier durch die Routine *quad* der Software MATLAB (The MathWorks, Inc.) vorgenommen. Diese basiert auf einer Quadratur nach *Simpson* mit adaptiver Schrittweitenregelung. Wird das Volumen der Brücke während der Rechnung konstant gehalten, ändert sich der Füllwinkel  $\beta$  (Gleichung 5.162). Trotzdem wird dieser konstant gehalten, was eine starke Vereinfachung darstellt und die Berechnung erleichtert. Pitois u. a. (2001) diskutieren die Ableitung einiger analytischer Lösungen für die Variation von  $\beta$ . In Abbildung 5.43 wird die sich nach Adams u. Perchard (1985) ergebende Haftkraft als Summe der drei Anteile  $F_p$ ,  $F_{\sigma}$  und  $F_{vis}$  ( $v_{coll} = 0,0069 m/s$ ) in Abhängigkeit von der Bruchdistanz  $d_{sep}$  dargestellt (sonstige Parameter aus Tabelle 5.2). Die Integration der Kraft über dem Verschiebeweg wird für die diskutierten Methoden nach Hotta u. a. (1974) (Evaluation der quasi-statischen Haftkraftanteile an  $R_2$ ) und Adams u. Perchard (1985) (Evaluation der quasi-statischen Haftkraftanteile an  $a_{bridge}$ ) gezeigt. Beide liefern für den dargestellten Fall keine Unterschiede. Eine dritte, stark vereinfachte Möglichkeit ist die Approximation der Brückengeometrie als flaches zylindrisches Profil, siehe Pitois u. a. (2000). Dadurch ergeben sich jedoch erhebliche Abweichungen zur Bruchenergie bei toroidalen Brückengeometrien. Besonders bei niedrigen Verschiebungen  $d_{sep}$  wird  $W_{bridge,l}$  überschätzt.

Eine weitere Besonderheit bei der Betrachtung von Flüssigkeitsbrücken ist deren Verfestigung mit fortschreitender Trocknung. Daraus ergibt sich eine Mischform der Bindungsenergie aus Anteilen einer Feststoffbrücke ( $W_{bridge,s}$ ) und einer reinen Flüssigkeitsbrücke ( $W_{bridge,l}$ ). Zunächst werden beide Anteile berechnet wie oben beschrieben. Das bereits tatsächlich ausgefallte Feststoffvolumen  $V_{bridge,s}^*$  der Flüssigkeitsbrücke in Gleichung 5.158 ist nicht bekannt. Es wird daher der einfache lineare Zusammenhang

$$V_{bridge,s}^* = w_b \cdot V_b \quad (5.172)$$

gewählt (Abbildung 5.44).  $V_b$  ist darin das zum Betrachtungszeitpunkt in der Brücke enthaltene Feststoffvolumen. Bei der Aggregation von unporösen Partikeln bleibt die Masse bzw. das Volumen an Feststoff in der Brücke konstant, lediglich die Lösungsmittelmenge sinkt durch Trocknung. Dadurch vergrößert sich kontinuierlich der Bindermassenanteil in Lösung ( $w_b$ ). Treten sowohl Trocknung als auch Einsaugung auf, nimmt  $V_b$  ab (durch Einsaugung) und  $w_b$  zu (durch Trocknung). Das nach Gleichung 5.172 bereits als Feststoff vorliegende Volumen  $V_{bridge,s}^*$



**Abbildung 5.43:** Haftkraft als Funktion der Bruchdistanz nach Adams u. Perchard (1985) (toroidale Form, Berechnung an Kontaktfläche). Rechts: Bruchenergien bei unterschiedlichen Annahmen zur Brückengeometrie. Parameter aus Tabelle 5.2 mit  $v_{coll} = \bar{v}_p = 0,0069 m/s$ .

einer Brücke soll hier dem aktuellen Massenanteil des insgesamt vorhandenen Feststoffes an der Lösung entsprechen. Zur Vereinfachung wird der kritische Bindermassenanteil  $w_{b,crit}$  als Startpunkt der Verkrustung in Gleichung 5.172 nicht berücksichtigt, vergleiche z. B. Abschnitt 5.3.1. Das bedeutet: Bereits bei  $w_b < w_{b,crit}$  werden in Abhängigkeit von dem Massenanteil des Binders beide Anteile – flüssig und fest – an der Haftkraft der Flüssigbrücke entsprechend der Funktion

$$W_{bridge,l}^* = f(w_b) \cdot W_{bridge,l} + [1 - f(w_b)] \cdot W_{bridge,s}^* \quad (5.173)$$

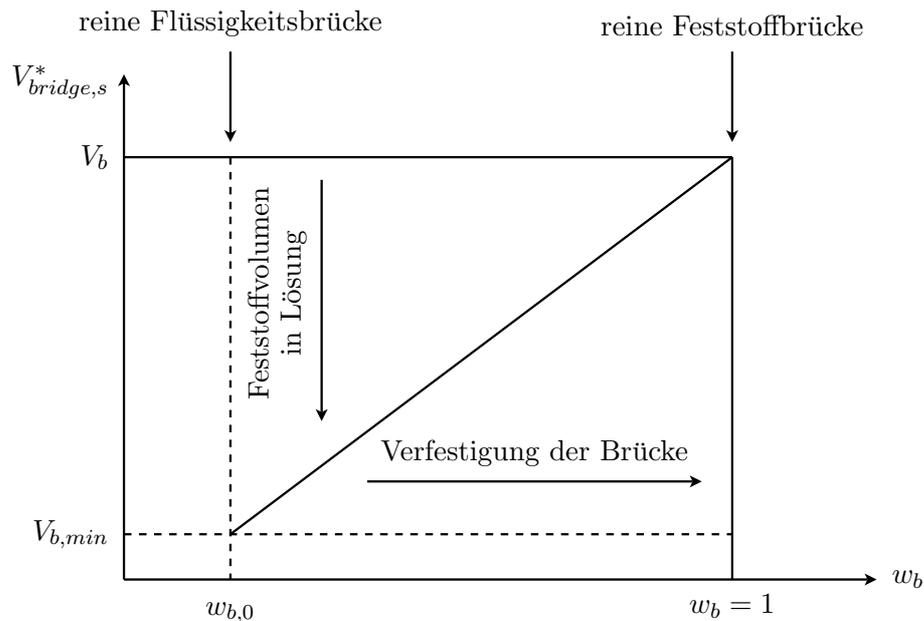
berücksichtigt. Es wird also bei niedrigen Bindermassenanteilen von einem Haftkraftanteil des Feststoffes ausgegangen, der sich physisch jedoch noch in Lösung befindet. Die hyperbolische Wichtungsfunktion in Gleichung 5.173 ist definiert als

$$f(w_b) = A \cdot [1 - \tanh\{B \cdot \pi \cdot (w_b - w_{b,crit})\}] \quad (5.174)$$

mit den Koeffizienten

$$\begin{aligned} A &= 0,5 \quad \text{und} \\ B &= 20 \quad . \end{aligned}$$

Die Anwendung dieses Funktionstyps geht auf die Arbeit von Handscomb (2008) zurück. Darin wird der Diffusionskoeffizient eines Feststoffes in Wasser betrachtet. Dieser weist in einem bestimmten Konzentrationsbereich Gelbildung auf, sodass ein rapider Abfall der Beweglichkeit der Feststoffmoleküle in der Flüssigkeit zu verzeichnen ist. Durch die hyperbolische Wichtung erreicht Handscomb (2008) einen mathematisch differenzierbaren Übergang zwischen den hohen und niedrigen Wertebereichen des Diffusionskoeffizienten. Die gleiche Wichtungsmethode wird hier verwendet, um die Diskontinuität zwischen reiner Feststoff- und Flüssigkeitsbrücke zu überwinden. Die Anwendung ist nicht physikalisch motiviert, sondern hat rein mathematische Gründe. Die Parameter  $A$  (Lage des Wendepunktes der Anpassungsfunktion) und  $B$  (Anstieg der Anpassungsfunktion) wurden von Handscomb (2008) übernommen.

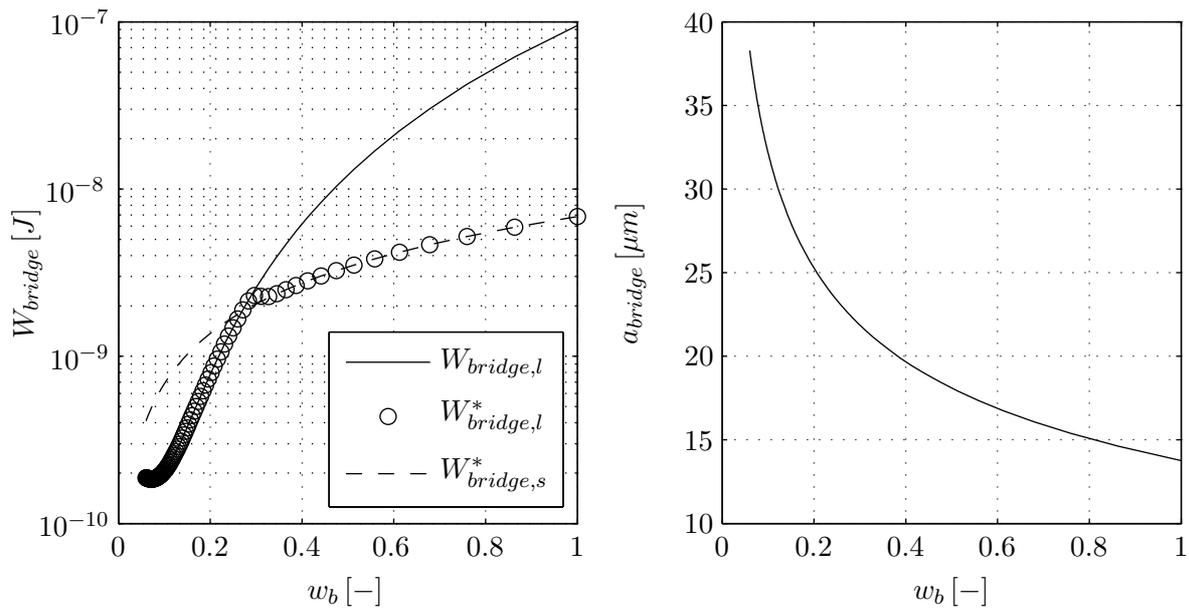


**Abbildung 5.44:** Ermittlung des bereits verfestigten Binderanteils einer trocknenden Flüssigkeitsbrücke. Es wird vereinfachend angenommen, dass im gleichen Maße wie der Feststoffanteil in Lösung auch das ausgefällte Volumen des Binders zunimmt.

Abbildung 5.45 zeigt den Verlauf der Bindungsenergie einer Flüssigkeitsbrücke als Funktion des Feststoffanteils  $w_b$ . Als Umschlagpunkt wird der kritische Wert  $w_{b,crit}$  verwendet. Liegt der Feststoffanteil  $w_b$  in der Binderflüssigkeit unterhalb von  $w_{b,crit}$ , wird die Haftkraft der Brücke durch den flüssigen Anteil dominiert. Dieser liegt in Bereichen geringer Viskosität unterhalb der Bindungsenergie einer Feststoffbrücke, steigt jedoch mit wachsender Viskosität an. Im Bereich des Umschlags übersteigt  $W_{bridge,l}$  den Wert von  $W_{bridge,s}^*$ . Von da an bestimmt maßgeblich der ausgefällte Feststoffanteil die Bindungsenergie. So kann deren Entwicklung unter Einfluss der Trocknung nachempfunden werden. Der Haftkraftanteil der viskosen Kraft  $F_{vis}$  wird maßgeblich durch die zeitliche Verschiebung  $dd_{sep}/dt = v_{coll}$  bestimmt. Im Beispiel der Abbildung 5.45 wird – wie auch in der Darstellung nach Abbildung 5.43 – der konstante Wert  $v_{coll} = \bar{v}_p = 0,0069 \text{ m/s}$  nach Gleichung 5.40 verwendet.

### 5.4.2 Experiment

Die Festigkeit von Feststoffbrücken wird über das einfache Modell nach Gleichung 5.158 beschrieben. Die darin enthaltene Zugfestigkeit  $\sigma_{ten}$  wurde von Antonyuk u. a. (2011) mit Hilfe eines Granulatfestigkeitsprüfsystems an künstlich hergestellten Agglomeraten mit 2 oder 3 Primärpartikeln ermittelt. Flüssigbrücken dagegen können nur unter Einfluss von Trocknung und Einsaugung (poröse Trägerpartikel) vermessen werden. Dies erschwert die Nachbildung der tatsächlichen Bedingungen in einer Wirbelschicht mit wechselnden mechanischen Belastungen unter thermodynamischen Einflüssen. Simons (2007) gibt einen umfassenden Überblick über Messverfahren zur Bestimmung der Festigkeit von Flüssigkeitsbrücken zwischen Einzelpartikeln, jedoch losgelöst von einem bestimmten Prozessaufbau (z. B. Wirbelschicht, Mischer, Trommel). Um auch die genannten Einflüsse in Wirbelschichtprozessen zu berücksichtigen, versuchen Biggs u. a. (2002) anhand der mittleren Partikelgröße die Relevanz von Bruch für den Gesamtprozess der Schmelzagglomeration zu überprüfen. Dazu wurde zunächst unter Verwendung eines festen Parametersatzes die Schmelze eingedüst und stetiges Wachstum der Partikel durch Aggregation beobachtet. Unter Konstanz sämtlicher anderer Prozessparameter wurde dann die Eindüstung abgeschaltet. Beobachtet werden konnte dabei eine Verringerung der zuvor erreichten Partikel-



**Abbildung 5.45:** Entwicklung der Bindungsenergie (links) und der Ausdehnung (rechts) einer Flüssigkeitsbrücke bei Verfestigung des gelösten Binderanteils.  $W_{bridge}$  ergibt sich als Übergang zwischen einer reinen Flüssigbrücke hin zu einer Binderbrücke mit wachsendem Feststoffanteil  $w_b$ . Parameter aus Tabelle 5.2 mit  $v_{coll} = \bar{v}_p = 0,0069 \text{ m/s}$ .

größe, die zwangsläufig auf Bruch schließen lässt. Hampel (2010) greift diese Idee der experimentellen Methodik auf. Um einen eventuellen Einfluss der Trocknung zu unterdrücken, wird die Eindüsung nicht vollständig deaktiviert, sondern lediglich der Feststoffanteil im Lösungsmittel zu  $w_b = 0$ . Das Feuchteniveau in der Schicht bleibt durch konstante Eindüsung einer identischen Wassermenge pro Zeit erhalten. Nach  $\Delta t_{process} \approx 700 \text{ s}$  wechselt Hampel (2010) auf gelösten Feststoff ( $w_b = 6\%$ ) zurück und beobachtet ein abermaliges Wachstum der Partikel. Es werden sowohl poröse ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) als auch kompakte Primärpartikel (Glas) untersucht. Deren Stoffeigenschaften sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Als Binder fungierte jeweils eine wässrige HPMC-Lösung. Tabelle 5.9 gibt eine Übersicht über die Prozessparameter beider Versuche. Es wird ein hoher Gasdurchsatz von  $\dot{M}_g = 30 \text{ kg/h}$  angesetzt, um die darüber vermittelte mechanische Belastung der Partikel zu erhöhen und so die Signifikanz von Bruch zu unterstreichen.

**Tabelle 5.9:** Übersicht der Wirbelschichtversuche von Hampel (2010) zur Validierung des Bruchmodells als Mikroprozess innerhalb der MC-Simulation.

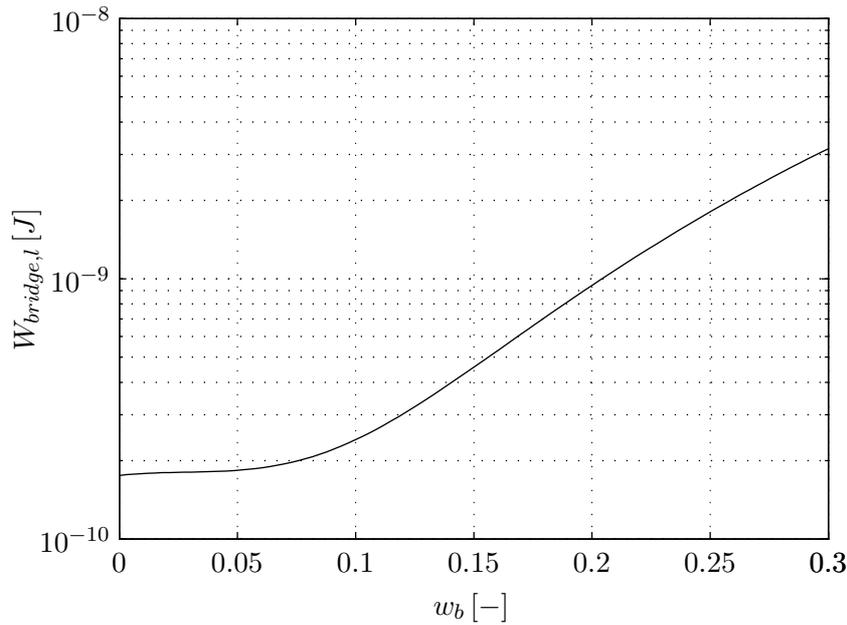
Material	Bezeichnung	$M_{bed}$ [g]	$\vartheta_{g,in}$ [°C]	$\dot{M}_g$ [kg/h]	$\dot{V}_l$ [ml/h]	$w_b$ [Massen-%]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	090113B	500	70	30	200	0,06
Glas	090114B	850	70	30	200	0,06

Die Abbildung 5.47 zeigt einen Vergleich des Versuches 090113B mit den dazugehörigen Simulationsergebnissen. In der ersten Eindüungsphase ( $t_{process} < 840 \text{ s}$ ) gibt die Simulation ein etwas langsames Partikelwachstum vor, als tatsächlich im Experiment beobachtet werden konnte. Anhand des linken Teils der Abbildung, der sich auf die relative Partikelabnahme im Real-system bezieht, wird dies deutlich. Die Grenzkurve veranschaulicht die physikalisch maximal mögliche Aggregationsgeschwindigkeit nach Gleichung 5.16. Danach wird jeder dem System zu-

geführte Bindertropfen zum Aufbau einer Brücke genutzt. Rechts wird die Anzahl der zu einem Zeitpunkt  $t$  insgesamt vorhandenen Binderbrücken dargestellt. Im Vergleich dazu werden auch die Bruchereignisse  $N_{break,wet}$  (vor Verfestigung) und  $N_{break,dry}$  (nach Verfestigung) aufgeführt. Diese geben jedoch nicht die Anzahl der gebrochenen Brücken bzw. die Anzahl der beim Bruch entstandenen Fragmente wieder. Dieser Teil der Abbildung bezieht sich auf die Absolutwerte des Simulationsvolumens mit  $N_{pp,MC}(t=0) = 100$ . Während der ersten 500 s dominiert die Aggregation der Partikel den Prozess deutlich. Daher können die in Experiment und Simulation voneinander abweichenden Partikelanzahlen zunächst einer ungenauen Beschreibung der Kollisionsfrequenz  $k_{coll,p}$  zugeschrieben werden. Mit steigender Prozesszeit nimmt die Relevanz des Mikroprozesses Bruch zu. Im gezeigten Beispiel werden die Binderbrücken vor allem im noch flüssigen Zustand, also vor deren Verfestigung, gebrochen. Während der Eindüsung von reinem Wasser ( $840 s \leq t_{process} \leq 1560 s$ ) verringert sich  $N_{bridge}$  deutlich, die Partikelanzahl im Real-system steigt wieder an. Nur zu Beginn dieser zweiten Eindüsungphase sind noch Binderreste vorhanden und verschwinden durch Trocknung zunehmend.

Während der Eindüsung von reinem Wasser ( $w_b = 0$ ) müssen zwei Umstände beachtet werden. Zum einen tritt während der Trocknung von Wasser aufgrund des fehlenden Feststoffgehaltes keine Verkapselung der Tropfen mehr auf. Das bedeutet, der im Stofftransport nach Gleichung 5.84 berücksichtigte Diffusionswiderstand entfällt. Die Trocknung ist ausschließlich konvektionslimitiert. Die Trocknungszeit eines gespreiteten Tropfens verringert sich dadurch dramatisch, vergleiche auch Abschnitt 5.3.2. Ausgehend von dem Parametersatz des Versuches 090114B (Abbildung 5.48) benötigt die vollständige Trocknung der Bindertropfen ( $w_b = 6\%$ ) auf den Glaspartikeln im Mittel  $\Delta \bar{t}_{dry} = 19,2 s$ . Die Trocknung reiner Wassertropfen nimmt dagegen nur noch  $\Delta \bar{t}_{dry} = 1,4 s$  in Anspruch. Damit sinkt zunächst die Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision, da die Oberfläche der Partikel sehr schnell abtrocknet. Ein zweiter bestimmender Faktor ist die Bindungsstärke der entstehenden Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln. Die Bindungsstärke von reinem Wasser ist sehr gering und nimmt erst mit wachsendem Feststoffgehalt stark zu. Abbildung 5.46 greift die Darstellung in Abbildung 5.45 auf und erweitert die Bindungsenergie  $W_{bridge,l}$  der reinen Flüssigkeitsbrücke zu geringeren Feststoffanteilen bis hin zu reinem Wasser. Durch die Zunahme des Feststoffanteils bei der Trocknung steigt die Bindungsstärke trotz Volumenreduktion der Binderbrücken an. Bei Flüssigkeitsbrücken mit  $w_b = 0$  vermindert die Trocknung ausschließlich deren Volumen, eine Viskositätsänderung findet nicht statt (Gleichung 5.170). Die ohnehin geringe Bindungsenergie nimmt durch die Verkleinerung der Brücke weiter ab. Die Entstehung einer Feststoffbrücke ist durch das Fehlen des Binders nicht möglich. Wasserbrücken sind – wie hier dargestellt – im Fall unlöslicher Trägerpartikel nur temporäre Brücken. Ist in der Simulation ein Wassertropfen bei einer nassen Kollision involviert, wird daher das Stokes-Kriterium grundsätzlich als nicht erfüllt betrachtet. Während der Eindüsung von reinem Wasser zwischen  $840 s \leq t_{process} \leq 1560 s$  werden daher keine neuen Flüssigkeitsbrücken mehr gebildet. Folglich bleibt auch die Anzahl  $N_{break,wet}$  konstant.  $N_{break,dry}$  steigt schwach an und sorgt für das Anwachsen der Partikelanzahl innerhalb der Simulation. Da vor allem große Partikel gebrochen werden und diese pro Bruchereignis in eine Vielzahl an Fragmenten zerfallen, nimmt  $N_{bridge}$  drastisch ab.

Im dritten Abschnitt ( $t_{process} > 1560 s$ ) sinkt die Partikelanzahl bei wiederholter Eindüsung von gelöstem Binderfeststoff in das System erneut ab. Mit steigender Partikelgröße treten mehr Bruchereignisse auf: Durch die gestiegene Masse der Partikel müssen höhere Kollisionsenergien dissipiert werden. Das Gleichgewicht zwischen Bildung und Zerstörung von Binderbrücken im zweiten und dritten Abschnitt des Experimentes wird qualitativ gut durch die Simulation wiedergegeben. Die Übergänge zwischen den Bereichen der Eindüsung von Binderlösung und reinem Wasser werden hier scharf gezeichnet. Aufgrund der Schlauchlänge von  $l_{tube} = 1,5 m$  ( $d_{tube} = 4 mm$ ) muss jedoch auch dessen Totvolumen berücksichtigt werden. Dadurch ergibt sich bei dem betrachteten Durchsatz eine zeitliche Verschiebung des Medienwechsels an der Pumpe von  $\Delta t \approx 339 s$ . Diese wurde bei der Durchführung berücksichtigt. Trotzdem lässt sich

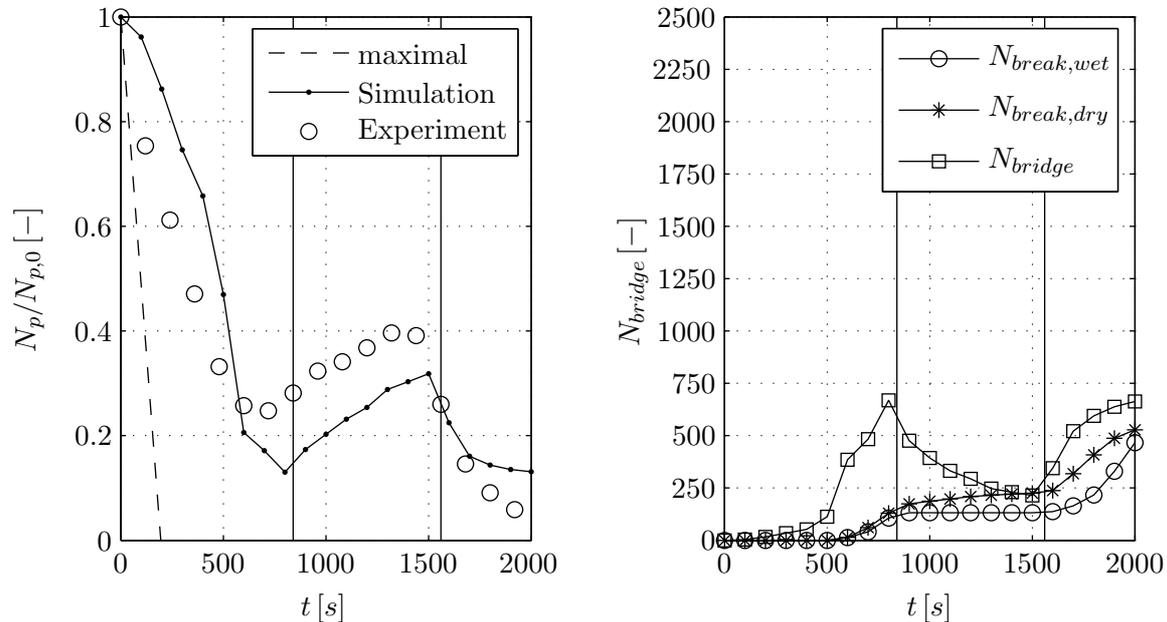


**Abbildung 5.46:** Bindungsenergie einer Flüssigkeitsbrücke zwischen  $w_b = 0$  (Wasser) und  $w_{b,crit}$  (Löslichkeitsgrenze). Die Trocknung bzw. die dadurch verursachte Schrumpfung der Brücke wird hier vernachlässigt. Parameter aus Tabelle 5.2 mit  $v_{coll} = \bar{v}_p = 0,0069 \text{ m/s}$ .

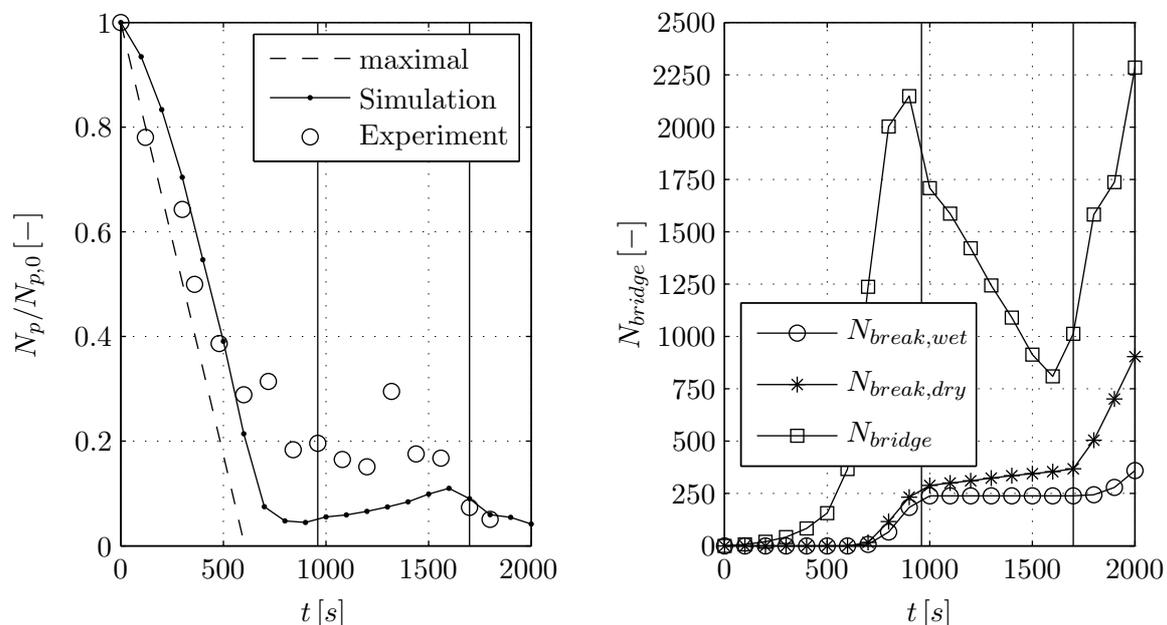
ein instantaner Wechsel von Lösung auf Wasser und zurück als Sprungfunktion im Experiment nur bedingt realisieren. So erklärt sich der „weiche“ Übergang zwischen Wachstum und bruchdominiertem Bereich. Im Experiment schlägt die Zugabe von Wasser deutlich eher an als in der Simulation. Trotz geringerer Partikelanzahl zu Beginn des zweiten Abschnitts in der Rechnung, verlaufen beide Kurven nahezu parallel. Gleichwohl scheint im Experiment auch die erneute Zugabe von Binder ins Wirbelbett früher einzusetzen.

Unterschiede zwischen Abbildung 5.47 und 5.48 bestehen in dem verwendeten Feststoff und der Schichtmasse bei sonst gleichen Prozessparametern (Tabelle 5.9). Abbildung 5.48 zeigt die Agglomeration von kompakten Glaspartikeln. Diese weisen ein stärkeres Wachstum auf als die  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel. In dem bruchdominierten Bereich bleibt die Partikelanzahl und damit auch die Partikelgröße im Realsystem nahezu konstant. Der schwache Anstieg in diesem Abschnitt, aber auch die Reduktion der Partikelanzahl in den aggregationsdominierten Bereichen der Binder-eindüsung, werden durch die Simulation zufriedenstellend abgebildet. Zu Beginn des Prozesses verlaufen Grenzkurve und tatsächliches Wachstum nahezu deckungsgleich. Im Gegensatz zur Aggregation von porösen Primärpartikeln findet hier keine Einsaugung von gespreiteten Tropfen in den (kompakten) Feststoff statt. Bei sonst gleichen Trocknungsbedingungen erhöht sich so die Verweilzeit der Tropfen auf den Partikeln. Damit kann das im Vergleich zu porösen Partikeln beschleunigte Wachstum erklärt werden.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  weist neben der Trocknung auch eine Reduktion des Binders durch Einsaugung auf (Abbildung 5.47). Die Flüssigbrücken aber geben keinen Binderanteil an die Poren ab. Die Feststoffmasse bzw. das Volumen, das nach Abschluss der Trocknung die Bindungsenergie der Brücke bestimmt, ist wesentlich größer als im Fall poröser Trägerpartikel, siehe dazu Gleichung 5.158. Nichtsdestotrotz brechen Brücken eher nach deren Verfestigung statt zuvor. Die Festigkeit der Flüssigbrücken begründet sich ebenso auf deren vergleichsweise großem Volumen. Damit steigt die Bruchdistanz  $d_{sep}$  nach Gleichung 5.171. Es kann eine höhere Kollisionsenergie dissipiert werden. Im Bereich der Wassereindüsung bei  $960 \text{ s} \leq t_{process} \leq 1700 \text{ s}$  schwanken die Messwerte stark, was entweder auf eine nicht repräsentative Probenahme oder aber auf den Bruch von sehr großen Partikeln bei vollständiger Fragmentierung hindeutet. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ist daher

kaum möglich. Wie auch in Abbildung 5.47 setzt der bruchdominierte Bereich nach Messdaten zeitlich früher ein als in der Berechnung.



**Abbildung 5.47:** Vergleich von Experiment 090113B (poröse Primärpartikel) und Simulation ( $F_{coll} = 0,25$ ). Zur Validierung des Bruchmodells wurde nach 840 s reines Wasser eingedüst. Nach 1560 s wurde die Zugabe von Binder reaktiviert.



**Abbildung 5.48:** Vergleich von Experiment 090114B (unporöse Primärpartikel) und Simulation ( $F_{coll} = 0,25$ ). Zur Validierung des Bruchmodells wurde nach 960 s reines Wasser eingedüst. Nach 1700 s wurde die Zugabe von Binder reaktiviert.

Die vorgestellte Methodik lässt nur eine qualitative Abschätzung des Gleichgewichtes zwischen Aggregation und Bruch zu, da die mittlere Partikelgröße keine Differenzierung in Bruch von Flüssig- und Feststoffbrücken erlaubt. Außerdem muss bei der Beurteilung der Simulation

vorausgesetzt werden, dass alle weiteren Mikroprozesse richtig beschrieben sind. Trotz allem kann so die Relevanz von Bruch für den Gesamtprozess und auch die Genauigkeit des Modells zumindest qualitativ überprüft werden.

## 5.5 Thermische Anbindung an die Gasphase

Die Thermodynamik der Gasphase fasst die Temperatur  $\vartheta_g$  und Feuchtebelastung  $Y$  der Fluidisationsluft zusammen. Deren vereinfachte Berechnung ist in Anhang C.2.1 dargestellt. Eine instationäre Anfahrphase des Prozesses wird nicht berücksichtigt. Die Werte entsprechen mit Beginn der Eindüsung unmittelbar dem stationären Zustand, der durch die einfache Bilanz

$$\dot{M}_{w,in} = \dot{M}_{w,out} \quad (5.175)$$

gekennzeichnet ist. Der Eintrittszustand  $\vartheta_{g,in}$  und  $Y_{in}$  wird durch die Prozessparameter vorgegeben. Es wird weiterhin davon ausgegangen, dass sich die Anlage und deren thermische Kapazität durch ein vorherheriges Warmfahren bereits an die Eintrittsbedingungen angeglichen haben. Dies erlaubt eine adiabate Betrachtung des Bilanzraumes. Wie in Anhang C.2.1 dargestellt, wird die Wirbelschicht als kontinuierlicher Rührkessel (engl. „Continuously Stirred Tank Reactor“, CSTR) betrachtet. Anders als bei einer Kolbenströmung (engl. „Plug Flow Tank Reactor“, PFTR) gilt die Gasphase als ideal durchmischt und weist keine Verteilung von Temperatur und Feuchte über der Höhe auf. Die Werte im Apparat entsprechen damit auch gleichzeitig den Austrittsbedingungen ( $\vartheta_g = \vartheta_{g,out}$  und  $Y = Y_{out}$ ). Während sich die Gasfeuchte  $Y$  aus der maximalen Verdampfungsleistung des Prozesses errechnet, wird zur Ableitung der Temperatur eine isenthalpe Zustandsänderung des Gases angenommen:

$$\frac{dH}{dt} = 0 = \dot{H}_{in} - \dot{H}_{out} \quad (5.176)$$

Mit der spezifischen Enthalpie  $h$  folgt

$$0 = \dot{M}_g \cdot h_{in} - \dot{M}_g \cdot h_{out} \quad (5.177)$$

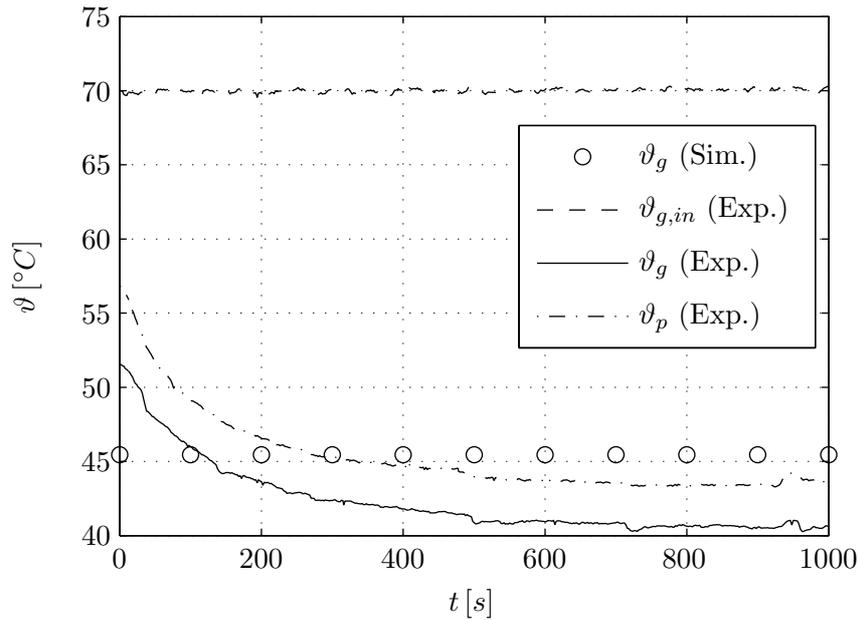
Diese kann noch weiter ersetzt werden zu

$$\begin{aligned} 0 &= c_{p,g,in} \cdot \vartheta_{g,in} + Y_{in} \cdot c_{p,v,in} \cdot \vartheta_{g,in} + Y_{in} \cdot \Delta h_v \\ &- c_{p,g} \cdot \vartheta_g + Y \cdot c_{p,v} \cdot \vartheta_g + Y \cdot \Delta h_v \end{aligned} \quad (5.178)$$

Durch Umstellen wird die explizite Berechnung der Gastemperatur

$$\vartheta_g = \frac{\vartheta_{g,in} (c_{p,g,in} + Y_{in} \cdot c_{p,v,in}) + \Delta h_v (Y_{in} - Y)}{c_{p,g} + Y \cdot c_{p,v}} \quad (5.179)$$

im Prozessraum möglich. Hierin beschreibt der Index „in“ die Gastemperatur  $\vartheta_g$ , die Wärmekapazitäten der trockenen Luft  $c_{p,g}$  und des Wasserdampfes  $c_{p,v}$ , sowie die Gasfeuchte  $Y$  am Eintritt des Apparates. Aufgrund der Abhängigkeit der Wärmekapazitäten  $c_{p,g}$  und  $c_{p,v}$  von  $\vartheta_g$  bietet sich eine numerische Lösung der Gleichung 5.178 als Nullstellenproblem an. Dazu wird die Routine *fzero* der Software MATLAB (The MathWorks, Inc.) verwendet. Abbildung 5.49 illustriert anhand des Versuches 080804A (Tabelle 6.2) beispielhaft den Vergleich zwischen Experiment und Simulation. Während die Austrittstemperatur des Gases im Experiment nach  $t_{process} = 600 \text{ s}$  bis auf  $\vartheta_g \approx 40^\circ\text{C}$  fällt, verbleibt die konstante Ausgangstemperatur laut Simulation bei  $\vartheta_g \approx 45^\circ\text{C}$ . Neben den Gastemperaturen wird auch die gemessene Temperatur  $\vartheta_p$  der Partikel in der Wirbelschicht gezeigt. Deren Wert liegt hier etwas oberhalb von  $\vartheta_g$ . In der Simulation wird  $\vartheta_p$  nicht berechnet. Die Messwertaufzeichnung im Experiment erfolgte im Abstand von  $\Delta t = 2 \text{ s}$ , vergleiche auch Abschnitt 6.2.1.



**Abbildung 5.49:** Gemessene Gas- und Partikeltemperaturen des Versuches 080804A aus Tabelle 6.2 ( $\vartheta_{g,in} = 70^\circ\text{C}$ ,  $Y_{in} = 0,71\text{ g/kg}$ ,  $\vartheta_{sat} = 24,32^\circ\text{C}$ ). Im Vergleich dazu wird die laut Modell stationäre Gastemperatur im Apparat gezeigt.

Die Gasfeuchte  $Y = Y_{out}$  nach Gleichung C.10 (maximale Verdampfungsleistung) wird in der vorgestellten Simulation als Ausdruck der niedrigeren Potentialseite der Triebkraft für die Trocknung freier Tropfen (Gleichung 5.84) und für die Trocknung gespreiteter Tropfen (Gleichung 5.93) eingesetzt. Da auch  $Y_{sat}$  nach Gleichung B.14 aus den Eintrittsbedingungen des Fluidisationsgases iterativ ermittelt werden kann, ist die Triebkraft der Trocknung für jede Prozesssimulation in deren Verlauf konstant und wird nicht durch die instationäre Prozessphase beeinflusst. Der Verdampfungsmassenstrom  $\dot{M}_{evap,MC}$  wird neben der Triebkraft  $\Delta Y$  auch durch den Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$ , die Gasdichte  $\rho_g$  und die Phasengrenzfläche  $A$  bestimmt, siehe bspw. Gleichung 5.93. Betrachtet wird dazu – wie in Abschnitt 5.3.2 beschrieben – in einem Zeitschritt  $\Delta t_j$  der Simulation die etappenweise Trocknung aller gespreiteten Einzeltropfen  $i$ . Diese unterscheiden sich in Größe, Alter und Feststoffgehalt voneinander. Der Massenverlust aller Tropfen durch Verdampfung in einem Zeitschritt  $j$  ergibt den Verdampfungsmassenstrom

$$\dot{M}_{evap,j,MC} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{drop}} \Delta M_{drop,w,i,j}}{\Delta t_j} \quad (5.180)$$

im Simulationsvolumen. Damit lässt sich unter Zuhilfenahme des Skalierungsfaktors  $S_j$  nach Gleichung 3.2 der aktuelle Verdampfungsmassenstrom im simulierten Realsystem berechnen:

$$\dot{M}_{evap,j} = \frac{\dot{M}_{evap,j,MC}}{S_j} \quad (5.181)$$

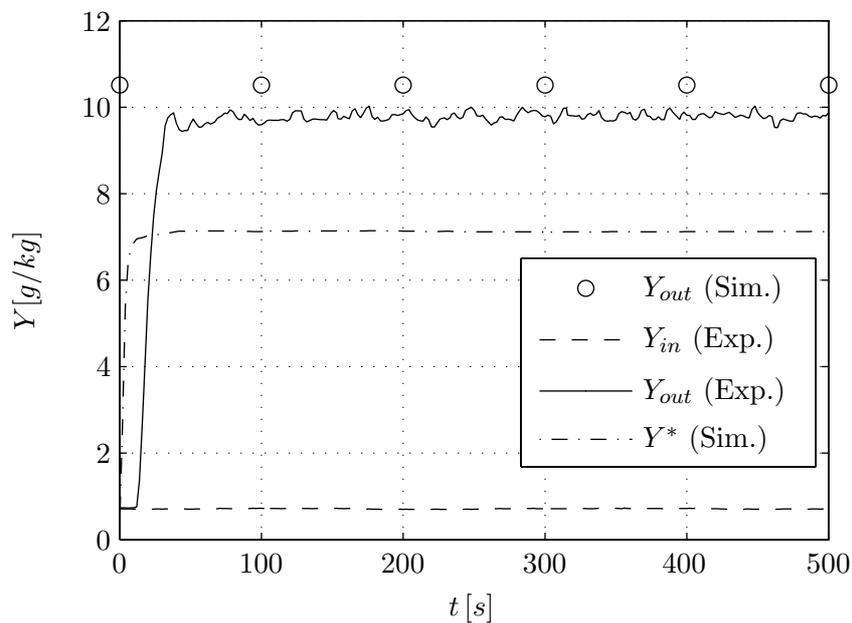
Die instationäre Gasfeuchte

$$Y_j^* = \frac{\dot{M}_{evap,j}}{\dot{M}_g} + Y_{in} \quad (5.182)$$

folgt schließlich daraus.

Abbildung 5.50 stellt die gemessenen und berechneten Feuchten des Versuches 080804A (Tabelle 6.2) für  $t_{process} = 0 \dots 500\text{ s}$  gegenüber. Die instationäre Anfahrphase des Prozesses ist

hinsichtlich der Gasfeuchte dabei wesentlich kürzer als die der Temperatur, vergleiche die vorherige Abbildung 5.49. Bereits nach etwa  $t_{process} \approx 40$  s erreicht die gemessene Feuchtebelastung  $Y_{out}$  ihren stationären Wert. Dieser wird durch den theoretischen Wert  $Y_{out}$  der Simulation etwas überschätzt, aber doch hinreichend genau wiedergegeben. Die instationäre Belastung  $Y^*$  der Simulation liegt um etwa  $3$  g/kg unterhalb des gemessenen Wertes und erreicht ihren konstanten Endwert bereits nach wenigen Sekunden. Die beiden dargestellten Werte der Simulation spiegeln zum einen die niedrige Seite der Triebkraft zur Trocknung von freien und gespreiteten Tropfen wider:  $\Delta Y_{mod} = w_w \cdot Y_{sat} - Y_{out}$ . Die Gasfeuchte  $Y_{out}$  entstammt dabei der Annahme einer vollständigen Verdampfung der eingedüsten Wassermenge, siehe auch Anhang C.2.1. Zum anderen wird mit  $Y^*$  der sich aus der Trocknung von gespreiteten Tropfen ergebende Wassergehalt der Luft gezeigt. Er errechnet sich aus dem Verdampfungsmassenstrom  $\dot{M}_{evap,MC}$  nach Gleichung 5.180 und hängt direkt von  $\Delta Y_{mod}$  ab.



**Abbildung 5.50:** Gemessene und simulierte Gasbelastungen des Versuches 080804A aus Tabelle 6.2. Die Triebkraft der Trocknung ergibt sich für den konkreten Fall aus der Differenz von  $Y_{sat} = 19,3$  g/kg und  $Y_{out}$  der Simulation ( $Y_{in} = 0,7$  g/kg).

Da die Triebkraft  $\Delta Y = Y_{sat} - Y_{out}$  vereinfachend als konstant angenommen wird, besteht keine Rückkopplung mit der errechneten Gasfeuchte  $Y^*$  während des Prozesses.  $Y^*$  dient damit im Wesentlichen zur Plausibilitätsprüfung der Rechnung. Die Trocknung freier Tropfen wird in der Berechnung von  $Y^*$  nicht berücksichtigt. Aufgrund ihrer hohen Dynamik wird sie nicht als eigenständiger (diskretisierter) deterministischer Prozess geführt, sondern innerhalb des Ereignisses „Tropfenzugabe“ abgearbeitet (Abschnitt 5.1.2). Des Weiteren ist der Beitrag der Tropfentrocknung im Flug zu  $\dot{M}_{evap,MC}$  vernachlässigbar klein, siehe dazu auch Abschnitt 5.3.1.

# Kapitel 6

## Validierung des Modells

Nach der umfassenden Beschreibung der Modellierung muss das Gesamtmodell, welches durch das Schema in Abbildung 5.1 repräsentiert wird und sämtliche der darin dargestellten mikrokinetischen Vorgänge umfasst, anhand von makroskopischen Größen überprüft werden. Dadurch kann das Zusammenwirken der Einzelprozesse beurteilt werden. Diese wurden, wie in Kapitel 5 dargestellt, bereits teilweise durch isolierte experimentelle Studien validiert. Im Folgenden wird nun die Gesamtsimulation durch deren Anwendung auf einige theoretische Grenzfälle, als auch durch den Vergleich mit experimentellen Daten überprüft. Das Teilkapitel 6.1 zielt auf die mathematische Struktur der Simulation ab. Dazu werden einzelne Mikroprozesse deaktiviert, sodass vor allem thermodynamische Zusammenhänge keinen Einfluss auf die erwarteten Ergebnisse haben. Damit lassen sich für die einzelnen Grenzfälle analytische Vergleichslösungen ableiten, mit denen die Simulation getestet werden kann. Das anschließende Teilkapitel 6.2 stellt zunächst die angewendeten Methoden und Materialien zur experimentellen Validierung vor. Die so erhaltenen Daten werden mit den Ergebnissen der vollständigen Simulation verglichen. Dabei wirken sämtliche Mikroprozesse zusammen. Im Vergleich zu Vorarbeiten von z. B. Peglow (2005) oder Hampel (2010), die auf der klassischen deterministischen Prozessmodellierung durch Populationsbilanzen beruhen, weist die MC-Simulation eine Besonderheit auf. Ihre Aussage ist prädiktiv. In Abhängigkeit von dem verwendeten Feststoff wird der Vorfaktor  $F_{coll}$  in Gleichung 5.33 zur Skalierung der Kollisionsfrequenz eingesetzt, siehe auch Tabelle 6.6. Experimentelle Daten aus der systematischen Analyse von Prozessparametereinflüssen werden jedoch nicht zur Ableitung von Kinetiken verwendet. Sie dienen einzig dem Vergleich zwischen Simulation und Realsystem. Das abschließende Teilkapitel 6.3 untersucht insbesondere die sich aus der Simulation ergebende Partikelstruktur. Dabei werden einige morphologische Deskriptoren, deren Bedeutung und Berechnung bereits in Teilkapitel 4.3 erläutert wurden, zur Beschreibung der Partikel verwendet. Die Morphologie der Partikel kann mit Hilfe der Simulation mit Stoffeigenschaften, Betriebs- und Anlagenparametern verknüpft werden. Dies entspricht dem Vorgehen des „Inverse Engineering“ (engl.: „Inverse Prozessauslegung“), wonach gewünschte Produkteigenschaften vorgegeben und danach Prozessart und -fahrweise gewählt werden können. Die direkte Kopplung zwischen Produktmorphologie und Prozess wird am Beispiel der Temperaturvariation des Fluidisationsgases gezeigt.

### 6.1 Theoretisch

Im Rahmen der theoretischen Validierung wird die Trocknung von freien (Abschnitt 5.3.1) und gespreiteten Tropfen (Abschnitt 5.3.2), die Einsaugung von Binderflüssigkeit in poröse Primärpartikel (Abschnitt 5.3.3) und der Bruch von Agglomeraten (Teilkapitel 5.4) nicht berücksichtigt. Damit reduziert sich das betrachtete physikalische System auf die Zugabe von Bindertropfen zu kollidierenden Partikeln. Sowohl Tropfen als auch Partikel werden als mon-

odispers angesehen. Das selektive *Stokes*-Kriterium der Koaleszenz, Ungleichung 4.9, wird nicht angewendet. Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht der betrachteten Grenzfälle und definiert diese hinsichtlich der Tropfenzugabe und der Aggregation der Primärpartikel. Dervedde u. a. (2012) benutzen ähnliche theoretische Betrachtungen, um die dreidimensionale Beschreibung (Teilkapitel 4.3) und das Positionskonzept (Abschnitt 4.2.1) zum Ausdruck der Partikelstruktur in ihren MC-Simulationen hinsichtlich der numerischen Richtigkeit zu vergleichen. Die Grenzfälle sind rein theoretischer Natur und nicht physikalisch motiviert. Ein Vergleich mit experimentellen Daten ist an dieser Stelle daher nicht zweckmäßig. Darstellungen und Berechnungen zu den folgenden Grenzfällen beziehen sich auf den Parametersatz der Tabelle 5.2 mit  $k_{i,coll,p} = 10 \text{ s}^{-1}$ .

**Tabelle 6.1:** Theoretische Grenzfälle zur Validierung der Simulation aus Dervedde u. a. (2012).

Fall	Tropfenzugabe	Aggregationsverhalten
A (Abschnitt 6.1.1)	ein Tropfen pro Partikel bei $t = 0$	keine Aggr.
B (Abschnitt 6.1.2)	keine Zugabe von Binder	bei Kollision
C (Abschnitt 6.1.3)	kontinuierlich	keine Aggr.
D (Abschnitt 6.1.4)	$N_{drop} = N_p$ bei $t = 0$	keine Aggr.

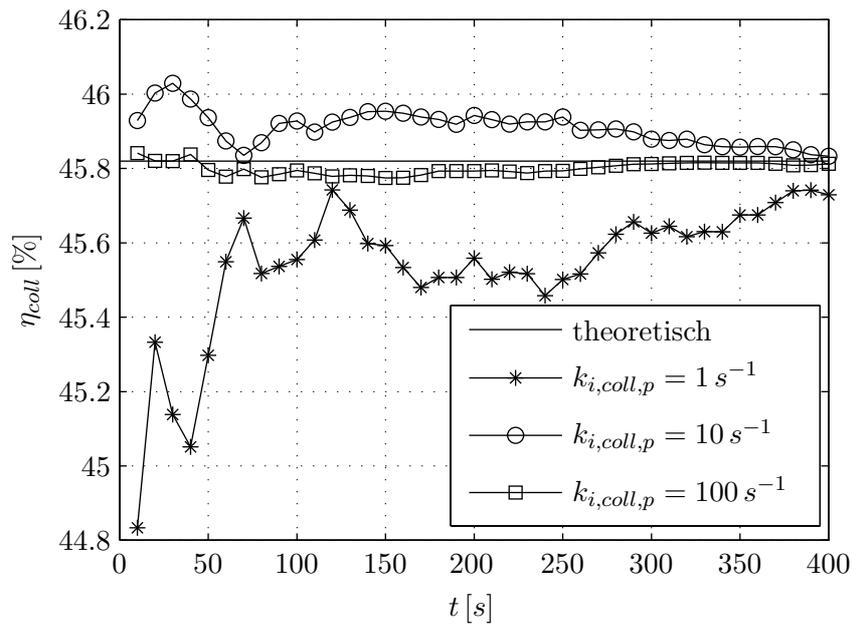
### 6.1.1 Konstante Tropfenanzahl im System

Zunächst soll die Vorhersage der theoretischen Kollisionseffizienz  $\eta_{coll}$  überprüft werden. Diese muss im Grenzfall ohne Trocknung und Einsaugung der gespreiteten Tropfen gerade der Wahrscheinlichkeit  $P_{wet}$  einer nassen Kollision entsprechen. Dafür lässt sich Gleichung 5.9 erweitern zu

$$\eta_{coll} = \frac{N_{coll,wet}}{N_{coll}} \approx P_{wet} = 2 \frac{a_{drop}^2}{d_{pp}^2} \quad . \quad (6.1)$$

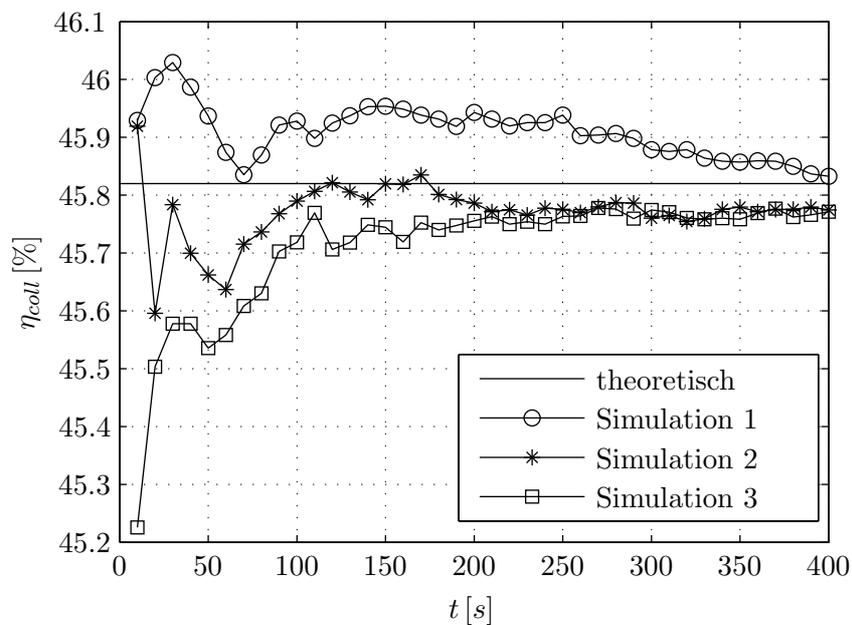
Im Fall A wird zu Beginn einer Simulation jeweils ein Tropfen pro Partikel platziert. Mit den in Tabelle 5.2 gegebenen Dimensionen für Primärpartikel und Tropfen ergibt sich ein Benetzungsgrad von  $\varphi_{wet} = 22,91\%$ . Daraus folgt  $\eta_{coll} = 45,82\%$ . Tropfen und Partikel werden hier als monodispers betrachtet. Deren Aggregation wird durch permanente Vorgabe der Nichterfüllung des *Stokes*-Kriteriums (Ungleichung 4.9) künstlich unterdrückt. Die Primärpartikelanzahl  $N_{pp}(t = 0) = N_p$  ändert sich während des Prozesses also nicht. Die benetzte Oberfläche sowie die insgesamt zur Verfügung stehende Oberfläche des Feststoffes bleiben konstant, da sterische Effekte (z. B. Verkapselung von Tropfen) durch das fehlende Wachstum unterdrückt werden:  $\eta_{coll} = const.$  Abbildung 6.1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Kollisionseffizienz für unterschiedliche Kollisionsfrequenzen  $k_{i,coll,p}$ . Mit steigender Kollisionshäufigkeit pro Zeit wird auch die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes drastisch reduziert. Für  $k_{i,coll,p} = 100 \text{ s}^{-1}$  stellt er sich nahezu augenblicklich ein. Die Schwankungen um das Gleichgewicht sind hier am geringsten. Der Standardfall mit  $k_{i,coll,p} = 10 \text{ s}^{-1}$  nähert sich nach etwa  $t = 250 \text{ s}$  dem stationären Wert an. Dieser entspricht in guter Näherung dem theoretischen Gleichgewicht  $\eta_{coll} = 45,82\%$ . Die simulierte Zeitspanne ( $t_{process} = 400 \text{ s}$ ) entspricht bei dieser Kollisionsfrequenz einer Gesamtmenge von etwa  $2 \cdot 10^6$  Kollisionen innerhalb des Modellvolumens. Bei allen drei untersuchten Kollisionsfrequenzen sind die Schwankungen um den Gleichgewichtswert sehr klein. Selbst die zu  $k_{i,coll,p} = 1 \text{ s}^{-1}$  zugehörige Kurve, die im Vergleich die größten Abweichungen vom Erwartungswert aufweist, bewegt sich im Bereich eines Prozentpunktes um den stationären Wert.

Anhand der Abbildung 6.2 wird der stochastische Charakter der MC-Simulation deutlich. Die zweifache Wiederholung der Rechnung für Fall A erzeugt unterschiedliche Ergebnisse bei identischen Startparametern. Jedes Ergebnis ist daher einzigartig und nicht reproduzierbar. Beeinflusst wird die Simulation hier insbesondere durch die zufällig gewählte Kollisionsrichtung



**Abbildung 6.1:** Zeitlicher Verlauf von  $\eta_{coll}$  für Grenzfall A bei Variation der Kollisionsfrequenz. Nach einer instationären Anfangsphase nähert sich die Kollisionseffizienz dem theoretischen Wert von 45,82% an. Parameter aus Tabelle 5.2.

der Partikel. Dadurch stellt sich die erwartete Kollisionseffizienz (durchgezogene Linie) jeweils nach unterschiedlichen Rechenzeiten ein.



**Abbildung 6.2:** Zweifache Wiederholung der Simulation für Fall A ( $k_{i,coll,p} = 10 \text{ s}^{-1}$ ). Am unterschiedlichen Verlauf der Kollisionseffizienz wird der Gegensatz zu deterministischen Rechnungen deutlich (reproduzierbar bei gleichen Startwerten). Parameter aus Tabelle 5.2.

### 6.1.2 Maximale Aggregationsrate

Es lassen sich zwei maximal mögliche Aggregationsraten für die Wirbelschicht-Sprühagglomeration ableiten. Der physikalisch eher begründbare Grenzfall entspricht der maximalen Nutzung aller zugegebenen Tropfen zur Bildung von Binderbrücken. Dieser wurde bereits in Abschnitt 5.2.1 behandelt. Tropfen werden dabei nur auf für Partikel sterisch zugänglichen Oberflächen abgeschieden und unmittelbar nach deren Spreitung zur Brückenbildung konsumiert. Diese Situation stellt sich bei einer unendlich hohen Kollisionsfrequenz ( $k_{i,coll,p} \rightarrow \infty$ ) oder auch näherungsweise zu Beginn der Agglomeration (keine sterischen Einflüsse da Primärpartikel) bei sehr langen Trocknungszeiten (z. B. niedrige Gastemperatur und -geschwindigkeit) ein. Die anfängliche Tropfengröße, die Reduktion der benetzten Partikeloberfläche und die Viskositätserhöhung des Binders durch Trocknung spielen bei sehr hohen Kollisionsfrequenzen generell keine Rolle, da Tropfen im Moment der Spreitung in Binderbrücken umgesetzt werden. Das Partikelwachstum wird in diesem Grenzfall durch die Tropfenzugaberate limitiert.

Die maximale Aggregationsgeschwindigkeit kann jedoch auch über die Kollisionshäufigkeit der Partikel definiert werden. Diese Situation wird hier als Grenzfall B diskutiert. Die Abnahme der Partikelanzahl  $N_p$  im System ergibt sich unter Annahme einer konstanten Kollisionsfrequenz  $k_{i,coll,p}$  zu

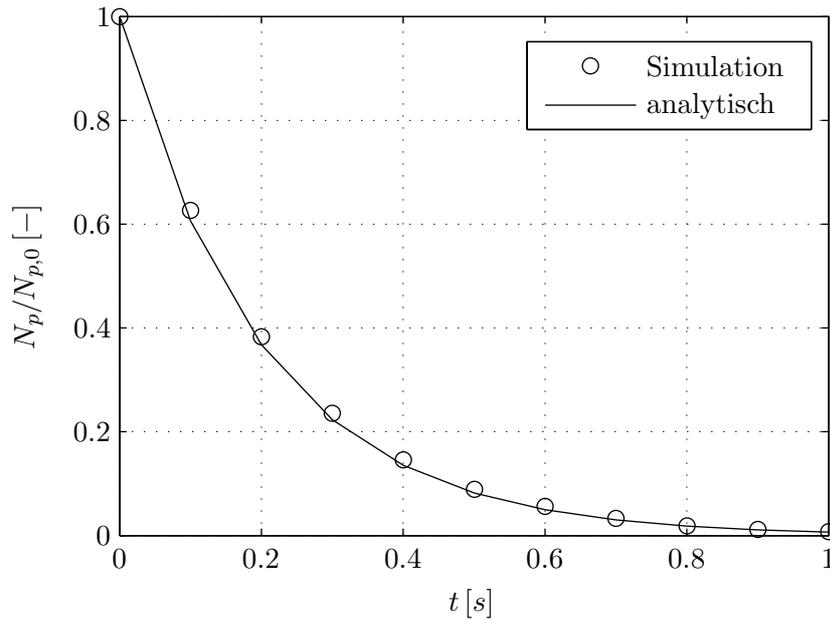
$$\frac{dN_p}{dt} = -k_{i,coll,p} \frac{N_p}{2} \quad . \quad (6.2)$$

Die Integration des Ausdrucks liefert eine analytische Lösung für

$$\frac{N_p}{N_{p,0}} = \exp\left(-\frac{k_{i,coll,p}}{2} t\right) \quad . \quad (6.3)$$

Hierbei entspricht jede binäre Kollision einem Aggregationsereignis. Die physikalische Interpretation beruht auf einer trockenen Kollision der Partikel, die ohne die Unterstützung von flüssigem Bindemittel zu einer dauerhaften Verbindung beider Partikel führt. Unter Einwirkung hoher Temperaturen kann dies mit einem Sintervorgang verglichen werden. Im Gegensatz zu Gleichung 5.18 ( $N_p(t \rightarrow \infty) < 0$ ) nähert sich die Partikelanzahl im Grenzfall B (Gleichung 6.3) für sehr lange Prozesszeiten dem Wert Eins an. Typischerweise gibt die Grenzkurve zu Prozessbeginn noch am ehesten die experimentellen Resultate wieder. Mit fortschreitender Dauer nehmen vernachlässigte Effekte, wie die sterische Komplexität der Partikel, an Einfluss zu. Folglich divergieren Grenzkurve und experimenteller Verlauf für wachsende Prozesszeiten. Abbildung 6.3 zeigt den Verlauf der analytischen Lösung nach Gleichung 6.3 und der entsprechend angepassten stochastischen Simulation (Deaktivierung von Mikroprozessen). Es können nur sehr kurze Prozesszeiten, hier  $t_{process} = 1$  s, realisiert werden, da die Primärpartikelanzahl im Simulationsvolumen exponentiell ansteigt. Im konkreten Fall vervielfacht sie sich von  $N_{pp,MC}(t=0) = 1000$  auf  $N_{pp,MC}(t=1\text{ s}) = 133362$ . Damit steigt auch die Berechnungsdauer sehr stark an. Beide Kurven weisen eine gute Übereinstimmung auf. Leichte Abweichungen resultieren aus der Tatsache, dass innerhalb der Simulation nur diskrete Partikelanzahlen dargestellt werden können, während die analytische Lösung auch irrationale Werte vorgibt.

Der Grenzfall B stellt eine sinnvolle Überprüfung der zeitlichen Diskretisierung der Simulation dar. In der Arbeit von Terrazas-Velarde u. a. (2009) wird statt mit einer permanenten Anpassung der Simulationspartikelanzahl in jedem Zeitschritt mit einem zeitweise konstanten Simulationsvolumen gerechnet: Erst nach Halbierung oder Verdopplung wird die Partikelanzahl auf deren Ausgangswert angehoben bzw. reduziert, siehe Abschnitt 3.2.2. Dies hat nach Gleichung 5.3 Auswirkung auf die absolute Anzahl der Kollisionen pro Zeiteinheit.  $k_{i,coll}$  ist von der Partikelanzahl  $N_{p,MC}$  abhängig, wird von den Autoren jedoch in den intermediären Phasen der Simulation trotz permanenter Änderung von  $N_{p,MC}$  nicht angepasst. Wie Dervedde u. a. (2012) zeigen, entstehen dadurch Abweichungen zu der analytischen Vergleichslösung (Gleichung 6.3).



**Abbildung 6.3:** Exponentielle Abnahme der Partikelanzahl für Grenzfall B. Vergleichend dargestellt sind dessen analytische Lösung und das Ergebnis der Simulation mit Parametern aus Tabelle 5.2 und  $k_{i,coll,p} = 10 \text{ s}^{-1}$ .

Die Lösung der hier vorgestellten Simulation in Abbildung 6.3 ist dagegen exakt, da die Partikelanzahl bei Aggregation oder Bruch in jedem Simulationsschritt  $i$  durch Kopie oder Löschen von Einzelpartikeln konstant gehalten wird.

### 6.1.3 Inert-Kollisionen ohne Aggregation

Auch im Grenzfall C wird – vergleichbar mit Fall A – das Wachstum der Partikel durch Aggregation künstlich unterdrückt. Die Partikelanzahl im Simulationsvolumen bleibt dadurch konstant. Im Unterschied zu Abschnitt 6.1.1 wird die Binderflüssigkeit jedoch nicht einmalig bei  $t_{process} = 0$  zugegeben, sondern kontinuierlich als Tropfenstrom  $\dot{N}_{drop}$  ins Bett eingebracht. Dies entspricht der Zugabe des Binders im realen Prozess. Trocknung und Einsaugung werden im Fall C nicht berücksichtigt. Daher steigt der Anteil an benetzter Oberfläche des Feststoffes fortwährend an. Der Bruchvorgang von Partikeln hat hier keine Bedeutung, da auch kein dafür notwendiges Partikelwachstum auftritt. In Abbildung 6.4 wird die Kollisionseffizienz  $\eta_{coll}$  als Funktion der Zeit aufgetragen. Um Vergleichbarkeit mit Fall A herstellen zu können, wird die Tropfenzugabe ausgesetzt, nachdem  $N_{drop} = 1000$  Tropfen ins Simulationsvolumen eingebracht worden sind ( $t \approx 765 \text{ s}$  bei  $k_{i,wet} = 1,3072 \text{ s}^{-1}$ ). Durch die zunächst kontinuierliche Zugabe steigt die theoretische Benetzung der Oberfläche nach Gleichung 5.1 und 5.2 linear an. Unter Vernachlässigung der zeitlich unregelmäßigen – weil stochastisch verteilten – Zugabe der Tropfen ( $k_{i,wet} = const.$ ) ergibt sich deren absolute Anzahl im Simulationsvolumen zu einem Zeitpunkt  $t$  aus

$$N_{drop} = k_{i,wet} \cdot t \quad . \quad (6.4)$$

Die sterisch zugängliche Oberfläche

$$A_p = N_{pp,MC} \cdot A_{pp} = const. \quad (6.5)$$

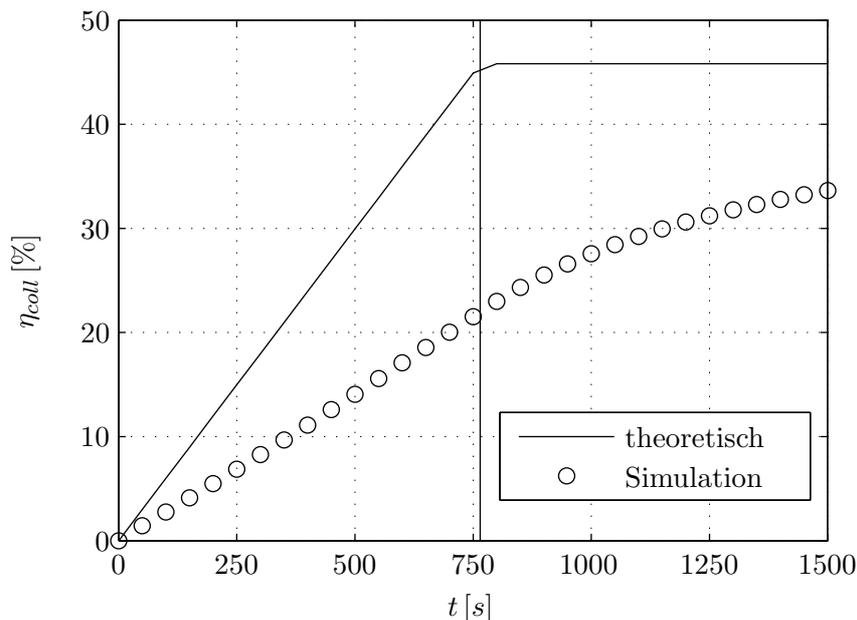
aller (Primär-)Partikel ändert sich im Grenzfall C während der Simulation nicht. Die maximale benetzte Oberfläche kann mit der Grundfläche eines gespreiteten Einzeltropfens

$$A_{drop} = \pi \cdot a_{drop}^2 \quad (6.6)$$

somit in Relation zur vorhandenen Gesamtoberfläche  $A_p$  zu

$$P_{wet} = 2 \frac{N_{drop} \cdot A_{drop}}{A_p} \quad (6.7)$$

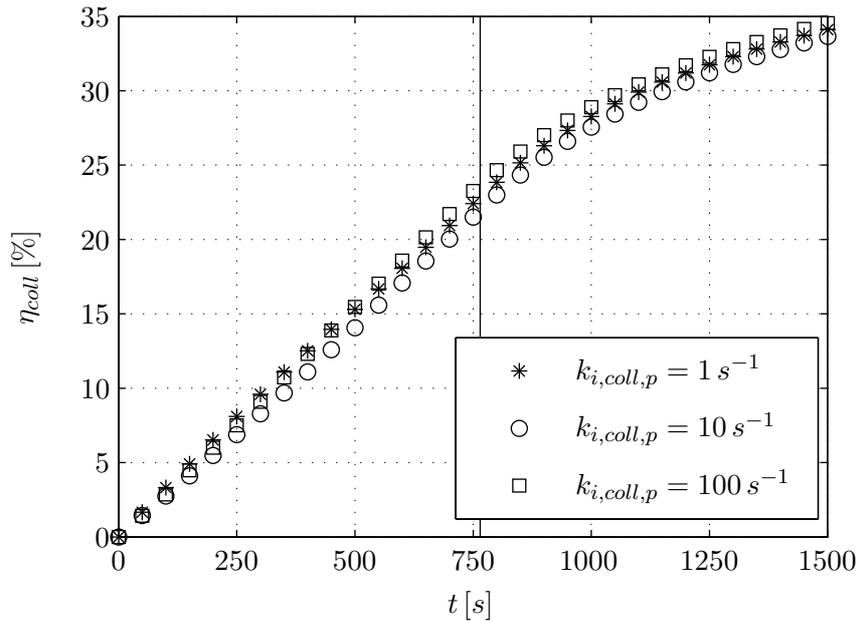
theoretisch berechnet werden, siehe auch Gleichung 5.9 und 5.10. Sie entspricht der durchgezogenen Kurve in Abbildung 6.4 und ist gleichbedeutend mit einer sofortigen nassen Kollision eines Partikels mit dem eben gespreiteten Tropfen bzw. dessen Wirtspartikel.  $\eta_{coll}$  der Simulation bleibt dauerhaft unterhalb der theoretischen Grenzkurve. Die Differenz zwischen  $\eta_{coll}$  der Simulation und der Benetzung  $P_{wet}$  nach Gleichung 6.7 nimmt bei laufender Eindüsung und fortschreitender Prozessdauer sogar zu. Während im Fall A die Zeit bis zum Erreichen des theoretischen Gleichgewichtes bei unterschiedlichen Kollisionsfrequenzen überprüft werden kann, wird das System im Grenzfall C durch die kontinuierliche Zugabe von Tropfen immer wieder ausgelenkt. Das jeweilige Gleichgewicht besteht also nur bis zur neuerlichen Zugabe eines Tropfens, was nach etwa  $\Delta t_{drop} = k_{i,wet}^{-1} = 0,765 \text{ s}$  erfolgt. Erst nach dem Einstellen der Tropfenzugabe und der Ausbildung eines dauerhaften Gleichgewichtes nähert sich die Simulation dieser Grenzkurve asymptotisch an. Durch die Berücksichtigung aller bereits aufgetretenen Kollisionen während der kontinuierlichen Tropfenzugabe im ersten Abschnitt des Prozesses (Vergrößerung der „Stichprobe“) verläuft die Annäherung an das Gleichgewicht wesentlich langsamer als im Fall A. Dort betrachtet man ein sofortiges Gleichgewicht, was – bis auf stochastische Schwankungen um den Wert – beinahe instantan getroffen wird.



**Abbildung 6.4:** Zeitlicher Verlauf der Kollisionseffizienz und der theoretischen Benetzung der Partikel in Abhängigkeit von der Anzahl der ins System eingebrachten Tropfen für Grenzfall C. Parameter aus Tabelle 5.2.

Die Kollisionsfrequenz  $k_{i,coll,p}$  wird hier als zeitlich konstant angenommen. Wie in Abbildung 6.5 zu erkennen ist, hat ihre Variation kaum Einfluss auf den Wirkungsgrad des Prozesses. Das Verhältnis von nassen Kollisionen zur Anzahl aller Kollisionen bleibt für zunehmende  $k_{i,coll,p}$  nahezu unverändert. Dies bestätigt die Erkenntnis des Falles A, vergleiche Abbildung 6.1, wo ebenfalls nur bei sehr genauer Auflösung des Ergebnisses eine Reduktion von anfänglich  $\pm 1\%$  der Schwankungsbreite und zeitliche Unterschiede beim Erreichen der stationären Kollisionseffizienz mit steigenden Kollisionsfrequenzen festgestellt werden konnten. Stellt man die Kollision der Partikel als stochastisches Experiment dar, entspricht die Erhöhung der Kollisionsfrequenz

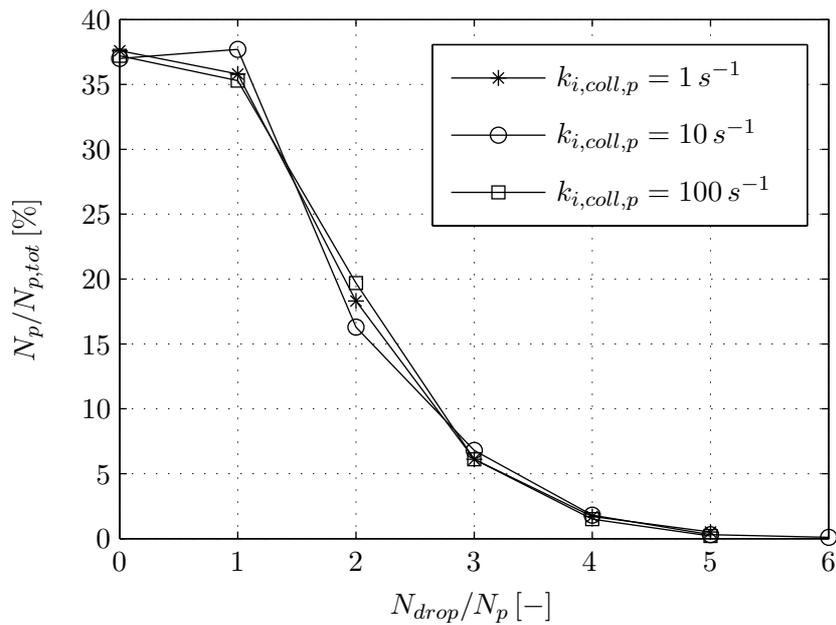
lediglich einer Vergrößerung der Stichprobe – hier die Anzahl der „Würfe“ – in gleichbleibenden Zeitabschnitten und bei gleichen Trefferwahrscheinlichkeiten. So erklären sich auch die leichten (stochastischen) Schwankungen zwischen den drei dargestellten Kurven der Simulation in Abbildung 6.5. Der scheinbar fehlende Einfluss der Kollisionsfrequenz auf die Kinetik des Prozesses bei kontinuierlicher Zugabe von Tropfen begründet sich im Ausschluss von thermodynamischen Effekten (Trocknung, Einsaugung). Eine Kollision wird hier undifferenziert als „nass“ oder „trocken“ deklariert. Das Alter des durch den Kollisionspartner getroffenen Tropfens spielt dabei keine Rolle. Erst durch diese Dynamik besteht eine Korrelation zwischen Kollisionsfrequenz und der Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision, siehe dazu auch Abschnitt 5.2.1.



**Abbildung 6.5:** Die Variation der Kollisionsfrequenz im Grenzfall C hat keinen signifikanten Einfluss auf den Verlauf von  $\eta_{coll}$ . Schwankungen der Kurven untereinander sind vor allem auf stochastische Effekte zurückzuführen. Parameter aus Tabelle 5.2.

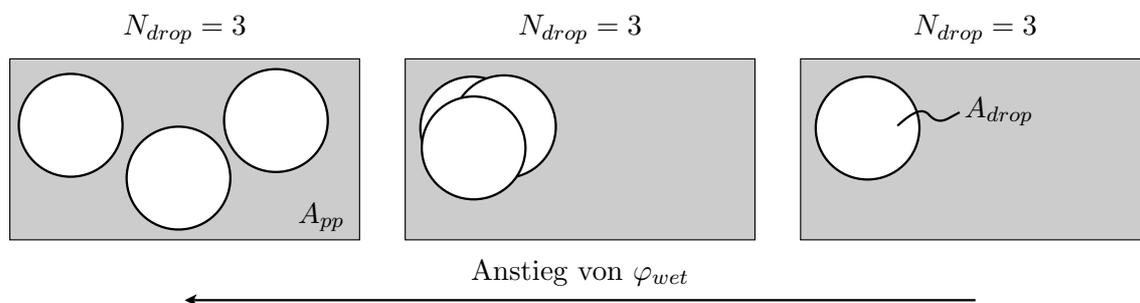
Bei unveränderlicher Tropfenanzahl im Modellsystem stellt sich erstmalig ein Gleichgewicht ein.  $P_{wet}$  bleibt nun konstant. Die Kollisionseffizienz steigt jedoch weiter und nähert sich asymptotisch dem theoretischen Wert an. Diese Situation entspricht im Wesentlichen dem Fall A. Im Gegensatz zu der kontrollierten Abscheidung von genau einem Tropfen auf einem Partikel (Fall A) ist die Benetzung pro Partikel nach Deaktivierung der Tropfenzugabe hier eine (zeitlich und örtlich) verteilte stochastische Größe. Sie stellt sich bei jeder Simulation individuell ein, wodurch die einzelnen Rechnungen auch nur bedingt miteinander vergleichbar sind. Abbildung 6.6 zeigt die konkrete Verteilung der Tropfen pro Partikel für die Variation der Kollisionsfrequenz. Die Abbildung gilt für  $N_{drop} = 1000$ . Wie zu erkennen ist, sind in jedem Fall etwa 35% der Primärpartikel völlig trocken. Weitere 30% der Individuen weisen zwei oder mehr Tropfen auf. Bis zu 6 Tropfen ( $k_{i,coll,p} = 10 s^{-1}$ ) wurden auf einem einzigen Primärpartikel abgeschieden. Abbildung 6.6 stellt dabei nur die statische Situation nach Deaktivierung der Tropfenzugabe im zweiten Abschnitt des Grenzfall C dar. Über die dynamische Verteilung der Zugabe bis  $t \approx 765 s$  bzw.  $N_{drop} = N_{pp,MC}$  wird kein Aufschluss gegeben.

Weiterhin vergleicht Abbildung 6.6 nur die Absolutanzahl der Tropfen pro Partikel. Je nach Grad der Überlappung ergeben sich besonders bei hohen Werten von  $N_{drop}/N_{pp}$  Unterschiede der benetzten Flächen bei eigentlich gleicher Tropfenanzahl. Neben der stochastisch verteilten Zugabe stellt die Art und Weise der Anordnung der Tropfen einen zweiten Hauptunterschied zwischen den drei Simulationen in Abbildung 6.5 dar. Das Schema in Abbildung 6.7 verdeutlicht



**Abbildung 6.6:** Verteilung der Tropfenanzahl pro Partikel im Grenzfall C bei unterschiedlichen Kollisionsfrequenzen. Trotz gleicher Anzahl an Tropfen wie im Fall A stellt sich bei kontinuierlicher Zugabe eine wesentlich inhomogenere Benetzung ein. Parameter aus Tabelle 5.2.

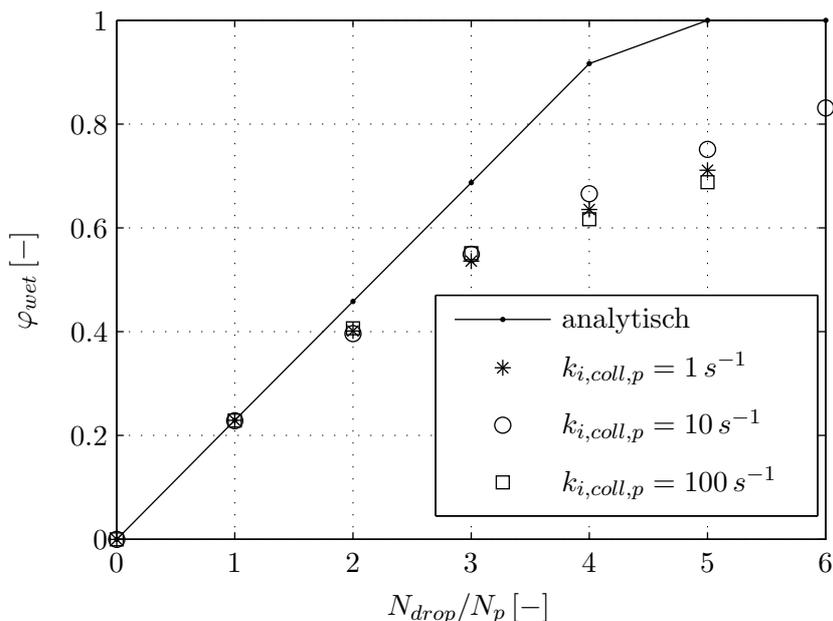
die mögliche Oberflächenbedeckung eines Primärpartikels bei gleicher Tropfenanzahl. Direkt zur tatsächlich befeuchteten Fläche korreliert die Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision, siehe Gleichung 5.9. Die Abscheidung ist je nach Orientierung von Tropfen und Partikel zueinander ein stochastischer Effekt, der sich nicht theoretisch beschreiben lässt. Gleichung 6.7 geht davon aus, dass keine Überlappung der Tropfen auftritt. Damit bedeckt jeder Tropfen seine komplette Grundfläche auf dem Partikel. Die benetzte Oberfläche pro Tropfen ist maximal groß.



**Abbildung 6.7:** Benetzung der Oberfläche  $A_{pp}$  eines Primärpartikels mit vollständiger (rechts), teilweiser (Mitte) sowie ohne Überlappung (links) der gespreiteten Tropfen. Trotz gleicher Tropfenanzahl ergeben sich unterschiedliche Benetzungsgrade  $\varphi_{wet}$ .

Je mehr Tropfen auf einem einzigen Partikel abgeschieden werden, desto wahrscheinlicher wird die Überlappung dieser Tropfen auf der Partikeloberfläche. Dieser physikalisch durchaus relevante Fall sorgt für eine Reduktion der benetzten Oberfläche und damit auch der Kollisionseffizienz  $\eta_{coll}$ . Im Extremfall werden die hier monodispersen Tropfen auf einer identischen Position abgeschieden, vergleiche den rechten Teil von Abbildung 6.7. Die theoretisch benetzte Oberfläche entspricht also  $A_{pp,wet} = N_{drop} \cdot A_{drop}$ , während tatsächlich nur eine Oberfläche  $A_{pp,wet}^* = A_{drop}$  durch die Binderflüssigkeit eingenommen wird. Dervedde u. a. (2012) quantifizieren diesen Effekt durch einen Vergleich zwischen dreidimensionaler Beschreibung der Agglomerate (Teilkapitel 4.3) und dem Positionskonzept (Abschnitt 4.2.1), welches keine Überlappung von Tropfen

vorsieht. Nach deren Aussage kann dieser Effekt für kurze Prozesszeiten vernachlässigt werden. Die Autoren betrachten allerdings Primärpartikelgrößen von  $d_{pp} = 200 \mu m$ . Dies entspricht einer Oberflächenvergrößerung um den Faktor 6,25 gegenüber dem hier verwendeten Wert von  $d_{pp} = 80 \mu m$  (Tabelle 5.2). Bei gleichen Tropfengrößen ( $d_{drop} = 40 \mu m$ ) wird der Effekt der Überlappung dadurch erheblich reduziert. Abbildung 6.8 zeigt eine Gegenüberstellung von theoretischen (ohne Überlappung) und tatsächlichen Werten der Benetzung  $\varphi_{wet}$ . Bei  $N_{drop}/N_p > 4$  übersteigt die Benetzung den Wert der Primärpartikeloberfläche. Es gilt somit  $\varphi_{wet} = 1$ , eine Kollision ist in diesem theoretischen Fall zwangsläufig erfolgreich. Die dargestellten Werte beziehen sich auf die Simulationen nach Abbildung 6.5 und geben den Mittelwert  $\varphi_{wet}$  aller Partikel  $i$  mit  $N_{drop} = N_{drop,i}$  wieder. Die Stichprobengröße der jeweiligen Tropfenanzahl kann Abbildung 6.6 entnommen werden. Die tatsächlich benetzte Oberfläche unterschreitet bereits bei  $N_{drop,i} = 2$  den theoretischen Wert, was auf Überlappung schließen lässt. Folgerichtig nimmt diese Abweichung mit der Tropfenanzahl auf einem Primärpartikel zu. Selbst bei  $N_{drop} = 6$  werden nur rund 80% der Oberfläche des Partikels durch Tropfen bedeckt. Die theoretische Benetzung entspricht hierbei schon dem 1,37-fachen der Partikeloberfläche. Bildet man für die Simulation  $k_{i,coll,p} = 10 s^{-1}$  das Mittel aller Einzelpartikelbenetzungen, beläuft sich dieser Wert auf  $\bar{\varphi}_{wet} = 20,31\%$ . Der zu erreichende Gleichgewichtswert läge in Abbildung 6.4 also bei  $\eta_{coll} = 40,62\%$  statt theoretisch bei  $\eta_{coll} = 45,82\%$ . Für  $t \rightarrow \infty$  würde sich  $\eta_{coll}$  diesem Wert annähern.



**Abbildung 6.8:** Tatsächlich benetzte Oberfläche und theoretische Benetzung nach Anzahl gespreiteter Tropfen pro Partikel im Grenzfall C. Je höher die Tropfenanzahl pro Partikel, desto stärker weichen theoretischer und tatsächlicher Wert voneinander ab. Parameter aus Tabelle 5.2.

Durch die kontinuierliche Zugabe der Binderflüssigkeit kann im Fall C auch deren Massenbilanz überprüft werden. Der analytisch berechenbare Wert ist durch den Bindervolumenstrom als Prozessparameter vorgegeben:

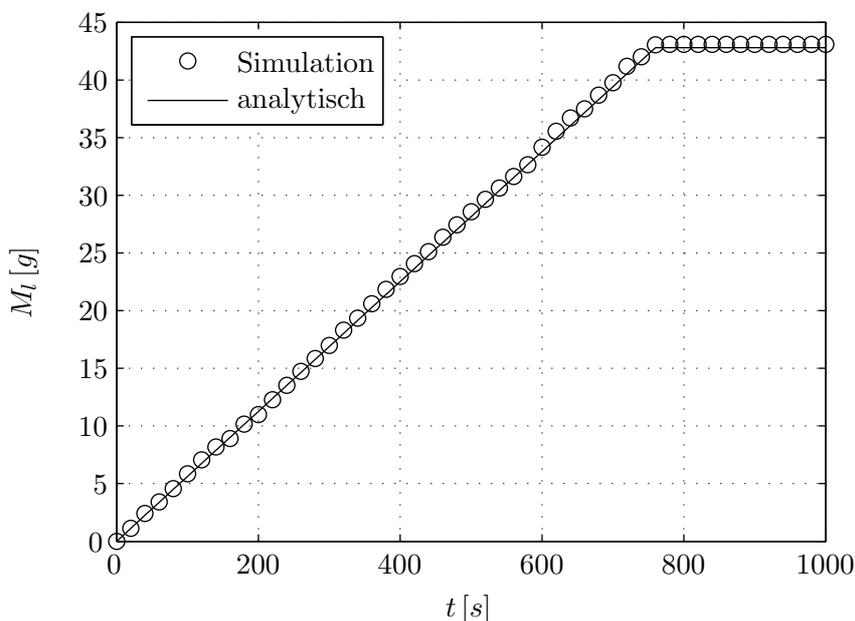
$$M_l = \dot{V}_l \cdot \rho_l \cdot t \quad (6.8)$$

Die laut Simulation in das System eingebrachte Bindermenge

$$M_b^* = \frac{N_{drop} \cdot M_{drop,0}}{S} \quad (6.9)$$

muss zum Vergleich mit dem Realsystem skaliert werden. Sie umfasst die Anfangsmassen  $M_{drop,0}$  aller bis zu einem Zeitpunkt  $t$  in das Simulationsvolumen eingebrachten Tropfen. Abbildung 6.9

zeigt den Vergleich von  $M_l$  und  $M_l^*$  für Grenzfall C. Die Massenbilanz wird durch die Simulation sehr genau wiedergegeben. Eine mögliche Abweichung von der analytischen Lösung durch die Simulation kann zum einen durch die Variation der Tropfengröße hervorgerufen werden, was hier aber aufgrund der Verwendung von monodispersen Tropfen entfällt. Die Tropfenzugabe konkurriert über ihre Rate  $k_{i,wet}$  mit der Kollisionsfrequenz  $k_{i,coll}$  als stochastisches Ereignis um den Eintritt im Zeitschritt  $i$ , siehe Abschnitt 5.1.2. Über einen langen Zeitraum betrachtet, treten beide Ereignisse entsprechend ihrer Wahrscheinlichkeit auf. Für kurze Zeiträume führt die stochastische Verteilung jedoch zu Abweichungen vom linearen Anstieg der analytischen Berechnung. Dies entspricht der Stochastik des Prozesses. Terrazas-Velarde (2010) identifiziert dagegen nur die Kollision der Partikel als stochastisches Ereignis und variiert die Zugaberate der Tropfen nicht. Sie fügt nach dem Verstreichen einer festen Zeitspanne dem Simulationsvolumen jeweils einen neuen Tropfen hinzu und genügt damit der analytischen Lösung vollkommen.



**Abbildung 6.9:** Zeitlicher Verlauf der ins Realsystem eingebrachten Masse an Binderflüssigkeit als Vergleich zwischen Simulation und analytischer Lösung für Grenzfall C. Parameter aus Tabelle 5.2.

Soll die Simulation der Massenbilanz nach Gleichung 6.8 entsprechen, muss die Anfangsgröße der Tropfen, die gebräuchlicherweise als Normalverteilung nach Gleichung 5.91 dargestellt wird, auch massen- oder volumenbezogen generiert werden. Wird stattdessen z. B. der mittlere Durchmesser der Tropfen und dessen Standardabweichung variiert, ergeben sich Abweichungen von der Massenbilanz, da

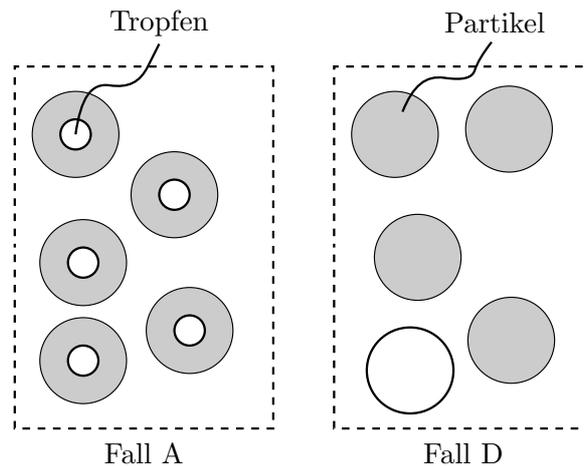
$$M_{drop} \sim d_{drop}^3 \quad . \quad (6.10)$$

Gleiches gilt auch für die Variation der Partikelgröße, die in ihrer Verteilung der Bettmasse entsprechen muss, siehe Gleichung 4.27.

#### 6.1.4 Verteilung von Ort und Anzahl gespreiteter Tropfen

Bisher wurde stets von einer exakten Beschreibung der Kollisionseffizienz  $\eta_{coll}$  im Simulationsvolumen ausgegangen. Diese basiert auf der Kenntnis der Anzahl an Tropfen, deren Bedeckungsgrad auf der Partikeloberfläche und der insgesamt zur Verfügung stehenden Oberfläche aller Partikel. Anhand eines einfachen stochastischen Experimentes kann diese Aussage überprüft

und die Abhängigkeit von der Art der Verteilung der Tropfen gezeigt werden. Man nehme dazu zwei Simulationsvolumina mit jeweils 5 gleichgroßen Primärpartikeln an. Weiterhin gelte  $N_{drop} = N_p = 5$  in beiden Systemen. Wie im Fall A, Abschnitt 6.1.1, erhält nun wiederum jedes Partikel genau einen Tropfen. Dessen Bedeckungsgrad sei  $\varphi_{wet} = 20\%$ . Im Fall D seien alle fünf Tropfen auf nur ein einziges Partikel verteilt. Dessen Oberfläche ist damit vollständig benetzt ( $\varphi_{wet,p} = N_{drop} \cdot \varphi_{wet} = 1$ ), alle restlichen Partikel im System sind trocken. Es ergibt sich eine Situation wie in Abbildung 6.10 gezeigt. Trotz gleicher Flüssigkeitsmengen stellen sich in beiden Systemen unterschiedliche Kollisionseffizienzen ein.



**Abbildung 6.10:** Darstellung der theoretischen Testfälle A (links) und D (rechts) zur Vorgabe einer regelmäßigen bzw. unregelmäßigen Tropfenverteilung auf den Partikeln. In beiden System ergibt sich ein konstanter Wert  $N_{drop}/N_p = 1$ .

### Fall A

Fall A kann zur besseren Veranschaulichung als stochastisches Experiment mit Würfeln ausgedrückt werden. Es seien also fünf Würfel vorhanden, jeder repräsentiere ein Partikel. Jeder dieser Würfel weist fünf Flächen mit den Augenzahlen 1, 2, 3, 4 und 5 auf. Die Eins repräsentiere hier gerade die Benetzung  $\varphi_{wet} = 1/5$  durch einen Einzeltropfen. Die Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision errechnet sich aus dem Verhältnis aller gewünschten Ereignisse zur Gesamtzahl aller möglichen Ereignisse. Für eine binäre Kollision werden pro „Kollision“ gleichzeitig zwei Würfel gezogen. Es existieren insgesamt

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} = 10 \quad (6.11)$$

mögliche Varianten, dies zu tun: Würfel 1 und 2, Würfel 1 und 3, usw. Dabei ist  $n = 5$  die Anzahl der Elemente und  $k = 2$  die Klasse der Variation. Sind die beiden Würfel gezogen, existieren noch einmal  $N = 5^2 = 25$  Möglichkeiten, welche Augenzahlpaare sich beim Wurf beider Würfel bilden können:

(1,1)	(1,2)	(1,3)	(1,4)	(1,5)
(2,1)	(2,2)	(2,3)	(2,4)	(2,5)
(3,1)	(3,2)	(3,3)	(3,4)	(3,5)
(4,1)	(4,2)	(4,3)	(4,4)	(4,5)
(5,1)	(5,2)	(5,3)	(5,4)	(5,5)

Neun dieser 25 Möglichkeiten, im Schema oben grau markiert, enthalten dabei mindestens eine Augenzahl Eins, was einer nassen Kollision entspricht. Deren Wahrscheinlichkeit folgt damit für den Fall A zu

$$P_{wet} = \frac{9 \cdot 10}{25 \cdot 10} = 0,36 \quad . \quad (6.12)$$

Die Paarung (1, 1) beschreibt die Kollision „nass-nass“ der Partikel. Dies ist für die theoretische Betrachtung unerheblich und zählt ebenso einzig als singulär erfolgreiche Kollision. Beim Wirken des *Stokes*-Kriteriums (Ungleichung 4.9) im realen Prozess ist diese Situation zum Vorteil der Aggregationseffizienz, da beide Binderanteile zur Dissipation der Kollisionsenergie beitragen können und die Ausbildung einer Binderbrücke dadurch sehr wahrscheinlich wird. Bei der dreidimensionalen Beschreibung und Überprüfung einer Kollision (Abschnitt 4.3.1) in der hier beschriebenen Simulation wird der Kontaktpunkt zwischen zwei Partikeln nur bezüglich der beteiligten Einzeltropfen (geometrische Lage und Eigenschaften) untersucht. Eine Kollision zweier benetzter Oberflächen, z. B. im Sinne der Additivität der Filmhöhe, findet keine Berücksichtigung. Wird jedoch durch den Bindertropfen am Kontaktpunkt auf Kollisionspartner *A* das *Stokes*-Kriterium nicht erfüllt, wird auch der im Fall „nass-nass“ vorhandene Tropfen auf *B* betrachtet. So werden beide Tropfen – wenn auch separat – bei der Beurteilung der Kollision einbezogen.

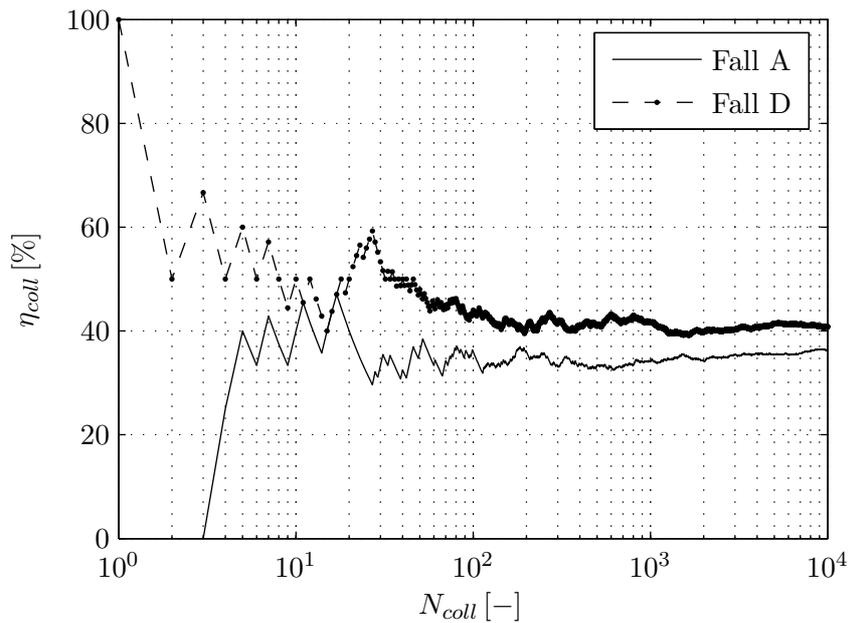
### Fall D

Auch der Grenzfall D lässt sich als stochastisches Experiment interpretieren. Es werden dabei gleichzeitig zwei Würfel aus einer Stichprobe von  $N_p = 5$  entnommen. Jeder Würfel verkörpert hier nur eine einzige Augenzahl („1“ = nass und „nicht 1“ = trocken), muss also nicht mehr geworfen werden. Es existieren nur ein nasses bzw. vier trockene Partikel, teilweise Benetzung (Differenzierung der Augenzahl des Würfels) muss nicht berücksichtigt werden. Wie im zuvor genannten Fall A existieren nach Gleichung 6.11 zehn mögliche Varianten für die Kombination der beiden ausgewählten Würfel. Würfel 2 repräsentiere das benetzte Partikel, woraus sich vier erwünschte Kombinationen für eine nasse Kollision ergeben: 2 - 1, 2 - 3, 2 - 4 und 2 - 5. Ist einer der beiden Kollisionspartner das Partikel 2, gilt die Kollision automatisch als nass. Die Wahrscheinlichkeit kann entsprechend

$$P_{wet} = \frac{4}{10} = 0,40 \quad (6.13)$$

bestimmt werden. Fall A und Fall D werden in Abbildung 6.11 für eine wachsende Anzahl an Kollisionen miteinander verglichen. In beiden Fällen liefert die Simulation die erwartete Wahrscheinlichkeit. Trotz gleichem Verhältnis  $N_{drop}/N_p$  sind die theoretischen Kollisionseffizienzen unterschiedlich. Die Art der Benetzung muss also zur Beurteilung der Kollisionseffizienz in diesem theoretischen Grenzfall immer mit berücksichtigt werden.

Im Fall A wurde jeweils regelmäßig ein Tropfen pro Partikel platziert. Dessen Bedeckungsgrad  $\varphi_{wet}$  ist bekannt, woraus sich die Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision ergab. Zur

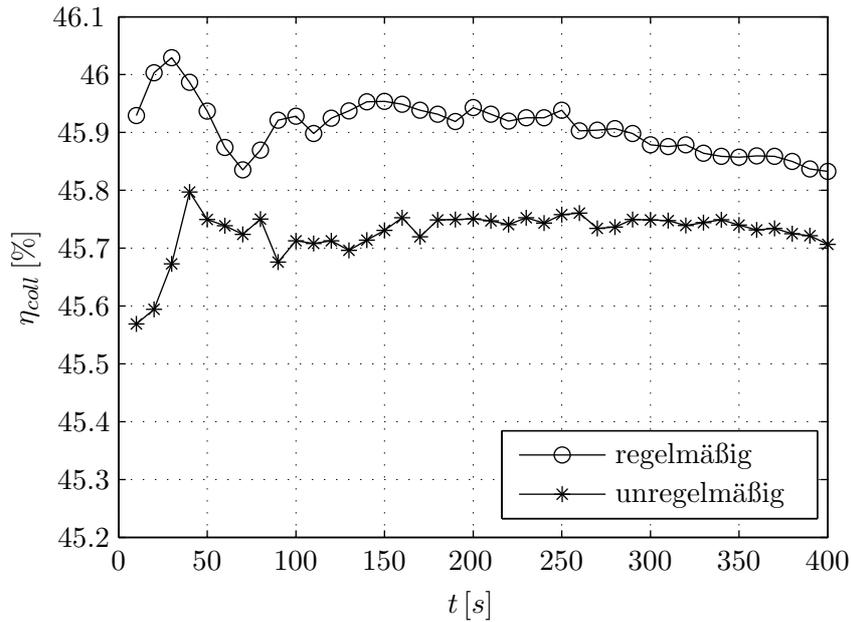


**Abbildung 6.11:** Theoretische Kollisionseffizienzen für Fall A und D. Beide Systeme unterscheiden sich in der Verteilung der Tropfen pro Partikel. Letztere beeinflusst die Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision signifikant. Parameter aus Tabelle 5.2.

Bestätigung des Einflusses der Tropfenverteilung wird in Abbildung 6.12 die aus Abbildung 6.1 entnommene Kollisionseffizienz im Fall A für eine regelmäßige Ausgangsverteilung aufgetragen (ein Tropfen pro Partikel). Im Vergleich dazu wird die Simulation von Fall A nach Abschnitt 6.1.1 mit der in Fall C erzeugten Verteilung als Ausgangssituation der Rechnung wiederholt. Das System enthält auch hier  $N_{drop}(t=0) = 1000$  Tropfen. Diese sind jedoch – wie in Abbildung 6.6 ( $k_{i,coll,p} = 10 s^{-1}$ ) dargestellt – auf den Partikeln verteilt. Eine weitere Zugabe an Tropfen während der Simulation erfolgt gemäß Tabelle 6.1 nicht. Bei ungleichmäßiger Verteilung der Tropfen bleibt der stationäre Wert der Kollisionseffizienz etwas unter dem Gleichgewicht des Falles A. Dieser Effekt lässt sich durch die Überlappung der zufällig abgeschiedenen Tropfen erklären und wurde bereits in Abschnitt 6.1.3 diskutiert. Die Überlappung sorgt für eine Reduktion der theoretisch benetzten Partikeloberfläche  $N_{drop} \cdot A_{drop}$ . Beide Gleichgewichte bilden sich schnell aus. Die Kinetik ist daher unbeeinflusst von der Tropfenverteilung. Die Differenz der Endwerte bei regelmäßiger und unregelmäßiger Tropfenabscheidung nach  $t_{process} = 400 s$  ist jedoch sehr klein und beträgt etwa 0,1 Prozentpunkte.

## 6.2 Experimentell

Die hier vorgestellten Wirbelschichtagglomerationsversuche wurden den Arbeiten von Hampel (2010) und Terrazas-Velarde (2010) entnommen. Eine Übersicht der variierten Prozessparameter wird in den Tabellen 6.2 (Hampel, 2010) und 6.3 (Terrazas-Velarde, 2010) gegeben. Die Bezeichnungen der Versuche sind den Ursprungsarbeiten entnommen. Beide Studien wurden an einer Wirbelschichtanlage DN 150 mit identischer peripherer Messtechnik durchgeführt. Diese wird in Abschnitt 6.2.1 genauer beschrieben. Die Partikel wurden als Probe kontinuierlich dem laufenden Prozess entnommen und hinsichtlich ihrer Größe bzw. mittleren Feuchte untersucht. Die dafür verwandte Messtechnik wird in Abschnitt 6.2.2 näher erläutert. Beide Arbeiten setzen Glaspartikel (unporös) und Aluminiumoxid-Partikel (porös) als Trägermaterialien ein, wässrige Zelluloselösung diente als Binderflüssigkeit zur Aggregation der Primärpartikel.



**Abbildung 6.12:** Simulation des Grenzfalles A mit regelmäßiger Verteilung von einem Tropfen pro Partikel (Abschnitt 6.1.1). Ergänzend wird die gleiche Simulation mit der unregelmäßigen Verteilung der Tropfen nach Abbildung 6.6 dargestellt. Parameter aus Tabelle 5.2.

Zur Überprüfung der Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment wird im Folgenden entweder die mittlere Partikelgröße  $\bar{d}_p/\bar{d}_{p,0}$  oder die Partikelanzahl  $N_p/N_{p,0}$  im Realsystem, jeweils bezogen auf deren Anfangswert, gebraucht. Der Durchmesser  $\bar{d}_p(t=0) = \bar{d}_{p,0}$  der Partikel entspricht dabei gerade dem Primärpartikeldurchmesser  $\bar{d}_{pp}$ . Die anfängliche Partikelanzahl stimmt ebenso mit der Anzahl an Primärpartikeln im System überein:  $N_p(t=0) = N_{p,0} = N_{pp}$ . Die Messinformation der Experimente von Hampel (2010) liegt zunächst nur als kumulative Anzahlverteilung  $Q_0 = f(d_p)$  zu den Zeitpunkten der Probenahme vor. Somit muss  $N_p$  auf Basis dieser Verteilung errechnet werden. Hierbei muss die transiente Veränderung der Partikeldichte bzw. -porosität berücksichtigt werden, siehe Abschnitt 4.3.4. Terrazas-Velarde (2010) bereitet ihre Messergebnisse  $Q_0(d_p)$  dagegen eigenständig auf. Sowohl Partikelanzahl als auch Größe können ihrer Arbeit dadurch direkt entnommen werden, die ursprüngliche Summenverteilung liegt aber nicht mehr vor. Die in Teilkapitel 6.3 dargestellten experimentellen Verläufe  $N_p(t)$  wurden unter Voraussetzung einer konstanten Agglomeratporosität  $\varepsilon_p = 0,6$  durch die Autorin ermittelt. Die Skalierung zwischen Simulationsvolumen und realem Prozess gelingt über die mittlere Masse der Einzelpartikel. Wie auch relative Größen sind solche mittleren Werte in beiden Systemen gleich. Die Partikelanzahl im Simulationsvolumen wird während der Rechnung zur Sicherung der statistischen Stabilität konstant gehalten, vergleiche Abschnitt 3.2.2. Die Partikelanzahl im Realsystem folgt aus

$$N_p = \frac{M_{bed}}{\bar{M}_{p,MC}} \quad . \quad (6.14)$$

Gebrochene Werte von  $N_p$  werden auf die jeweils niedrigere ganze Zahl abgerundet. Betrachtet man eine Prozesszeit von  $t_{process} = 1000 \text{ s}$  mit dem in Tabelle 5.2 gegebenen Parametersatz, entspricht die Feststoffmasse an eingedüstem Binder gerade  $M_b = 3,38 \text{ g}$  bzw.  $0,4\%$  der vorgelegten Schichtmasse.  $M_{bed}$  wird während des Prozesses daher als konstant angenommen. Die Zugabe und Spreitung von Binderfeststoff auf den Partikeln wird vernachlässigt.

**Tabelle 6.2:** Übersicht der Wirbelschichtversuche von Hampel (2010).

Material	Bezeichnung	$M_{bed}$ [g]	$\vartheta_{g,in}$ [°C]	$\dot{M}_g$ [kg/h]	$\dot{V}_l$ [ml/h]	$w_b$ [Massen-%]
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	081105D	500	70	30	300	2
	081105E	500	70	20	200	2
	081112C	500	90	20	200	6
	081113A	500	70	25	200	6
	081113B	500	70	30	200	6
	081114C	500	90	20	200	4
	081122A	500	50	20	200	6
	081122C	500	100	20	200	6
	081205A	500	90	20	200	2
	090123C	500	70	30	200	2
090130A	500	70	20	200	6	
Glas	080630A	850	70	20	300	2
	080714B	850	80	20	200	6
	080716A	850	70	25	200	6
	080718A	850	80	20	200	2
	080718B	850	80	20	200	4
	080804A	850	70	20	200	2
	080805C	850	70	25	300	6
	080805D	850	70	30	300	6
	081120C	850	50	25	200	6
	081120E	850	100	25	200	6
090130E	850	70	20	300	6	

### 6.2.1 Wirbelschichtanlage

Die in dieser Arbeit dargestellten Versuchsergebnisse wurden an einer modifizierten, diskontinuierlich arbeitenden Wirbelschichtanlage vom Typ GPCG 1.1 der Firma Glatt GmbH gewonnen. Die Anlage verfügt über eine 450 mm hohe zylindrische Wirbelkammer aus Polyacryl. Diese wird am unteren Ende durch einen Anströmboden aus Sintermetall mit einem Durchmesser von  $d_{base,app} = 150\text{ mm}$  begrenzt. Die Fluidisierung des Feststoffes erfolgte mit trockener komprimierter Luft, die dem zentralen Druckluftnetz entnommen wurde (Vordruck  $p = 8\text{ bar}$ ). Deren Durchsatz wurde mit einem thermischen Massendurchflussmesser F-106BI der Firma Bronkhorst Mättig GmbH bestimmt. Das Prozessgas wurde über einen Elektroheizer (maximal 3,96 kW) temperiert und von unten in die Wirbelkammer eingeleitet. In einer Höhe  $h_{nozzle} = 250\text{ mm}$  über dem Anströmboden wurde zentrisch die außenmischende Zweistoffdüse 970/0 S4 der Firma Düsen-Schlick GmbH installiert. Die Düsenluft wurde ebenfalls über thermische Massendurchflussmessung geregelt (Typ F-112AC, Bronkhorst Mättig GmbH). Die Binderflüssigkeit wurde mittels einer Doppelkolbenpumpe vom Typ LDP-31 der Firma Labortechnik Heinz Sewald vom Vorlagebehälter zur Düse gefördert. Die Fördermenge wurde durch Wägung des Vorlagebehälters kontrolliert. Zur Entnahme von Probenmaterial im laufenden Prozess befindet sich ein seitlicher Stutzen an der Wirbelkammer. Aufgrund des Überdruckes in der Prozesskammer konnte Probenmaterial durch Öffnen des Anschlusses leicht entnommen werden. Oberhalb der Kammer wird die Anlage durch eine Textilfilterkassette in einem erweiterten Querschnitt

**Tabelle 6.3:** Übersicht der Wirbelschichtversuche von Terrazas-Velarde (2010).

Material	Bezeichnung	$M_{bed}$ [g]	$\vartheta_{g,in}$ [°C]	$\dot{M}_g$ [kg/h]	$\dot{M}_l$ [g/h]	$w_b$ [Massen-%]
$\gamma$ - $Al_2O_3$	E.16	300	30	58	420	4
	E.17	300	30	58	420	8
	E.18	300	30	58	420	10
Glas	E.01	500	30	100	100	8
	E.02	500	30	100	300	8
	E.03	500	30	100	500	8
	E.04	500	30	100	300	4
	E.05	500	30	100	300	10
	E.06	500	80	87	300	4
	E.07	500	80	87	300	8
	E.08	500	50	95	300	10
	E.09	500	80	87	300	10
	E.10	500	30	70	300	8
	E.11	500	30	110	300	8
	E.12	750	30	100	450	8
	E.13	1000	30	100	600	8
	E.14	750	80	87	450	8
	E.15	1000	80	87	600	8

begrenzt, sodass ausgetragene Partikel durch periodisches mechanisches Abrütteln der Filter wieder dem Prozess zugeführt werden konnten. Zur Bestimmung der Gasfeuchten am Ein- und Austritt des Prozessraumes wurden Bypässe entnommen und mittels Infrarot-Spektrometer der Firma Fisher-Rosemount, Typ NGA 2000 MLT3, bemessen. Um Abhängigkeiten des Messverfahrens von Absolutdruck, Luftfeuchte und -temperatur der Umgebung am Messtag zu kompensieren, wurden die Infrarot-Spektrometer mit Hilfe eines Taupunktspiegel-Hygrometers der Firma Michell Instruments Ltd (Typ OPTIDEW VISION) mit synthetischer Luft (relative Feuchte  $\phi = 0\%$ ) und gesättigter Luft ( $\phi = 100\%$ ) in einem Zweipunktverfahren kalibriert und linearisiert. Taupunktspiegel-Hygrometer weisen eine höhere Genauigkeit bei jedoch schlechterer Dynamik als Infrarot-Spektrometer auf (Wernecke, 2005). Wenn die Feuchtemessung im Prozess mit hoher Präzision durchgeführt werden kann, erlaubt ein Schluss der Wassermassenbilanz zwischen Eindüsung, Gasein- und -austritt eine Aussage zur Akkumulation von Feuchte im Feststoff. Eine differenzierte Angabe über die Verteilung der Feuchte lässt sich dadurch jedoch nicht erstellen. Die Wirbelschichtanlage ist weiterhin mit einer Reihe von Temperatur- (NiCr-Ni, Typ K) und Drucksensoren an Eintritt, Austritt und innerhalb der Prozesskammer ausgerüstet. Die einzelnen Messwerte wurden mit Hilfe der Datenerfassung OMB-DAQ-56 der Firma OMEGA Engineering aufbereitet und zusammengeführt. Mit einer Taktrate von zwei Sekunden wurden die Messwerte unter Anwendung der Messwerterfassungssoftware DASYLAB (National Instruments Corp.) aufgezeichnet. Eine detaillierte Beschreibung – insbesondere der Feuchtemesstechnik – wie auch ein Fließschema der Anlage finden sich in Hampel (2010). Dort sind ebenso weiterführende Angaben zu verwendeten Sensoren und deren Messprinzipien dokumentiert.

### 6.2.2 Off-line-Messtechnik

Die entnommenen Partikelproben wurden hinsichtlich deren Feuchte und Partikelgröße untersucht. Zur Bestimmung der Größenverteilung wurde das Messsystem CAMSIZER der Firma Retsch GmbH eingesetzt. Hierbei werden Partikel über eine Endlosförderung durch einen Messschacht transportiert und dort durch ein Zwei-Kamera-System optisch ausgewertet. Die zweidimensionale Projektion der Partikel kann zur Auswertung eines flächengleichen Kreises, als *Feret*-Durchmesser (maximale Sehnenlänge) oder als kleinste Sehnenlänge in eine Partikelgröße umgesetzt werden. Der Messbereich des Gerätes liegt bei  $d_p = 0,02 \dots 30 \text{ mm}$ . Dieser wird durch die überlappenden Messfelder einer hochauflösenden Kamera und einer Kamera mit größerem optischen Raster abgedeckt. Die interne Verarbeitung der Größeninformation erfolgt in  $10^4$  Klassen, die sich zur Ausgabe jedoch reduzieren lassen. Weiterführende Informationen zum Messverfahren finden sich z. B. in Heinrich u. a. (2009) oder Hampel (2010).

Zur Angabe der mittleren Partikelfeuchte wurde die gravimetrische Bestimmung nach DIN EN ISO 1666 angewendet. Dazu wurden die dem Prozess entnommenen Partikel mit der Hochpräzisionswaage MC 1 ANALYTIC AC 210 S der Firma Sartorius AG zunächst direkt nach Entnahme vermessen. Nach einem 24-stündigem Aufenthalt in dem Vakuumtrockenschrank VO 400 (Memmert GmbH und Co. KG) wurde der Feststoff in einem Exsikkator dreißig Minuten lang abgekühlt, um dann dessen Trockenmasse  $M_s$  bestimmen zu können. Aus der Differenz der Massen in feuchtem und trockenem Zustand ergibt sich die Beladung des Feststoffes

$$X = \frac{M_w}{M_s} \quad (6.15)$$

als Quotient der Masse des enthaltenen Wassers  $M_w$  und des trockenen Feststoffes.

### 6.2.3 Versuchsmaterialien

Das verwendete Modellsystem besteht aus der Binderflüssigkeit und dem Trägerfeststoff. Als Binder wurde eine wässrige Zelluloselösung Hydroxyl-Propyl-Methyl-Cellulose (HPMC) eingesetzt. Das HPMC wurde als feinkörniger Feststoff von der Firma ShinEtsu unter dem Handelsnamen PHARMACOAT 606 bezogen. Es liegt als weißes Pulver ( $\rho_b = 1310 \text{ kg/m}^3$ ) vor und wurde zur Herstellung des Binders in erwärmtem destilliertem Wasser ( $\vartheta_w \approx 70^\circ\text{C}$ ) gelöst. Bei Verfestigung durch Trocknung bildet HPMC einen amorphen Rückstand auf den Partikeln. Fungiert der Binder dabei als Kontaktmittel zwischen zwei Partikeln, resultiert daraus eine hohe Festigkeit der entstandenen Binderbrücke. Hampel (2010) gibt eine Löslichkeitsgrenze von  $w_{b,crit} = 0,16$  an, Terrazas-Velarde (2010) dokumentiert einen Wert von  $w_{b,crit} = 0,30$ . Anwendung findet HPMC als Füllmaterial, Bindemittel und zur Viskositäts-erhöhung von flüssigen Rezepturen in der Pharma- und Lebensmittelindustrie. Die Viskosität der HPMC-Lösung (Anhang D.2) und die Dichte (Anhang D.3) liegen als Messreihe vor und wurden durch kontinuierliche Funktionsausdrücke angepasst. Bei der Dichte wurde eine lineare Abhängigkeit vom Massenanteil des Binderfeststoffes  $w_b$  in Lösung festgestellt, die Viskosität verhält sich exponentiell dazu. Beide Funktionen werden auch zur Extrapolation der Stoffeigenschaften über den gemessenen Bereich hinaus verwendet. Für die Oberflächenspannung ermittelte Hampel (2010) einen weitgehend konstanten Wert von  $\sigma_l(w_b = 0,04 \dots 0,14) = 43,57 \text{ mN/m}$ .

Der verwendete Feststoff kann nach seiner Porosität unterschieden werden. Daraus ergeben sich Konsequenzen für die Kinetik des Prozesses, was durch Terrazas-Velarde u. a. (2011b) untersucht wurde. Zum einen wurden poröse Aluminiumoxid-Partikel (Konfiguration:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Hersteller: Sasol Germany GmbH) mit einer großen inneren Oberfläche untersucht. Diese weisen außerdem eine hohe Hygroskopizität auf. Sie werden vorrangig als Katalysatoren in industriellen Anwendungen eingesetzt (Groenewold, 2004). Die verwendeten Glaspartikel (Hersteller: Cerablast) sind kompakt ( $\varepsilon_p \approx 0$ ) und damit durch eine wesentlich höhere Partikeldichte gekennzeichnet

(Tabelle 6.5), was Einfluss auf die Fluidisierungseigenschaften in der Wirbelschicht nimmt. Anwendung finden die Glaspartikel vorrangig bei der Bearbeitung von Oberflächen (Hampel, 2010). Beide Partikelmaterialien weisen eine hohe Sphärizität auf und eignen sich damit als Modellsystem. Nach Auswertung von Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Primärpartikel erkennt Hampel (2010) im Gegensatz zu den sehr glatten, kompakten Glaspartikeln wesentlich rauhere Oberflächen bei den  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Partikeln. Diese weisen kristallartige Oberflächenstrukturen auf. Aufgrund der schwierigen Quantifizierung der Oberflächenrauigkeiten werden dazu Annahmen getroffen. Diese wurden in Abschnitt 5.2.2 begründet. Tabelle 6.4 stellt die Eigenschaftswerte der verwendeten Primärpartikel gegenüber.

**Tabelle 6.4:** Stoffwerte der verwendeten Primärpartikelmaterialien.

Beschreibung	Symbol	Einheit	$\gamma$ - $Al_2O_3$	Glas	Quelle
Porosität	$\varepsilon_{pp}$	[-]	0,75	0	Terrazas-Velarde (2010)
Porendurchmesser	$d_{pore}$	[nm]	8	0	Hampel (2010)
Oberflächenrauigkeit	$h_a$	[ $\mu m$ ]	5	1	Annahme <sup>1</sup>
Restitutionskoeffizient	$e$	[-]	0,6	0,8	Terrazas-Velarde (2010)
Sphärizität	$\Phi$	[-]	0,94	0,97	Terrazas-Velarde (2010)
Kontaktwinkel von HPMC	$\vartheta$	[°]	60	40	Terrazas-Velarde (2010)

Die Primärpartikel weisen auch innerhalb der gleichen Materialgruppe unterschiedliche Größenverteilungen auf: Hampel (2010) verwendet kleinere Primärpartikel als Terrazas-Velarde (2010). Generell sind die Verteilungen der Glaspartikel enger als die von  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Die Simulation eines Versuches wurde dagegen mit den konkreten Verteilungsparametern, also dem mittleren Durchmesser und dessen Standardabweichung, initialisiert. Die Autoren geben unterschiedliche Dichten in Abhängigkeit von der Größe der Primärpartikel an. Diese wurden durch Messung ermittelt (Terrazas-Velarde, 2010) bzw. sind der Literatur entnommen (Hampel, 2010). Bei der Simulation des jeweiligen Versuches wird wiederum die zugewiesene Dichte eingesetzt. Tabelle 6.5 vergleicht mittlere Primärpartikelgrößen und zugehörige Dichten beider Studien.

**Tabelle 6.5:** Mittlere Durchmesser  $d_{50}$  und Dichten  $\rho_{pp}$  der verwendeten Primärpartikel.

Material	Hampel (2010)		Terrazas-Velarde (2010)	
	$d_{50}$ [ $\mu m$ ]	$\rho_{pp}$ [ $kg/m^3$ ]	$d_{50}$ [ $\mu m$ ]	$\rho_{pp}$ [ $kg/m^3$ ]
$\gamma$ - $Al_2O_3$	140	1040	360	1400
Glas	85	2500	400	2400

#### 6.2.4 Vergleich von Simulation und Experiment

Zur experimentellen Validierung der Simulation werden Wirbelschichtversuche sowohl mit kompakten Glaspartikeln als auch porösen  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Partikeln verglichen. Diese wurden im Rahmen der Dissertation von Hampel (2010) durchgeführt und sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die Messdaten von Terrazas-Velarde (2010) (Tabelle 6.3) bilden die Grundlage zur Strukturuntersuchung der Partikel im folgenden Teilkapitel 6.3. Neben dem Trägerfeststoff wurden auch wesentliche Prozessparameter wie

<sup>1</sup>Vergleiche Abschnitt 5.2.2.

- Gaseingangstemperatur  $\vartheta_{g,in}$ ,
- Massenstrom des Fluidisationsgases  $\dot{M}_g$ ,
- Volumenstrom des Binders  $\dot{V}_l$  und
- Feststoffmassenanteil der Binderflüssigkeit  $w_b$

mehrstufig variiert. Diese werden u. a. in den Arbeiten von Watano u. a. (1996), Schaafsma (2000), Peglow (2005) oder auch Tan u. a. (2006) als Schlüsselparameter identifiziert. Die Simulation wurde mit den Ausgangsgrößen des Experimentes initialisiert. Die Größenverteilungen der Primärpartikel gleichen sich dabei in Mittelwert  $\bar{d}_{pp}$  und Standardabweichung  $\sigma_{d_{pp}}$ , siehe auch Abschnitt 4.3.1. Tabelle 6.6 stellt materialabhängige Unterschiede für beide Feststoffe zusammen. Die Bettmasse wurde in den Versuchen so gewählt, um jeweils gleiche Füllhöhen bzw. Schüttvolumina bei beiden Feststoffen ( $V_{bed} \approx 0,6 l$ ) herzustellen (Hampel, 2010). Die Anzahl der Simulationspartikel betrug jeweils  $N_{p,MC} = 1000$ . Dies entspricht einer aussagekräftigen Stichprobe, erlaubt aber auch eine deutliche Verfielfachung der Primärpartikelanzahl bei vertretbarem Rechenaufwand. Das Simulationsvolumen wurde auf  $N_{pp,MC,max} = 10^4$  begrenzt. Wird  $N_{pp,MC,max}$  durch das Duplizieren von aggregierten Partikeln vor dem Ablauf der eigentlich vorgegebenen Simulationszeit von  $t_{process} = 1000 s$  erreicht, bricht die Simulation ab. Dies dient der Begrenzung der Rechenzeit und erklärt auch die unterschiedlichen Laufzeiten einzelner Simulationen. Die Kollisionsfrequenz nach Gleichung 5.33 wurde durch die Wahl eines konstanten Vorfaktors  $F_{coll}$  (einheitenlos) an die Versuchsergebnisse beider Feststoffe angepasst. Wie auch in der Arbeit von Terrazas-Velarde (2010) erwähnt wird, existiert bisher kein zuverlässiges Modell zur Bestimmung der Kollisionshäufigkeit eines Partikels in Abhängigkeit von der Fluidodynamik in Gas-Feststoff-Wirbelschichten. Daher wird diese Anpassung notwendig.

**Tabelle 6.6:** Ausgangsgrößen von Experiment und Simulation in Abhängigkeit von dem verwendeten Primärpartikelmaterial.

Beschreibung	Symbol	Einheit	$\gamma-Al_2O_3$	Glas
Vorfaktor Kollisionsfrequenz	$F_{coll}$	[–]	0,2	0,1
Bettmasse	$M_{bed}$	[kg]	0,50	0,85

Die nun folgenden Plots zeigen die systematische Variation der angesprochenen Prozessparameter für jeweils beide Feststoffe. Das Hauptaugenmerk bei der Simulation liegt hierbei auf der richtigen Vorhersage von experimentellen Trends. Statt jeden messtechnisch ermittelten Punkt genau zu treffen, sollen vielmehr die Einflüsse der Prozessgrößen auf das Wachstum zweier verschiedenartiger Trägerpartikel qualitativ richtig wiedergegeben werden. Kreuzvergleiche zwischen Resultaten für Glas und  $\gamma-Al_2O_3$  sind nicht möglich, da unterschiedliche Referenzversuche zugrunde gelegt werden (Tabelle 6.2). Das bedeutet, dass neben der variierten Prozessgröße auch sämtliche andere Parameter für die Agglomeration beider Materialien innerhalb einer Versuchsreihe nicht notwendigerweise übereinstimmen. Ohnehin anders ist auch die Partikelgröße und -dichte der Trägerpartikel, siehe Tabelle 6.5. Die dargestellten Simulationen kombinieren die in Kapitel 5 diskutierten Mikroprozessmodelle. Aufgrund der Materialbeschaffenheit findet die Einsaugung von gespreiteter Flüssigkeit bei Glaspartikeln keine Anwendung. Poröse Aluminiumoxid-Partikel weisen zu Beginn eines Prozesses oftmals zunächst eine charakteristische Benetzungsphase mit nur mäßigem Wachstum auf. Dabei werden zunächst Poren durch gespreiteten Binder teilgesättigt, was zu einer Deaktivierung von Tropfen auf der Oberfläche bei kürzerer Verweilzeit führt. Unporöse Partikel (z. B. Glas) weisen gleichmäßigeres Wachstum von Beginn der Eindüsung an auf. Hier ist die Binderflüssigkeit ausschließlich der Trocknung unterworfen.

Die nachfolgende Tabelle 6.7 führt die Simulationszeiten  $t_{CPU}$  für die Parametervariationen aus Tabelle 6.2 auf. Die Rechnungen wurden auf einem Desktop-PC (Windows 7 Professional) mit Intel XEON Prozessor E5620 (2,4 GHz, 2 Prozessoren á 4 Kerne) und 12 GB RAM (Arbeitsspeicher) durchgeführt. Die Versuche sind in ansteigender Richtung des variierten Parameters dargelegt. Mehrfach verwendete Versuche werden pro Versuchsreihe wieder aufgeführt. Diese Dopplung dient der besseren Lesbarkeit, vergleiche z. B. Versuch 081112C. Die in der Regel deutlich längeren Rechenzeiten bei der Verwendung von Aluminiumoxid-Partikeln gehen u. a. auf höhere Kollisionshäufigkeiten  $k_{coll,p}$  zurück. Vergleiche dazu deren Vorfaktoren  $F_{coll}$  bei Verwendung beider Feststoffe in Tabelle 5.2. Ein direkter Vergleich der Simulationen hinsichtlich der Rechenzeit ist außerdem kaum möglich, da die simulierten Prozesszeiten je nach Erreichen von  $N_{pp,MC,max}$  schwanken. Ein Extrembeispiel dazu ist der Versuch 090130E in Abbildung 6.16. Hier konnten aufgrund des drastischen Partikelwachstums nur etwa  $t_{process} \approx 450$  s simuliert werden.

**Tabelle 6.7:** Rechenzeiten der Simulationen zur Parametervariation aus Tabelle 6.2.

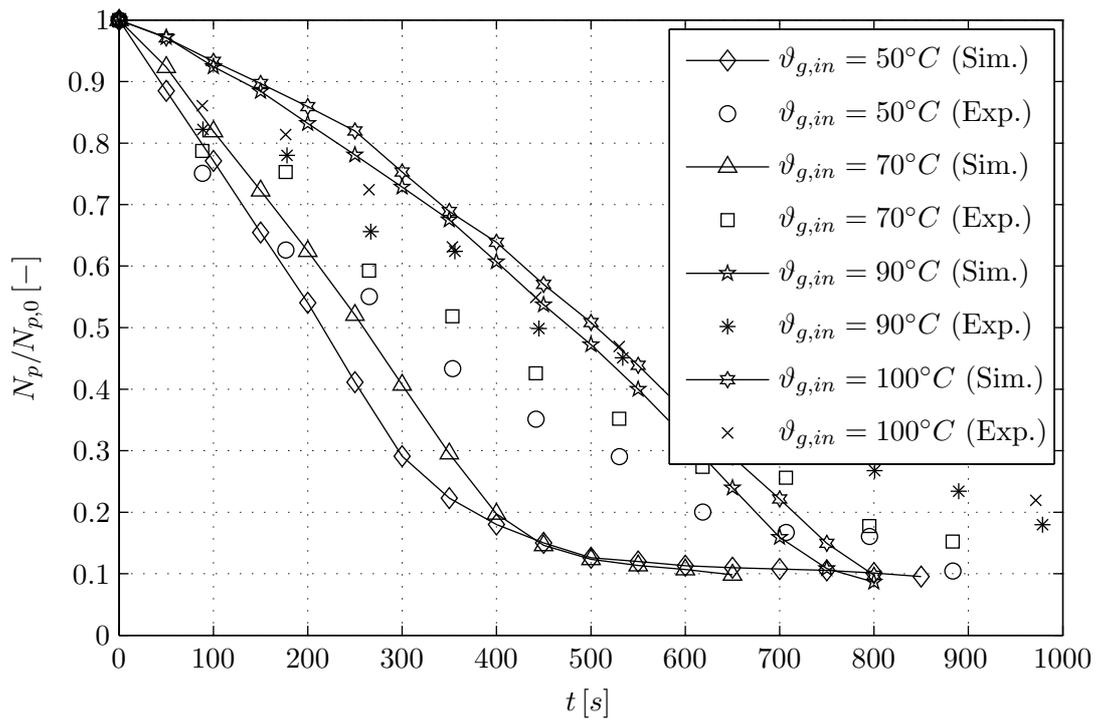
Parameter	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$t_{CPU}$ [h]	Glas	$t_{CPU}$ [h]
$\vartheta_{g,in}$	081122A	100,6	081120C	10,8
	090130A	37,8	080716A	9,4
	081112C	25,2	081120E	1,4
	081122C	19,5		
$\dot{M}_g$	090130A	37,8	090130E	7,7
	081113A	71,9	080805C	14,6
	081113B	49,2	080805D	10,9
$\dot{V}_l$	090123C	7,0	080716A	9,4
	081105D	11,1	080805C	14,6
$w_b$	081205A	11,5	080718A	11,3
	081114C	20,1	080718B	9,0
	081112C	25,2	080714B	7,4

### Variation der Gaseingangstemperatur

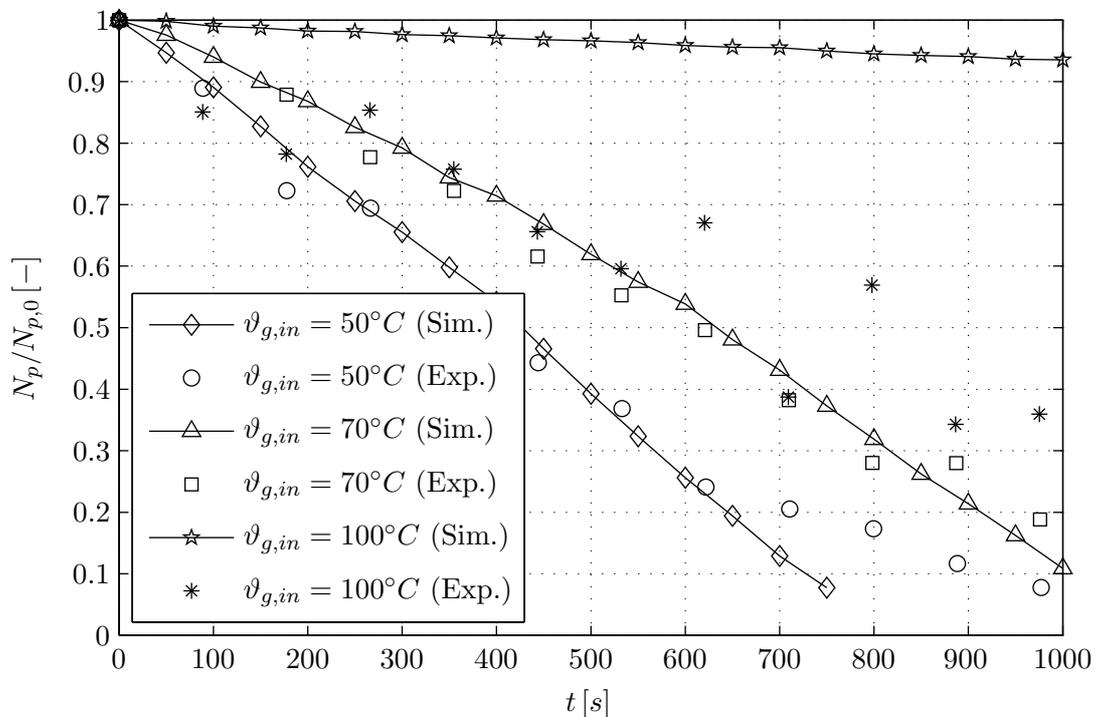
Abbildung 6.13 ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) und 6.14 (Glas) zeigen die Abnahme der Partikelanzahl für unterschiedliche Gaseintrittstemperaturen in die Prozesskammer. Der Erwartung nach verlangsamt eine Erhöhung der Temperatur das Wachstum der Partikel. Diese Aussage wird durch beide Messreihen bestätigt. Die Gaseingangstemperatur hat direkten Einfluss auf die Vortrocknung freier Tropfen während des Fluges von der Düse in die fluidisierte Schüttung (Abschnitt 5.3.1), als auch auf die Verweilzeit eines gespreiteten flüssigen Tropfens auf einem Partikel (Abschnitt 5.3.2). Erreicht der Tropfen den kritischen Bindermassenanteil  $w_{b,crit}$ , führt eine Kollision zweier Partikel im benetzten Bereich zum Rückprall. Der Einfluss der Gastemperatur lässt sich auch anhand des *Stokes*-Kriteriums veranschaulichen. Durch den Anstieg der Viskosität des Binders verändert sich zum einen die viskose *Stokes*-Zahl nach Gleichung 4.3. Zum anderen wird die Filmdicke  $h_{drop}$  auf dem Partikel reduziert, was wiederum die kritische *Stokes*-Zahl nach Gleichung 4.7 verringert. Der Verlauf beider Größen als Funktion des Bindermassenanteils  $w_b$  ist beispielhaft in Abbildung 5.12 dargestellt. Anhand des Vergleichs von viskoser und kritischer *Stokes*-Zahl innerhalb des *Stokes*-Kriteriums kann dann die Aggregationsfähigkeit der Partikel unter den gegebenen Bedingungen beurteilt werden. Die Beschleunigung der Trocknung eines Tropfens wird vor allem durch eine höhere Triebkraft  $\Delta Y$  vermittelt, siehe z. B. Gleichung 5.93. Betrachtet man die Versuche 081120C ( $\vartheta_{g,in} = 50^\circ\text{C}$ ) und 081120E ( $\vartheta_{g,in} = 100^\circ\text{C}$ ) in Abbildung 6.14, so weist das Gas bei der höheren Temperatur eine Sättigungsbeladung von  $Y_{sat} = 29,2\text{ g/kg}$  auf (zur Berechnung siehe Anhang B.2.1). Im Gegensatz dazu liegt die Beladung bei dem niedrigeren Temperaturniveau gerade bei  $Y_{sat} = 13,4\text{ g/kg}$ , reduziert sich also auf weniger als die Hälfte. Die Eintrittsbeladung  $Y_{in} = 0,68\text{ g/kg}$  war dagegen bei beiden Versuchen gleich. Aus energetischer Sicht muss die niedrigere Temperatur vorgezogen werden. Bei beiden Versuchen liegt die maximale Verdampfungsleistung nach Anhang C.2.1 bei  $Y_{out} = 8,3\text{ g/kg}$ . Das Prozessgas wird also bestenfalls teilgesättigt, Trocknerkapazität bleibt ungenutzt.

Im Fall poröser Partikel (Abbildung 6.13) wird das langsamere Wachstum bei hohen Gaseintrittstemperaturen ( $\vartheta_{g,in} = 90^\circ\text{C}$  und  $\vartheta_{g,in} = 100^\circ\text{C}$ ) zumindest bis zu einer Prozesszeit von  $t_{process} < 700\text{ s}$  durch die Simulation gut vorhergesagt. Sowohl im Experiment als auch in der Simulation werden in dem hohen Temperaturbereich kaum noch Unterschiede zwischen den Verläufen  $N_p/N_{p,0}$  deutlich. Die Partikel wachsen also mit ähnlichen Geschwindigkeiten. Bei niedrigeren Temperaturen gibt die Simulation ein stärkeres Wachstum vor, als im Experiment beobachtet werden konnte. Richtig beschrieben wird jedoch der erwartete Trend: Niedrigere Eintrittstemperaturen des Gases forcieren das Wachstum der Partikel.

Abbildung 6.14 zeigt die Wirkung der Gastemperaturvariation auf die Agglomeration von unporösen Partikeln. Die experimentellen Verläufe der Temperaturen  $\vartheta_{g,in} = 50^\circ\text{C}$  und  $\vartheta_{g,in} = 70^\circ\text{C}$  am Apparateintritt werden darin gut durch die Simulation wiedergegeben. Simulation und Experiment verlaufen nahezu deckungsgleich. Im Gegensatz dazu besteht bei  $\vartheta_{g,in} = 100^\circ\text{C}$  eine große Diskrepanz zwischen Rechnung und Messung. Die relative Partikelanzahl fällt in der Simulation auf gerade einmal 93%, während die Messung auf unter 40% absinkt. Die Verweildauer der Tropfen wird in dieser Simulation scheinbar unterschätzt. Durch die kürzere Verweilzeit sinkt auch die Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision vor dem endgültigen Austrocknen der Tropfen. Der experimentelle Verlauf weist nach etwa  $t_{process} \approx 600\text{ s}$  einen Anstieg der Partikelanzahl auf. Dies deutet auf das vermehrte Auftreten von Bruch hin. Eine zweite mögliche Erklärung liegt in der eventuell verminderten Repräsentanz der Probenahme zu diesem Zeitpunkt. Gleiches gilt auch für  $t_{process} \approx 800\text{ s}$ . Im übrigen Verlauf zeigen die experimentellen Werte für  $\vartheta_{g,in} = 70^\circ\text{C}$  und  $\vartheta_{g,in} = 100^\circ\text{C}$  eine ähnliche Aggregationskinetik auf.



**Abbildung 6.13:** Agglomeration von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei Variation der Gaseingangstemperatur: Versuche 081122A ( $50^\circ\text{C}$ ), 090130A ( $70^\circ\text{C}$ ), 081112C ( $90^\circ\text{C}$ ), 081122C ( $100^\circ\text{C}$ ). Vergleiche Tabelle 6.2. Die durchgezogenen Kurven entsprechen der jeweiligen Simulation.



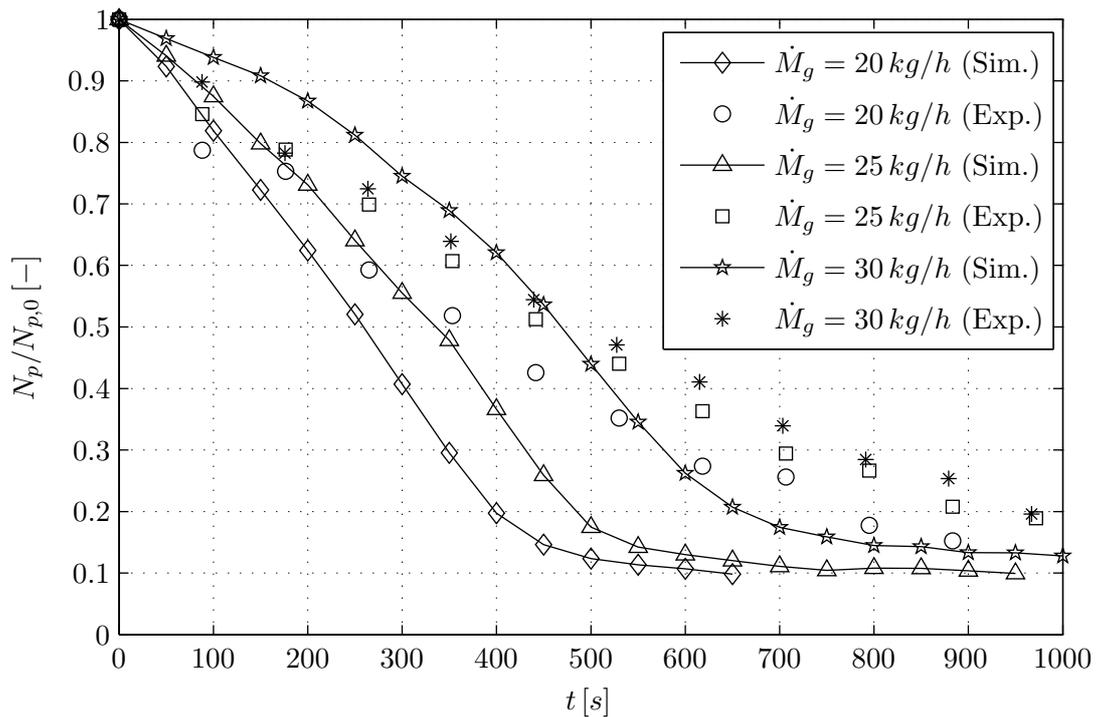
**Abbildung 6.14:** Agglomeration von Glas bei Variation der Gaseingangstemperatur: Versuche 081120C ( $50^\circ\text{C}$ ), 080716A ( $70^\circ\text{C}$ ), 081120E ( $100^\circ\text{C}$ ). Vergleiche Tabelle 6.2. Die durchgezogenen Kurven entsprechen der jeweiligen Simulation.

### Variation des Gasmassenstroms

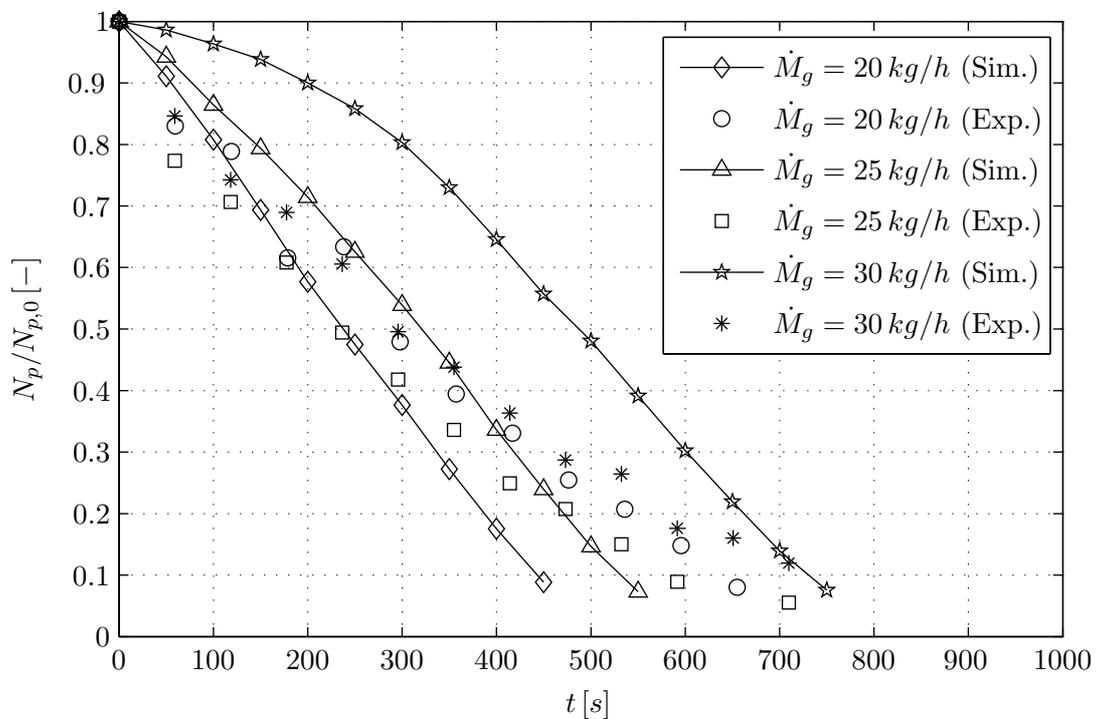
Die Einflussnahme der Gasgeschwindigkeit auf die Kinetik des Prozesses ist vielfältiger als z. B. die Veränderung der Gastemperatur. Diese wirkt fast ausschließlich auf die Trocknung der zugegebenen Binderflüssigkeit: Die Wahrscheinlichkeit einer nassen Kollision  $P_{wet}$  (Gleichung 5.9) wird herabgesetzt, temporäre Binderbrücken verfestigen sich schneller. Die Variation der Gasgeschwindigkeit hat ebenfalls einen Effekt auf die Trocknung der Tropfen. Die verwendeten Kriteriale Gleichungen 5.85 und 5.97 beinhalten die dimensionslose *Sherwood-Zahl*  $Sh$ , die wiederum durch empirische Beziehungen, wie Gleichung 5.86 für freie Tropfen bzw. C.17 für benetzte Partikel, ausgedrückt werden kann.  $Sh = f(Re, Sc)$  ist hier u. a. eine Funktion der *Reynolds-Zahl* (Gleichung 5.38). Diese setzt die Trägheitskraft eines bewegten Objektes und die viskose Reibung des umgebenden Fluids ins Verhältnis. Die Anströmung der freien Tropfen und Partikel beeinflusst daher die Trocknung der Binderflüssigkeit. Hohe Gasgeschwindigkeiten können außerdem zum Austrag von freien Tropfen vor deren Spreitung auf dem Feststoff führen. Dies verringert die Effizienz der zugegebenen Bindermenge. Die Bewegung der Partikel innerhalb des Prozessraumes wird durch die Gasgeschwindigkeit vermittelt. Dies hat direkte Bedeutung für deren Kollisionshäufigkeit, siehe Abschnitt 5.2.1, und damit auch für die Kinetik des Prozesses. Abbildung 5.5 zeigt beispielhaft die direkte Abhängigkeit zwischen Gasmassenstrom und Kollisionsfrequenz  $k_{coll,p}$ . Kollidieren zwei Partikel, muss deren kinetische Energie  $E_{kin} = f(v_p)$  (Gleichung 5.42) durch die morphologische Struktur aufgenommen und teilweise dissipiert werden. Ist die Festigkeit der Partikel zu gering, kann dies zum Bruch führen. Die kinetische Energie wird ebenfalls maßgeblich durch die Gas- bzw. Partikelgeschwindigkeit bestimmt.

Abbildung 6.15 illustriert den Vergleich zwischen experimentellen Daten und Simulation bei der Verwendung von porösen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln. Bei dem geringsten Gasmassenstrom  $\dot{M}_g = 20 \text{ kg/h}$  wachsen die Partikel sehr schnell. Umso höher der Gasmassenstrom, desto langsamer wird auch die Größenzunahme. Dies lässt sich durch die oben bereits diskutierten Gründe nachvollziehen (Bruch durch hohe Kollisionsenergie, schnellere Trocknung, Tropfenaustrag). Die theoretischen Kurven geben diese tendenzielle Abhängigkeit ebenso wieder, zeigen jedoch ein insgesamt zu starkes Wachstum der Partikel an. Des Weiteren sind – wie auch in Abbildung 6.16 dargestellt – signifikante Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Gasdurchsätzen bei der Simulation zu erkennen, die sich experimentell weniger deutlich zeigen. Dies kann auf die Dichte und Größe der Partikel zurückgeführt werden. Die Glaspartikel weisen die 2,5-fache Dichte von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  auf, sind jedoch auch deutlich kleiner, siehe Tabelle 6.5. Bei identischer Variation des Gasmassenstroms in dem getesteten Bereich hat dies kaum Auswirkungen auf die Porosität der fluidisierten Glaspartikelschüttung ( $\varepsilon(t=0) = 0,92 \dots 0,94$ ), Gleichung C.1. Im Gegensatz dazu stellt sich bei den porösen Partikeln ein größerer Unterschied ein, der auch Auswirkungen auf die Kollisionsfrequenz hat:  $\varepsilon(t=0) = 0,89 \dots 0,97$  (vergleiche Abbildung 5.5).

Bei der Agglomeration von unporösen Glaspartikeln (Abbildung 6.16) sind die Unterschiede zwischen den gemessenen Verläufen von  $N_p/N_{p,0}(t)$  bei Variation von  $\dot{M}_g$  noch schwächer ausgeprägt als in Abbildung 6.15. Demzufolge wird die Prozesskinetik durch die Gasmassenströme in dem hier variierten Bereich kaum beeinflusst. Die Messpunkte liegen daher eng beieinander und weisen vor allem mit fortschreitender Prozessdauer keine Systematik mit  $\dot{M}_g$  mehr auf. Die Simulationsergebnisse geben den experimentellen Verlauf tendenziell wieder. Für  $\dot{M}_g = 30 \text{ kg/h}$  wird die Aggregationsrate des Experimentes unterschätzt. Die Simulationpartikel wachsen hier deutlich langsamer als in der zu vergleichenden Messung. Es kann jedoch für alle drei Parametersätze eine drastische Verminderung der Partikelanzahl beobachtet werden. Bei dem minimalen Gasmassenstrom  $\dot{M}_g = 20 \text{ kg/h}$  entspricht  $N_p$  in der Simulation nach  $t_{process} \approx 450 \text{ s}$  nur noch etwa 10% des Ausgangswertes. Die Fluidisation der Partikel konnte im Experiment unter jeweils konstanten Gasmassenströmen nur für maximal  $t_{process} \approx 700 \text{ s}$  aufrecht erhalten werden. Nach Ablauf dieser Zeitspanne kam die kontinuierliche Durchmischung der Partikel zum Erliegen, sodass der Versuch abgebrochen werden musste.



**Abbildung 6.15:** Agglomeration von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei Variation des Fluidisationsgasmassenstroms: Versuche 090130A (20 kg/h), 081113A (25 kg/h), 081113B (30 kg/h). Vergleiche Tabelle 6.2. Die durchgezogenen Kurven entsprechen der jeweiligen Simulation.



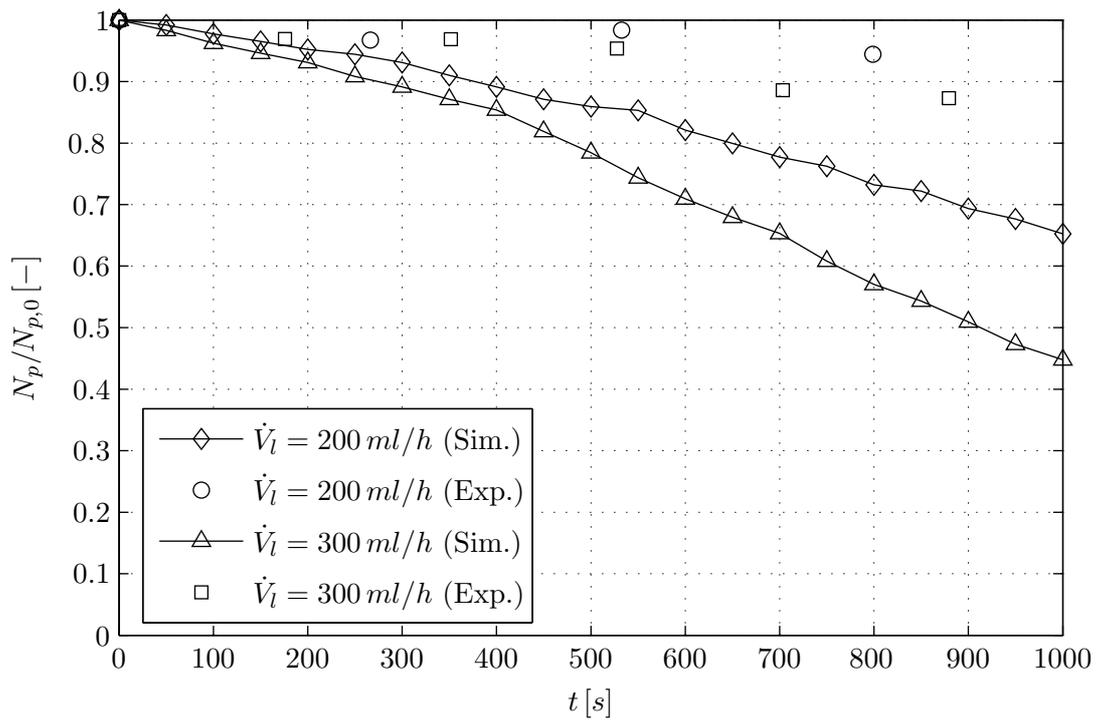
**Abbildung 6.16:** Agglomeration von Glas bei Variation des Fluidisationsgasmassenstroms: Versuche 090130E (20 kg/h), 080805C (25 kg/h), 080805D (30 kg/h). Vergleiche Tabelle 6.2. Die durchgezogenen Kurven entsprechen der jeweiligen Simulation.

### Variation des Bindervolumenstroms

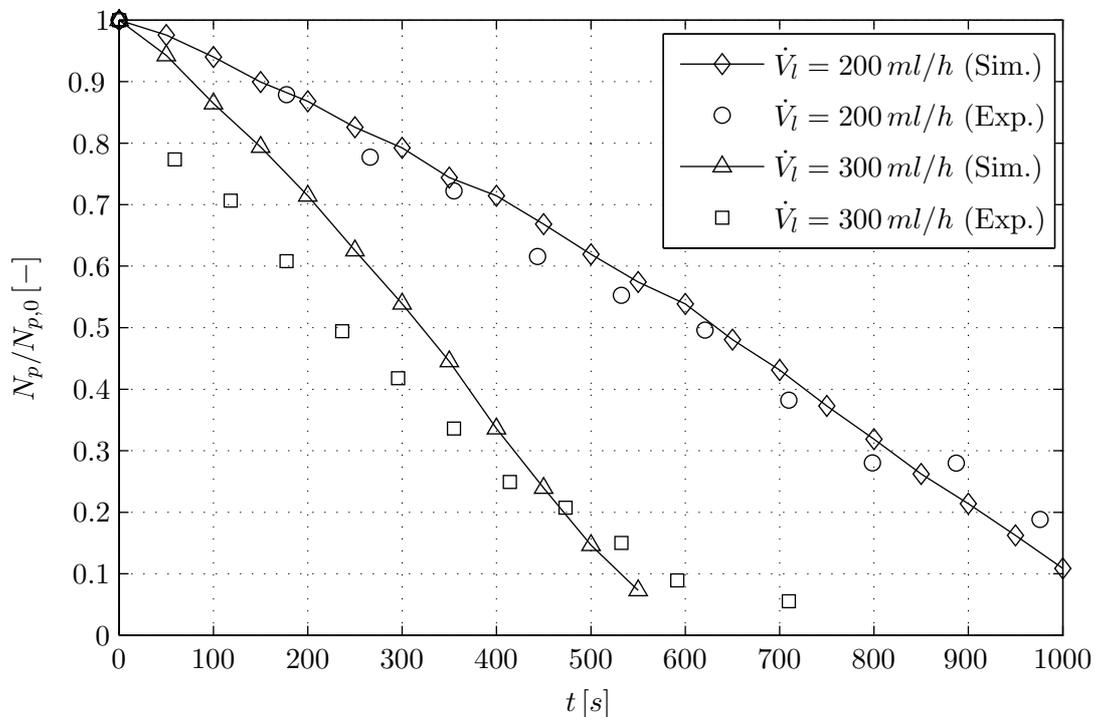
Durch unterschiedliche Eindüsungsraten kann das Feuchteniveau der Wirbelschicht eingestellt werden. Die Limitierung stellt dabei die Überfeuchtung des Bettes dar: Wird zuviel Flüssigkeit in die Schicht eingebracht, nimmt die Dichte der Partikel stark zu. Flüssigkeit wird in den Poren und Zwischenräumen der Agglomerate eingelagert, sodass bei gleichem Feststoffvolumen das Gewicht der Partikel anwächst. Durch Kapillarbrücken bilden die Einzelpartikel große Cluster und können durch den Gasstrom nicht mehr vereinzelt werden. Die Fluidisation kommt zum Erliegen. Eine Abschätzung der notwendigen Verdampfungskapazität des Prozesses kann z. B. über den Vergleich von  $Y_{out}$  (Anhang C.2.1) und  $Y_{sat}$  (Anhang B.2.1) erfolgen. Es muss gelten:  $Y_{out} < Y_{sat}$ . Die adiabate Sättigung der Luft kann durch die Eintrittsbedingungen des Gases gesteuert werden. Sie müssen entsprechend der gewünschten Eindüsung, aus der sich  $Y_{out}$  ergibt, gewählt werden. Die Volumenzugaberate der Binderflüssigkeit kann bei Kenntnis einer mittleren Tropfengröße in einen Tropfenstrom übersetzt werden, siehe Gleichung 5.2. Der Argumentation aus Abschnitt 5.2.1 folgend, bestimmt der Benetzungsgrad  $\varphi_{wet}$  die Effizienz der Kollisionen zwischen Partikeln. Je höher der Anteil an benetzter Oberfläche, desto wahrscheinlicher ist das Auftreten einer nassen Kollision, die zur Ausbildung einer Binderbrücke notwendig ist. Je mehr Tropfen also pro Zeiteinheit in den Prozess eingebracht werden, desto größer wird  $\varphi_{wet}$ . Erwartet wird in der untersuchten Messreihe daher ein beschleunigtes Partikelwachstum bei der Eindüsung einer größeren Bindermenge unter sonst gleichen Prozessbedingungen. Die Deaktivierung von gespreiteten Tropfen wird durch deren Trocknung und Einsaugung (bei porösen Partikeln) vermittelt. Die Zugabe der Bindertropfen wird im Rahmen der Simulation als stochastisches Ereignis betrachtet: Statt in konstanten Zeitschritten verläuft der Tropfeneintrag zwar unter Beibehaltung einer mittleren Zugaberate, jedoch zeitlich stochastisch verteilt. Der Schluss der relevanten Massenbilanz wurde dazu in Abschnitt 6.1.3 überprüft.

Die Variation der Binderzugaberate bei der Agglomeration von  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Partikeln wird in Abbildung 6.17 dargestellt. Dabei fällt im Vergleich zu Abbildung 6.18 zunächst das nur sehr schwache Wachstum der Partikel auf. Dies lässt sich durch die Prozessbedingungen begründen. Bei der Agglomeration von  $\gamma$ - $Al_2O_3$  wurde ein höherer Gasmassenstrom (30 kg/h statt 25 kg/h) und eine geringere Binderkonzentration (2% statt 6%) angesetzt. Beide Unterschiede in Kombination verringern das Wachstum der Partikel drastisch, siehe auch den vorherigen bzw. nachfolgenden Abschnitt zur systematischen Variation der angesprochenen Parameter. Im hier diskutierten Fall fällt die Partikelanzahl im Realsystem nach einer Prozesszeit von  $t_{process} = 800\text{ s}$  auf nur 95% ( $\dot{V}_l = 200\text{ ml/h}$ ) bzw. nach  $t_{process} = 880\text{ s}$  auf 87% ( $\dot{V}_l = 300\text{ ml/h}$ ) ab. Die berechnete Partikelanzahl in der Simulation liegt deutlich unter der des Experimentes. Bei gleichen Zeitpunkten werden Werte von  $N_p/N_{p,0} = 73\%$  (800 s, 200 ml/h) und  $N_p/N_{p,0} = 53\%$  (880 s, 300 ml/h) vorhergesagt. Die Systematik des verminderten Partikelwachstums bei geringerer Binderzugabe bleibt in der Simulation jedoch erhalten.

Der Einfluss der Eindüsungsrate wurde ebenso für die Agglomeration von unporösen Partikeln überprüft, siehe Abbildung 6.18. Die erwartete zeitliche Entwicklung der Partikelgröße wird hier sowohl durch Experiment als auch Simulation übereinstimmend wiedergegeben. Bei  $\dot{V}_l = 300\text{ ml/h}$  wird lediglich zu Beginn des Prozesses ein langsames Wachstum durch die Simulation berechnet, als letztendlich im Experiment beobachtet werden konnte. Nach 350 s nähern sich beide Kurven wieder an. Eventuell wird zunächst die Kollisionsfrequenz der Partikel unterschätzt bzw. auch die Tropfeneffizienz nicht richtig wiedergegeben. Durch eine tatsächlich höhere Anzahl an Kollisionen pro Zeiteinheit treten folglich auch mehr nasse Kollisionen auf, die zur Binderbrückenbildung führen. Eine zweite Ursache der Abweichung kann in dem verwendeten Trocknungsmodell liegen. Im Experiment wird augenscheinlich eine höhere Anzahl an Tropfen zur Ausbildung von Brücken genutzt. Die Simulationspartikel weisen in der Regel eine sehr poröse Struktur auf (Teilkapitel 6.3), sodass hier vermutlich auch vermehrt sterische Effekte zur Deaktivierung von Tropfen beitragen.



**Abbildung 6.17:** Agglomeration von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei Variation der Zugaberrate der Binderflüssigkeit: Versuche 090123C (200 ml/h), 081105D (300 ml/h). Vergleiche Tabelle 6.2. Die durchgezogenen Kurven entsprechen der jeweiligen Simulation.



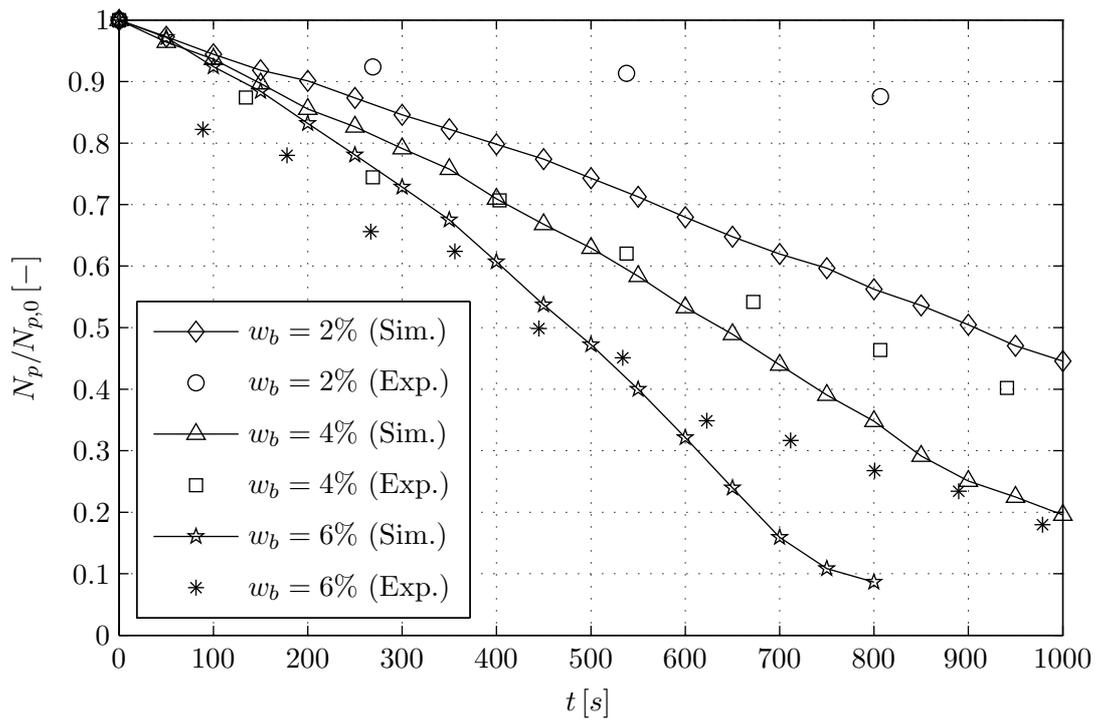
**Abbildung 6.18:** Agglomeration von Glas bei Variation der Zugaberrate der Binderflüssigkeit: Versuche 080716A (200 ml/h), 080805C (300 ml/h). Vergleiche Tabelle 6.2. Die durchgezogenen Kurven entsprechen der jeweiligen Simulation.

### Variation des Feststoffanteils der Binderflüssigkeit

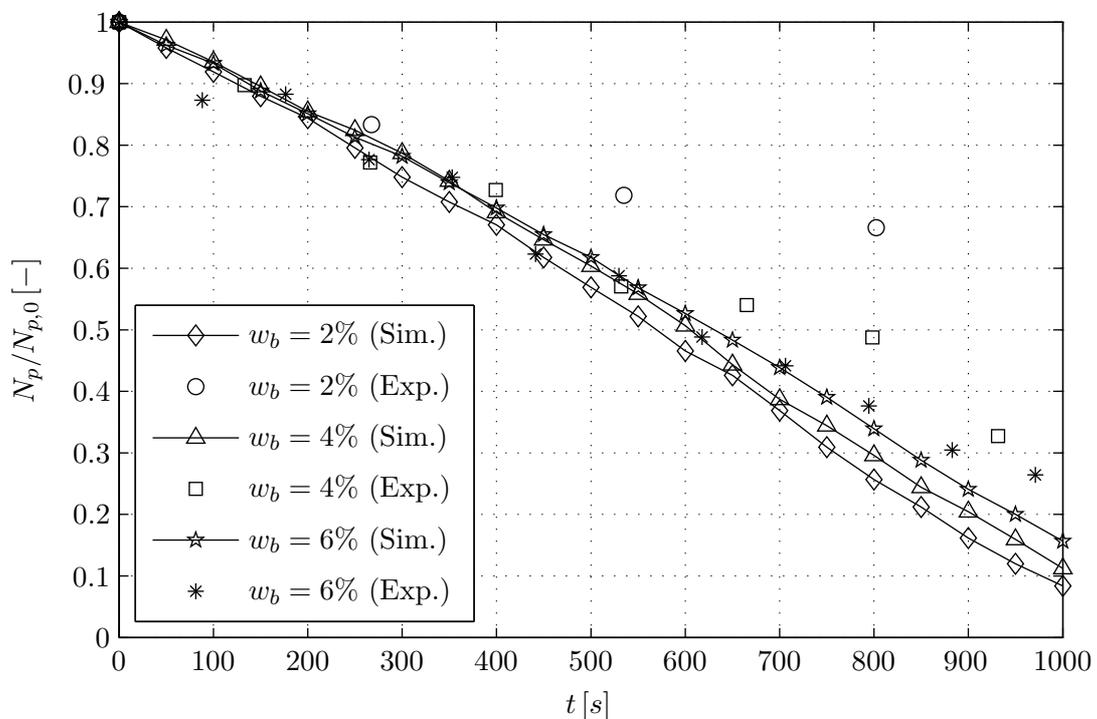
Zur Überprüfung des Einflusses des Feststoffgehaltes der Binderflüssigkeit wurde diese dreistufig im Bereich von  $w_b = 2 \dots 6\%$  variiert. Dies entspricht in etwa einer Verzehnfachung der Viskosität  $\eta_l$  des Bindemittels, vergleiche auch die Messwerte in Anhang D.2.  $\eta_l = f(w_b)$  lässt sich als Polynom dritter Ordnung darstellen. Die Viskosität nimmt daher mit steigendem Massenanteil des Binders sehr stark zu. Terrazas-Velarde (2010) gibt eine Löslichkeitsgrenze von  $w_{b,crit} = 30\%$  an, Hampel (2010) setzt diese sogar bei nur  $w_{b,crit} = 16\%$  an. Die Löslichkeitsgrenze entspricht einem zähflüssigen, Öl-ähnlichen Zustand der Flüssigkeit. Nach Zugabe eines Tropfens in das System findet ein permanenter Anstieg der Viskosität statt: Durch Trocknung verdunstet der enthaltene Lösungsmittelanteil (Wasser), während der Feststoffanteil erhalten bleibt. Die Einsaugung verändert dagegen nur die absolute Masse des Binders auf dem Partikel, nimmt aber keinen Einfluss auf die Konzentration. Anhand der Binderkonzentration können zwei Haupteinflussgrößen manipuliert werden. Zum einen wird das hinreichende Stokes-Kriterium (Ungleichung 4.9) zu einer erfolgreichen (nassen) Kollision maßgeblich durch die Binderzusammensetzung bestimmt, vergleiche Teilkapitel 4.1 und Abbildung 5.12. Dies kann jedoch aus zwei Sichtweisen betrachtet werden. Ist die Viskosität des Binders zu gering, versetzt deren Erhöhung durch Trocknung die gespreitete Flüssigkeit überhaupt erst in die Lage, die auftretende Kollisionsenergie zu dissipieren und Binderbrücken auszubilden. Das in dieser Arbeit verwendete Bindemittel HPMC, siehe Abschnitt 6.2.3, besitzt auch bei geringen Feststoffanteilen schon eine vergleichsweise hohe Viskosität. Hier tritt eher der Fall der Deaktivierung des Binders durch Trocknung auf. Bildet dieser eine Kruste und verfestigt sich an der äußeren Schale ( $w_b \geq w_{b,crit}$ ), prallen Partikel ab. Es können keine Binderbrücken durch diesen Tropfen ausgebildet werden. Gleiches trifft auch auf freie Tropfen zu. Verfestigen sich diese im Flug, können sie nicht mehr auf einem Partikel abgeschieden werden.

Die experimentellen Verläufe der Partikelanzahl in Abbildung 6.19 und 6.20 zeigen eine klare Zunahme des Partikelwachstums mit steigendem Feststoffgehalt des Bindemittels. Die Unterschiede zwischen den Verläufen werden besonders bei dem Einsatz von porösen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln deutlich. Dies lässt darauf schließen, dass die Viskositäts-erhöhung zugunsten des Stokes-Kriteriums wirkt. Reduziert man den Einfluss der Zusammensetzung lediglich auf die Zähigkeit, so reichen die Reibungskräfte innerhalb der Flüssigkeit bei sehr geringen  $w_b$  nicht aus, um die Kollisionsenergie in jedem Fall dissipieren zu können. Dies führt zu einer Erhöhung des Anteils an zwar nassen aber erfolglosen Kollisionen. Die Flüssigkeit wird hier als ideal durchmischt angesehen. Die Wirkung eventueller lokaler Konzentrationsgradienten hat bei geringeren Konzentrationen einen höheren Einfluss auf den Aggregationsvorgang. Ebenfalls nicht quantifiziert wird an dieser Stelle die Bedeutung der Viskosität auf die Verteilung der Tropfengröße am Düsenkopf. Hampel (2010) beobachtet bei höheren Konzentrationen eine Vergrößerung des Tropfendurchmessers, was bei konstantem Durchsatz mit einer Verringerung des Tropfenstroms einhergeht. Aufgrund der Nichtlinearität der Trocknung zeigen größere Tropfen (bei höherem Feststoffgehalt) eine längere relative Verweilzeit als kleine Tropfen. Dies begünstigt das Auftreten erfolgreicher nasser Kollisionen. In Abbildung 6.19 stimmen Messung und Simulation für  $w_b = 4\%$  und  $w_b = 6\%$  gut überein. Nach etwa  $t_{process} = 600\text{ s}$  flacht sich die Partikelabnahme im Experiment etwas ab, während die Simulation ein unvermindertes Wachstum der Partikel vorgibt. Bei  $w_b = 2\%$  besteht eine deutliche Diskrepanz zwischen theoretischem und realem Verlauf. Im Experiment wurde die anfängliche Partikelanzahl um nur etwa  $12\%$  reduziert.

Bei der Aggregation von unporösen Glaspartikeln sind die Ergebnisse der Simulation weniger stark differenziert, siehe Abbildung 6.20. Im Vergleich zu Abbildung 6.19 trifft dies auch auf die Messergebnisse zu. Der experimentell erkennbare Trend bleibt qualitativ auch in der Simulation erhalten. Das schnellste Partikelwachstum bei  $w_b = 6\%$  wird durch die Rechnung noch gut wiedergegeben. Zu den beiden geringeren Feststoffanteilen besteht dagegen eine größere Abweichung. Die Anzahlabnahme der Partikel im Prozess wird durch die Simulation überschätzt.



**Abbildung 6.19:** Agglomeration von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei Variation des Binder Massenanteils: Versuche 081205A (2%), 081114C (4%), 081112C (6%). Vergleiche Tabelle 6.2. Die durchgezogenen Kurven entsprechen der jeweiligen Simulation.



**Abbildung 6.20:** Agglomeration von Glas bei Variation des Binder Massenanteils: Versuche 080718A (2%), 080718B (4%), 080714B (6%). Vergleiche Tabelle 6.2. Die durchgezogenen Kurven entsprechen der jeweiligen Simulation.

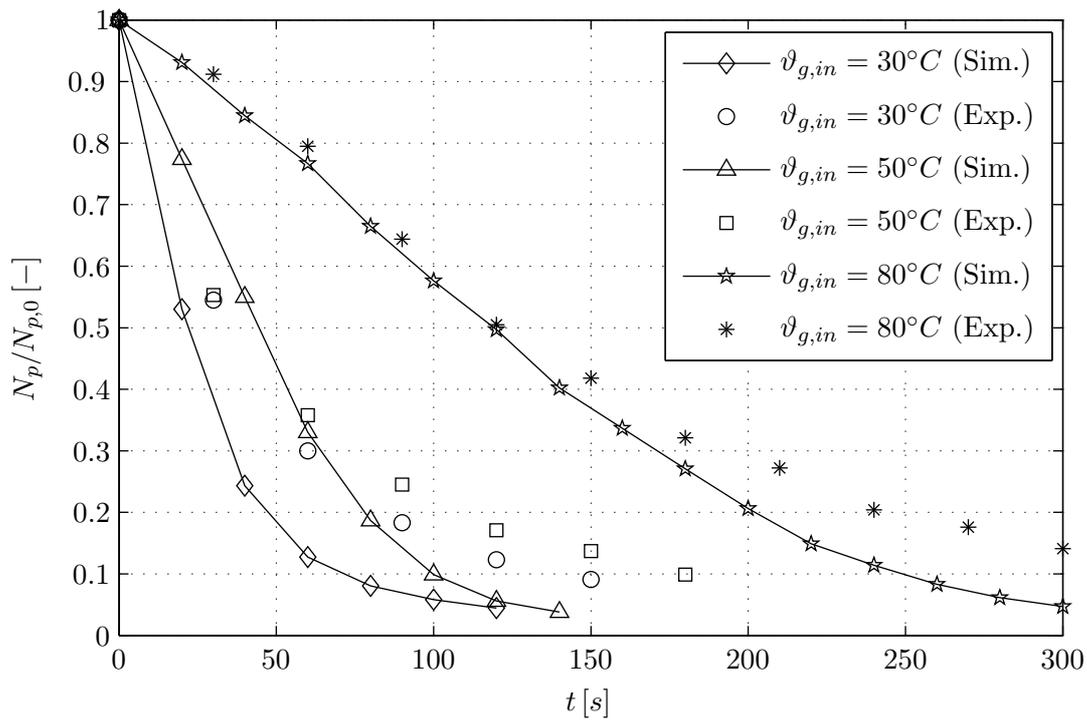
## 6.3 Partikelstruktur

Ein wesentlicher Vorteil der MC-Methode besteht in der Behandlung einer diskreten Stichprobe. Die Individuen spiegeln in ihrer Gesamtheit zwar die mittleren Eigenschaften des Realsystems wider, lassen sich jedoch auch einzeln analysieren. Diese Option fehlt in der kontinuierlichen Betrachtung der Population gänzlich, vergleiche Teilkapitel 2.4. Anhand der in Abschnitt 4.3.4 vorgestellten skalaren Deskriptoren kann die Morphologie der Partikel verschiedenartig charakterisiert und verglichen werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, die Produkteigenschaften (Struktur) erstmals mit Betriebsbedingungen und Anlagenkonfiguration oder den Eigenschaften der verwendeten Ausgangsmaterialien zu verknüpfen. Dies wird hier am Beispiel der Variation der Gaseingangstemperatur exemplarisch demonstriert. Dazu wird auf die von Terrazas-Velarde (2010) erzeugten experimentellen Daten zurückgegriffen (Tabelle 6.3). Sie setzt größere Partikel als Hampel (2010) ein, vergleiche Tabelle 6.5, erzeugt jedoch ähnlich große Tropfen durch Verwendung der identischen Düsenkonfiguration. Der Bedeckungsgrad abgeschiedener Tropfen auf der Partikeloberfläche sinkt also im Vergleich zu Hampel (2010) extrem ab. Effekte, wie die sterische Hinderung dieser Tropfen, treten dadurch verstärkt auf. Dies lässt sich anhand des in Abschnitt 4.2.1 vorgestellten Positionskonzeptes verdeutlichen. Man nehme dazu die Aufteilung der Primärpartikeloberfläche in  $K_{max} = 6$  Sektoren an. Kann das Partikel aufgrund seiner geringen Größe nur einen Tropfen pro Sektor aufnehmen, entfällt die Abschattung von nicht unmittelbar an Brückenbindungen beteiligten Tropfen vollständig. Je mehr Positionen  $N_{pos,sec}$  pro Sektor vorhanden sind, desto stärker tritt dieser Effekt auf.

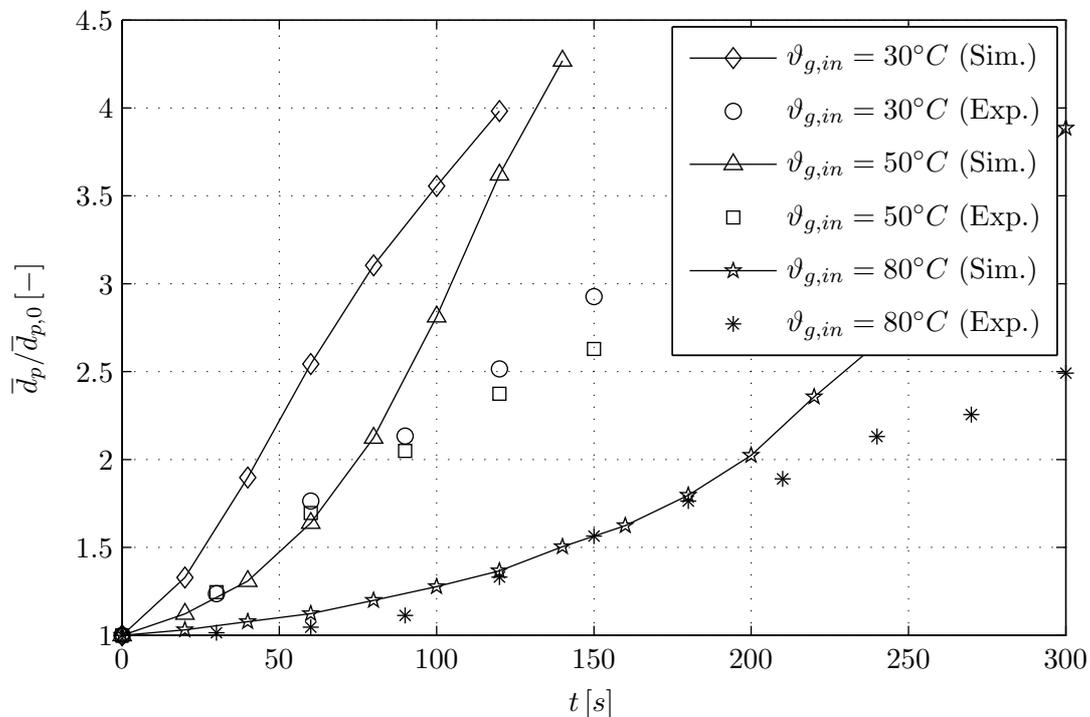
Terrazas-Velarde (2010) variiert neben der Temperatur auch den Gasmassenstrom  $\dot{M}_g$ , vergleiche Tabelle 6.3. Dadurch wird die Temperaturabhängigkeit der Gasdichte bzw. des Gasvolumenstroms kompensiert (Anhang B.2.1). Die Leerrohrgeschwindigkeit des Gases bleibt damit für alle drei betrachteten Temperaturen konstant:  $v_g = 1,35 \text{ m/s}$ . Die im Folgenden dargestellten Versuche wurden mit kompakten Glaspartikeln durchgeführt. Die Einsaugung von Binderflüssigkeit entfällt damit. Die experimentellen Resultate lagen als relative Partikelanzahl  $N_p(t)/N_{p,0}$  und als relativer mittlerer Durchmesser  $\bar{d}_p(t)/\bar{d}_{p,0}$  vor. Es wird daher von monodispersen Primärpartikeln mit  $\bar{d}_{p,0} = 400 \mu\text{m}$  ausgegangen, siehe Tabelle 6.5. Aufgrund des im Experiment beobachteten starken Wachstums wurde die Anzahl der Simulationspartikel auf  $N_{p,MC} = 500$  reduziert, der Abbruch der Simulation erfolgte bei  $N_{pp,MC,max} = 10^4$  Primärpartikeln. Vergleiche auch Abschnitt 6.2.4. Das verwendete Kollisionsmodell nach Gleichung 5.33 wurde mit einem Vorfaktor  $F_{coll} = 0,005$  beaufschlagt. Die Kollisionshäufigkeit wird aufgrund der Partikelgröße und höheren Gaseschwindigkeiten im Vergleich zu der Versuchsreihe aus Abschnitt 6.2.4 ansonsten stark überschätzt ( $k_{coll,p} > 800 \text{ s}^{-1}$ ).

Die Abbildungen 6.21 und 6.22 zeigen einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse von Terrazas-Velarde (2010) und der Simulation bei gleichem Startparametersatz. Die Übereinstimmung bei hoher Temperatur ist sehr gut. Bei den geringeren Gaseintrittstemperaturen  $\vartheta_{g,in} = 30^\circ\text{C}$  und  $\vartheta_{g,in} = 50^\circ\text{C}$  überschätzt die Simulation das Wachstum der Partikel, dies wird besonders anhand der Verläufe des Durchmessers  $d_p$  deutlich. Die durch die Experimente vorgegebene Abstufung der Kurven – stärkeres Wachstum bei geringerer Temperatur – bleibt auch bei der Simulation erhalten. Nach Beurteilung des makroskopischen Vergleichs eignen sich daher die Simulationsergebnisse zur weiteren Untersuchung der Morphologie der Partikel.

Die folgenden drei Abschnitte veranschaulichen mittlere Eigenschaften der durch Variation der Gastemperatur erzeugten Agglomerate. Es wird die Morphologie der Partikel betrachtet, die sich vor allem mit den von Dadkhah u. a. (2012) empfohlenen Deskriptoren charakterisieren lässt. Einen weiteren Schwerpunkt bildet die sich verändernde Benetzung der Partikel im Prozessverlauf. Sie kann in eine Aggregationswahrscheinlichkeit übersetzt werden und steht damit stellvertretend für die Kinetik des Prozesses. Abschließend erlaubt die dreidimensionale Beschreibung der Struktur nach Teilkapitel 4.3 auch Rückschlüsse über die sterische Zugänglichkeit von abgeschiedenen Tropfen. Nach Aussage von Hampel (2010) konnte bisher kein eindeutiger Einfluss



**Abbildung 6.21:** Relative Anzahlabnahme von Glas bei Variation der Gaseingangstemperatur: Versuche E.05 ( $\vartheta_{g,in} = 30^\circ\text{C}$ ), E.08 ( $\vartheta_{g,in} = 50^\circ\text{C}$ ), E.09 ( $\vartheta_{g,in} = 80^\circ\text{C}$ ). Vergleiche Tabelle 6.3. Die durchgezogenen Kurven entsprechen der jeweiligen Simulation.

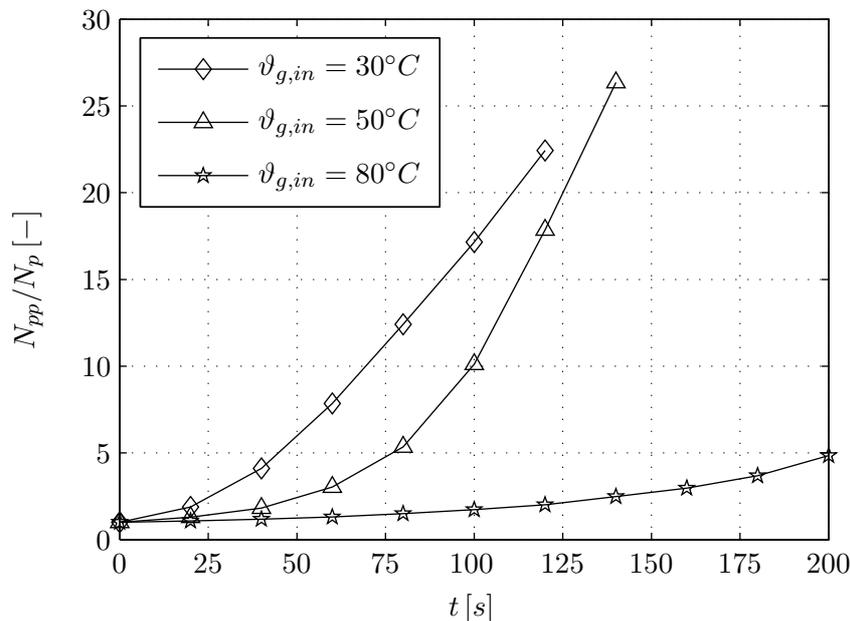


**Abbildung 6.22:** Relative mittlere Partikelgröße von Glas bei Variation der Gaseingangstemperatur: Versuche E.05 ( $\vartheta_{g,in} = 30^\circ\text{C}$ ), E.08 ( $\vartheta_{g,in} = 50^\circ\text{C}$ ), E.09 ( $\vartheta_{g,in} = 80^\circ\text{C}$ ). Vergleiche Tabelle 6.3. Die durchgezogenen Kurven entsprechen der jeweiligen Simulation.

der (mittleren) Feuchte auf die Agglomeration nachgewiesen werden. Berücksichtigt man aber die Partikelstruktur, kann die Bindermenge auf dem Partikel weiter differenziert werden. Wirksame – also sterisch erreichbare – Anteile tragen wesentlich zur Aggregation bei. Gelingt es, diese zu isolieren, ergibt auch die Verwendung der Feuchte als zweiter kinetischer Parameter neben der Partikelgröße Sinn. Die zur morphologischen Beschreibung dargestellten Kurven sind der Simulation entnommen, ein Vergleich mit Messwerten erfolgt nicht. Der Versuch E.09 ( $\vartheta_{g,in} = 80^\circ\text{C}$ ) wurde nur bis zu einer Prozesszeit von  $t_{process} = 200\text{ s}$  ausgewertet, um Vergleichbarkeit mit E.05 ( $t_{process} = 120\text{ s}$ ) und E.08 ( $t_{process} = 140\text{ s}$ ) zu gewährleisten. Die letztgenannten Versuche weisen deutlich kürzere Laufzeiten auf. Die dargestellten Werte sind mittlere Werte, die sich nach Auswertung der kompletten Simulationspartikelanzahl  $N_{p,MC} = 500$  ergaben.

### 6.3.1 Morphologie

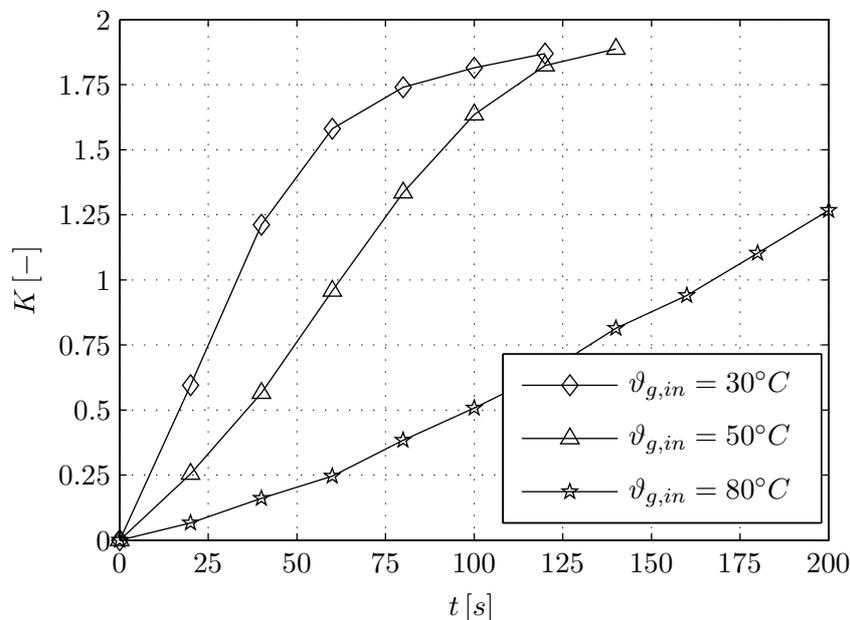
Abbildung 6.23 stellt die zeitliche Entwicklung der Primärpartikelanzahl pro Agglomerat dar. Diese ist Beleg für das jeweils beobachtete Wachstum in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, vergleiche Abbildung 6.22. Bei geringen Gaseintrittstemperaturen  $\vartheta_{g,in} = 30^\circ\text{C}$  (Versuch E.05) und  $\vartheta_{g,in} = 50^\circ\text{C}$  (Versuch E.08) kann eine schnelle Zunahme der Anzahl der Konstituenten beobachtet werden. Bei mittlerer Temperatur werden gegen Ende des Versuches im Durchschnitt 26 Primärpartikel pro Partikel verzeichnet. Bei hoher Gastemperatur bleiben die Werte klar dahinter zurück. Nach  $t_{process} = 200\text{ s}$  enthalten die Agglomerate im Durchschnitt nur 5 Primärpartikel. Der Wert nimmt über der Versuchsdauer nur sehr langsam zu.



**Abbildung 6.23:** Mittlere Primärpartikelanzahl pro Agglomerat bei Variation der Gaseingangstemperatur: Versuche E.05 ( $\vartheta_{g,in} = 30^\circ\text{C}$ ), E.08 ( $\vartheta_{g,in} = 50^\circ\text{C}$ ), E.09 ( $\vartheta_{g,in} = 80^\circ\text{C}$ ). Vergleiche Tabelle 6.3.

Während die mittlere Anzahl der Konstituenten pro Partikel bei gegebenem Lückenvolumen nach Gleichung 4.68 auch als ein Maß für die Partikelgröße betrachtet werden kann, liefert die Koordinationszahl  $K$  eher Informationen über den morphologischen Aufbau der Partikel (Abbildung 6.24). Sie beschreibt die Anzahl unmittelbarer Nachbarn eines Primärpartikels. In dem Simulationsvolumen liegt also pro Primärpartikel eine Koordinationszahl vor. Diese wird zunächst pro Agglomerat gemittelt, dann anschließend als mittlere Größe aller Agglomerate dargestellt. Es werden nur physische (Punkt-)Kontakte zwischen den Partikeln einbezogen. Liegen

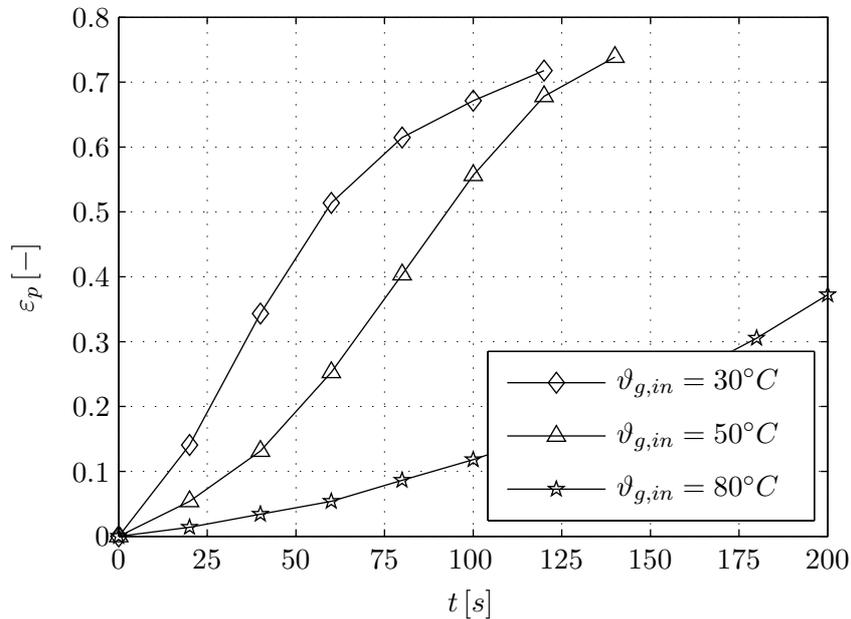
Primärpartikel innerhalb der Struktur sehr eng beieinander, berühren sich aber nicht, so zählt diese Position nicht zur Erweiterung der Koordination. Bei schnellem Wachstum innerhalb der Versuche E.05 und E.08 steigt die Koordinationszahl sehr schnell vom Wert 0 (Primärpartikel ohne Bindungen) an und nähert sich asymptotisch  $K \simeq 2$ . Abweichend dazu wächst die mittlere Koordinationszahl von E.09 linear an. Hier wird der Stationärwert in dem betrachteten Zeitraum nicht erreicht. Zwei Bindungen pro Primärpartikel lassen auf sehr poröse Partikelstrukturen schließen. Trotz der Annahme monodisperser Primärpartikel werden die theoretischen Packungsdichten  $K_{max} = 6 \dots 12$  aus Tabelle 4.1 nicht annähernd erzielt. Statt einer homogenen Kugelpackung weisen die Partikel eher eine Kettenstruktur auf. Diese kann unregelmäßig gefaltet und verdrillt sein. Je geringer die Koordinationszahl bei gleicher Primärpartikelanzahl  $N_{pp}$  im Agglomerat ist, desto mehr Raum nehmen diese Agglomerate ein. Dies führt zu einer Überschätzung der Partikelgröße  $\bar{d}_p$  durch die Simulation, was in Abbildung 6.22 deutlich wird. In experimentellen Abläufen werden Rekompaktierungsmechanismen stärker betont, was zu einer Verrundung der Partikel führt. Damit einher gehen höhere Koordinationszahlen, siehe z. B. auch Dadkhah u. a. (2012).



**Abbildung 6.24:** Mittlere Koordinationszahl der Primärpartikel bei Variation der Gaseingangstemperatur: Versuche E.05 ( $\vartheta_{g,in} = 30^\circ C$ ), E.08 ( $\vartheta_{g,in} = 50^\circ C$ ), E.09 ( $\vartheta_{g,in} = 80^\circ C$ ). Vergleiche Tabelle 6.3.

Einen ähnlichen Verlauf wie die Koordinationszahl nimmt auch das Lückenvolumen  $\varepsilon_p$  als Funktion der Zeit. Dieses ist in Abbildung 6.25 dargestellt. Die Versuche E.05 und E.08 weisen eine drastische Zunahme der Porosität im Prozessverlauf auf. Diese wurde mittels konvexer Hülle um die Partikel bestimmt, siehe Abschnitt 4.3.4. Die mit dem Datensatz aus Abbildung 4.17 ermittelte Abhängigkeit des Lückenvolumens von der Primärpartikelanzahl im Agglomerat lässt sich durch die Abbildungen 6.23 und 6.25 bestätigen. Im Bereich zwischen  $N_{pp}/N_p = 20 \dots 30$  nimmt das Lückenvolumen einen Wert von  $\varepsilon_p^* \approx 0,75$  an. Mit steigender Konstituentenzahl verändert er sich nur noch geringfügig. Die Versuche E.05 und E.08 erreichen ebenfalls  $\varepsilon_p^*$ , siehe Abbildung 6.25. Dadkhah u. a. (2012) werten ihre durch Wirbelschicht-Sprühagglomeration erzeugten Partikel mittels Röntgentomographie aus. Nach graphischer Rekonstruktion in der Software MATLAB (The MathWorks, Inc.) wenden die Autoren die gleiche Routine *convhulln* an, gelangen aber zu etwas geringeren Lückenvolumina in Abhängigkeit von der Primärpartikelanzahl. Des Weiteren scheinen die Werte stärker der stochastischen Anord-

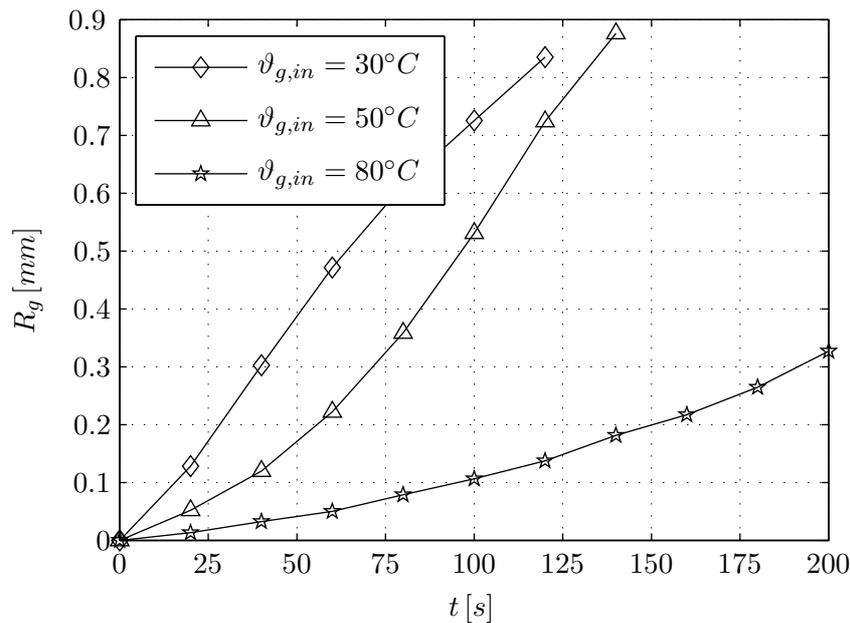
nung der Partikel unterworfen zu sein. So messen Dadkhah u. a. (2012)  $\varepsilon_p(N_{pp} = 4) = 0,521$ , aber z. B. auch  $\varepsilon_p(N_{pp} = 6) = 0,255$ .



**Abbildung 6.25:** Mittleres Lückenvolumen der Agglomerate bei Variation der Gaseingangstemperatur: Versuche E.05 ( $\vartheta_{g,in} = 30^\circ C$ ), E.08 ( $\vartheta_{g,in} = 50^\circ C$ ), E.09 ( $\vartheta_{g,in} = 80^\circ C$ ). Vergleiche Tabelle 6.3.

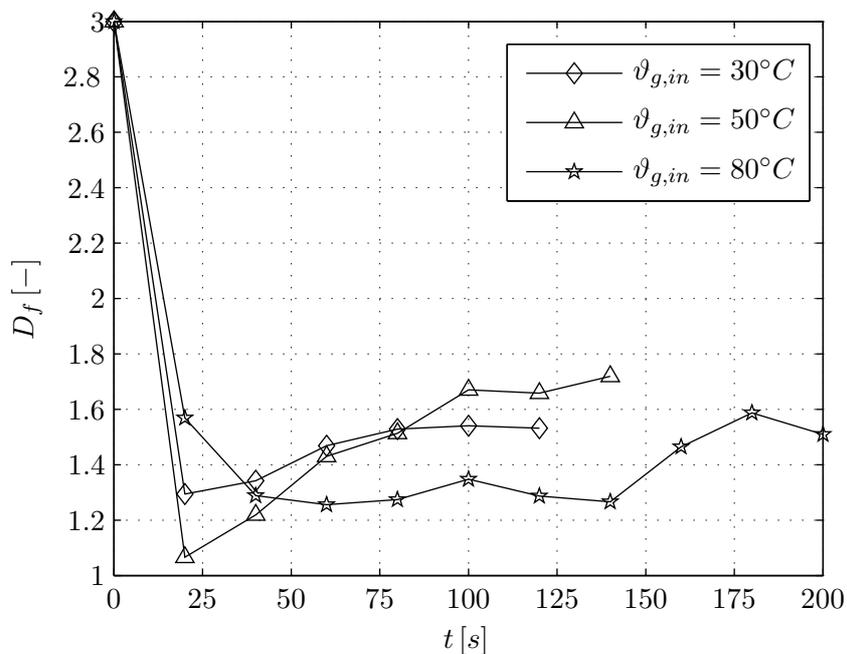
Der Trägheitsradius  $R_g$  enthält neben einer Größeninformation auch eine Einschätzung zur geometrischen Verteilung der Masse innerhalb eines zusammengesetzten Objektes. Mit steigender Primärpartikelanzahl in einem Aggregat wird ebenso ein Anstieg von  $R_g$  erwartet (Dadkhah u. a., 2012). Zur besseren Interpretation kann der Verlauf der mittleren Partikelgröße  $\bar{d}_p = 2\bar{r}_p$  aus Abbildung 6.22 verglichen werden. Diese basiert auf dem Volumen einer Kugel, berücksichtigt den morphologischen Aufbau der Partikel also nur bedingt. Nach Auswertung der Experimente E.05 und E.08 wurde eine Vervierfachung der Primärpartikelgröße erreicht. Dies entspricht – ausgehend von einer Primärpartikelgröße  $d_{pp} = 400 \mu m$  (Tabelle 6.5) – einem mittleren Radius von  $\bar{r}_p \approx 800 \mu m$ . Der Trägheitsradius wird bei beiden Versuchen in ähnlicher Dimension errechnet:  $R_g = 830 \mu m$  (E.05) bzw.  $R_g = 890 \mu m$  (E.08), siehe Abbildung 6.26. Im Experiment E.09 wurde eine 2,5-fache Vergrößerung des Partikeldurchmessers bei  $N_{pp}/N_p = 5$  erreicht ( $\bar{r}_p \approx 500 \mu m$ ),  $R_g \approx 320 \mu m$  ( $R_g/r_{pp} = 1,60$ ). Dies deckt sich mit den Messwerten von Dadkhah u. a. (2012). Sie untersuchten bspw. zwei Einzelpartikel mit  $N_{pp}/N_p = 4$  ( $R_g/r_{pp} = 1,59$ ) und  $N_{pp}/N_p = 6$  ( $R_g/r_{pp} = 1,35$ ).

Abschließend zur Morphologie der Partikel wird in Abbildung 6.27 die fraktale Dimension  $D_f$  für unterschiedliche Prozessgastemperaturen am Apparateeintritt verglichen. Wie bereits in Abschnitt 4.3.4 beschrieben wurde, ist sie ein statistisches Maß für den von einem komplexen geometrischen Objekt ausgefüllten Raum. Der Wert kann mit Hilfe von  $R_g$  und der Primärpartikelanzahl des Agglomerates berechnet werden, siehe Gleichung 4.67. Die fraktale Dimension liegt im Bereich  $D_f = 1 \dots 3$ , wobei der Maximalwert einem kompakten Körper entspricht (z. B. Kugel oder Würfel). Die Parametervariation in Abbildung 6.27 weist erstmalig keine klare Abhängigkeit von der Gastemperatur auf. Bei mittlerer Temperatur  $\vartheta_{g,in} = 50^\circ C$  wird die größtmögliche fraktale Dimension erreicht. Deren Wertebereich schwankt zwischen  $D_f = 1,2 \dots 1,8$ . Im Vergleich zu Dadkhah u. a. (2012), die für ihren (Mess-)Datensatz  $D_f = 2,61$  bestimmen, liegen hier die Werte deutlich niedriger. Im Sinne der Definition entspricht  $D_{f,min} = 1$  einer Strecke im Raum. Die Kompaktheit der Simulationspartikel wird also durch die Anpassung



**Abbildung 6.26:** Trägheitsradius der Agglomerate bei Variation der Gaseingangstemperatur: Versuche E.05 ( $\vartheta_{g,in} = 30^\circ C$ ), E.08 ( $\vartheta_{g,in} = 50^\circ C$ ), E.09 ( $\vartheta_{g,in} = 80^\circ C$ ). Vergleiche Tabelle 6.3.

von  $R_g$  (Abbildung 6.26) nicht richtig wiedergegeben. Dies kann zum einen an der schon ungenauen Bestimmung von  $R_g$  oder aber auch an der fehlerhaften 2-Parameter-Anpassung nach Gleichung 4.67 liegen, die mit der Routine *lsqcurvefit* in MATLAB (The MathWorks, Inc.) durchgeführt wurde. Daraus erklären sich auch die starken Schwankungen der Kurven im Zeitverlauf, sowie die Uneindeutigkeit der experimentellen Trends.

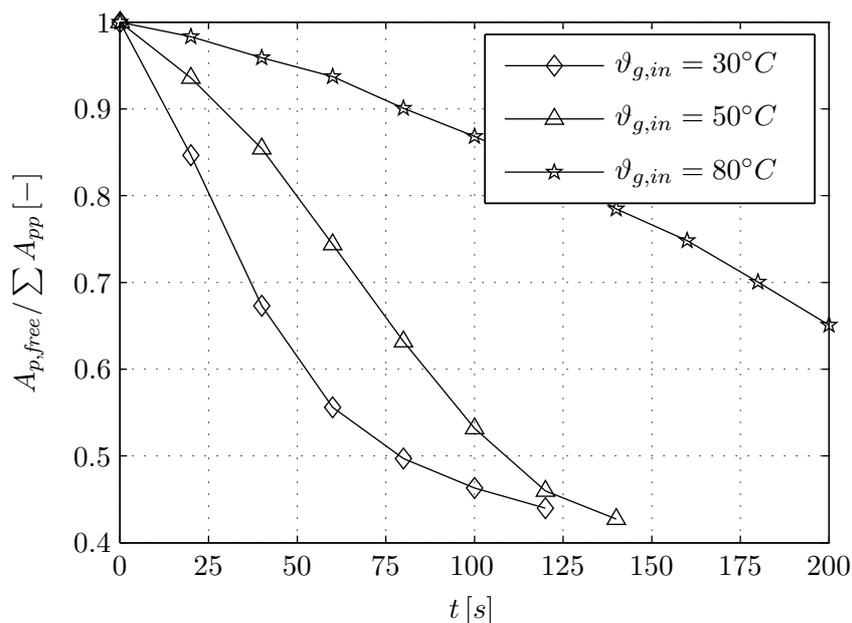


**Abbildung 6.27:** Fraktale Dimension der Agglomerate bei Variation der Gaseingangstemperatur: Versuche E.05 ( $\vartheta_{g,in} = 30^\circ C$ ), E.08 ( $\vartheta_{g,in} = 50^\circ C$ ), E.09 ( $\vartheta_{g,in} = 80^\circ C$ ). Vergleiche Tabelle 6.3.

### 6.3.2 Benetzung

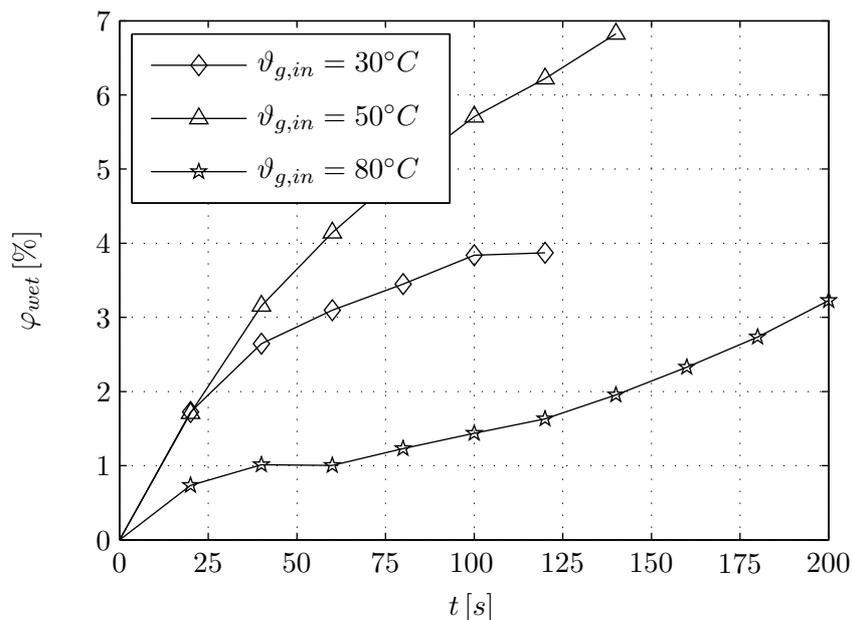
Im Laufe der Agglomeration ändern sich die zur Abscheidung von Tropfen und zur Kollision mit Partikeln sterisch zugänglichen Oberflächen des Feststoffes. Aufgrund der Größenunterschiede können kleinere Tropfen auch in Partikelzwischenräumen platziert werden, die während einer Kollision für andere Partikel unerreichbar sind. Der Tropfen ist dann von vornherein deaktiviert und kann nicht mehr zur Aggregation beitragen. Diese Deaktivierung durch Sterik wird beeinflusst von Aggregations- aber auch Bruchvorgängen. Werden bestehende Bindungen gebrochen, können die zuvor durch Fragmente abgeschatteten Tropfen wieder zugänglich werden. Eine dritte Einflussgröße auf die Ausdehnung der benetzten Oberfläche sind thermodynamische Vorgänge wie Trocknung und Einsaugung. Diese sorgen für eine Schrumpfung des Tropfens bis hin zur vollständigen Trocknung. Sowohl die sterische Erreichbarkeit als auch die Verweilzeit des flüssigen Tropfens auf dem Partikel sind notwendige Bedingungen für die Ausbildung einer Binderbrücke zwischen zwei Konstituenten.

Abbildung 6.28 zeigt das Verhältnis der sterisch erreichbaren Oberfläche eines Agglomerates zur Gesamtoberfläche der darin enthaltenen Primärpartikel. Die dazu notwendige Berechnung wurde in Abschnitt 4.3.4 vorgestellt. Zum besseren Verständnis grenzt Abbildung 4.18 die sterisch erreichbare Oberfläche und die summierte Primärpartikeloberfläche eines Agglomerates schematisch gegeneinander ab. Mit fortschreitender Prozessdauer fällt der Relativwert ab, was sich anhand des Positionskonzeptes (Abschnitt 4.2.1) zeigen lässt. Je mehr Bindungen im Prozessverlauf entstehen, desto größere Bereiche der konstanten Primärpartikeloberfläche im Realsystem werden sterisch abgeschattet. Kann ein Konstituent z. B.  $K_{max}$  Partner anlagern, werden pro Bindung  $K_{max}^{-1}$  Anteile der Oberfläche für weitere Kollisionen deaktiviert. Ähnlich der Primärpartikelanzahl pro Agglomerat, siehe Abbildung 6.23, verhält sich daher auch die sterisch zugängliche Oberfläche. Der experimentelle Trend bleibt hier erhalten. Bei niedriger Gaseingangstemperatur ( $\vartheta_{g,in} = 30^\circ\text{C}$ ), die starkes Partikelwachstum bedeutet (Abbildung 6.22), werden weite Teile der Oberfläche abgeschattet. Nach einer Prozesszeit von  $t_{process} = 120\text{ s}$  sind nur noch ca. 45% der Fläche zugänglich für andere Primärpartikel.



**Abbildung 6.28:** Sterisch erreichbare Oberfläche der Agglomerate bezogen auf die Primärpartikeloberfläche bei Variation der Gaseingangstemperatur: Versuche E.05 ( $\vartheta_{g,in} = 30^\circ\text{C}$ ), E.08 ( $\vartheta_{g,in} = 50^\circ\text{C}$ ), E.09 ( $\vartheta_{g,in} = 80^\circ\text{C}$ ). Vergleiche Tabelle 6.3.

Die sterisch erreichbare Partikeloberfläche steht stellvertretend für die mögliche Kontaktfläche mit anderen Partikeln. Neben der Abnahme der absoluten Fläche durch abschattende Bindungsstellen muss auch berücksichtigt werden, dass die potentiellen Kontaktpartner im Prozessverlauf ebenfalls an Komplexität zulegen. Primärpartikel nehmen weniger Raum ein als verzweigte Aggregate, deren Anteil im System mit Zunahme der Prozesszeit steigt. Der Benetzungsgrad  $\varphi_{wet}$  berücksichtigt ebenfalls die Sterik der Partikel. Anhand eines Testpartikels mit mittlerem Durchmesser werden physikalisch begründete Kontaktpunkte (ohne Durchdringung der Konstituenten) auf der Partikeloberfläche erzeugt, siehe Abschnitt 4.3.4. Liegt der Kontaktpunkt in einem benetzten Bereich, gilt die Kollision als „nass“. Nach Gleichung 4.69 kann so aus dem stochastischen Algorithmus der benetzte Oberflächenanteil ermittelt werden. Er entspricht dem Verhältnis von nassen Kollisionen zu insgesamt betrachteten Kollisionen. Abbildung 6.29 zeigt die zeitliche Entwicklung von  $\varphi_{wet}$  in Abhängigkeit von unterschiedlichen Gaseintrittstemperaturen. Für  $\vartheta_{g,in} = 30^\circ C$  und  $\vartheta_{g,in} = 50^\circ C$  entwickeln sich beide Werte zunächst ähnlich. Nach einer Prozesszeit von etwa 25 s nimmt die Benetzung bei mittlerer Temperatur stark zu und steigt bis auf etwa  $\varphi_{wet} = 7\%$  an. Der Benetzungsgrad bei niedriger Temperatur erreicht nach  $t_{process} = 100$  s bei  $\varphi_{wet} \approx 4\%$  seinen stationären Wert. Diese Umkehr der Reihenfolge der Verläufe bei niedriger und mittlerer Temperatur entspricht nicht der Erwartung. Aufgrund der längeren Trocknungszeiten der gepreiteten Tropfen bei niedriger Gastemperatur sollte die Partikeloberfläche den höchsten Benetzungsgrad aufweisen. Die Begründung liegt daher im ungleichen Wachstum der Partikel, vergleiche z. B. Abbildung 6.21. Nach  $t_{process} = 25$  s hat sich die relative Partikelanzahl im System bei  $\vartheta_{g,in} = 30^\circ C$  bereits auf 55% reduziert. Die dadurch erzeugte sterische Komplexität der Partikel ist weitaus größer als bei  $\vartheta_{g,in} = 50^\circ C$ , wo noch 78% der anfänglichen Partikelanzahl vorhanden ist. Folglich werden mehr Tropfen – selbst bei langsamerer Trocknung – in Zwischenräumen abgeschieden oder durch benachbarte Konstituenten deaktiviert. Der Benetzungsgrad der (sterisch zugänglichen) Oberfläche wächst daher weniger schnell. Die Kurve bei  $\vartheta_{g,in} = 80^\circ C$  erreicht einen Maximalwert von  $\varphi_{wet} = 3,2\%$ , bleibt aber deutlich hinter den anderen Benetzungsgraden zurück. Ursache dafür ist nicht die Inklusion von immer mehr Konstituenten, sondern die drastisch verringerte Verweilzeit der Tropfen auf den Agglomeraten. Sie ist ebenfalls Ursache für das langsame Partikelwachstum.



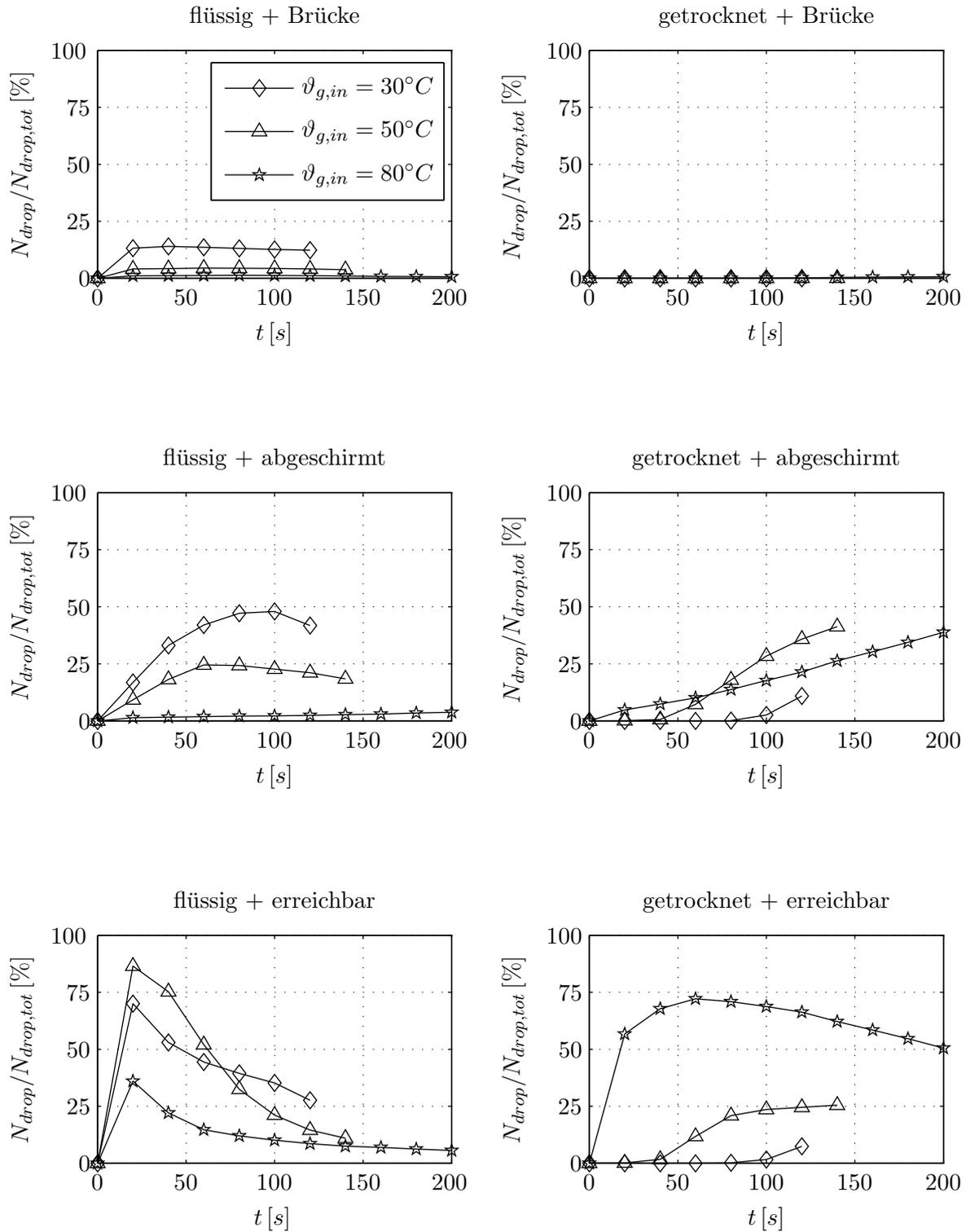
**Abbildung 6.29:** Benetzungsgrad der sterisch zugänglichen Agglomeratoberfläche bei Variation der Gaseingangstemperatur: Versuche E.05 ( $\vartheta_{g,in} = 30^\circ C$ ), E.08 ( $\vartheta_{g,in} = 50^\circ C$ ), E.09 ( $\vartheta_{g,in} = 80^\circ C$ ). Vergleiche Tabelle 6.3.

### 6.3.3 Tropfeneffizienz

Die Nutzung des ins System eingebrachten Binders entscheidet über die Effektivität des Prozesses. Neben Tropfen, die bereits im Flug verfestigen oder vom Prozessgas mitgerissen werden, vermindern auch sterisch abgeschattete Tropfen und deren Trocknung das Wachstum der Partikel. Führen nur bestimmte Anteile des Binders überhaupt zur Ausbildung von Binderbrücken, muss dies durch die Zugabe von mehr Flüssigkeit ausgeglichen werden. Dadurch steigt aber auch die zu verdampfende Lösungsmittelmenge im System, was wiederum die zur Trocknung notwendige Energiemenge anwachsen lässt. Im Idealfall führt jeder eingebrachte Tropfen zur Ausbildung einer dauerhaften Verbindung zwischen zwei Primärpartikeln. Dieser Fall lässt sich durch die maximale Aggregationsrate nach Gleichung 5.16 ausdrücken. Abbildung 6.30 schlüsselt den Aggregatzustand der gespreiteten Tropfen (getrocknet, flüssig) und deren morphologischen Status im Partikelkollektiv (sterisch erreichbar, abgeschirmt, fungiert als Binderbrücke) entsprechend auf. Diese Betrachtung ist an das erweiterte Positionskonzept von Dervedde u. a. (2012) angelehnt, siehe auch Abschnitt 4.2.1. Die Autoren berücksichtigen – im Gegensatz zu der vorliegenden Arbeit – die Deaktivierung durch Trocknung jedoch nicht. Dort trägt einzig die sterische Abschattung zur Verringerung des Partikelwachstums durch Aggregation bei. Die Zugänglichkeit der Tropfen wird durch einen stochastischen Kollisionsalgorithmus mittels Testpartikel ermittelt. Dieser Ablauf wird in Abschnitt 4.3.4 erläutert, siehe auch Abbildung 4.25. Zur Initialisierung der Simulation mit den experimentellen Daten von Terrazas-Velarde (2010) wurde eine monodisperse Primärpartikelverteilung angenommen. Dies kommt der Genauigkeit der stochastischen Generierung von Kontaktpunkten auf den untersuchten Partikeln zugute. Des Weiteren geht man so bei allen drei Versuchen von der gleichen Partikelanzahl im Realsystem aus.

Das betrachtete System besteht zunächst ausschließlich aus Primärpartikeln. Die eingebrachten Bindertropfen scheiden sich auf den Partikeln ab. Bevor Brückenbildung einsetzt, sind folglich alle flüssigen Tropfen zugänglich. Denkbar wäre daher auch ein Beginn der entsprechenden Kurven bei  $N_{drop}/N_{drop,tot} = 100\%$ , was die Zugabe des ersten (gespreiteten) Tropfens ins System markiert. Geht man formal von  $N_{drop,tot}(t=0) = 0$  aus, wird der Maximalwert nach dem ersten betrachteten Zeitschritt (hier  $t_{process} = 20\text{ s}$ ) erreicht, Abbildung 6.30. Eine Zunahme der Anzahl gebildeter Brücken bedeutet gleichzeitig die Abnahme der zugänglichen Tropfen. Da auch die sterisch zugängliche Oberfläche der Partikel im Prozessverlauf abnimmt (Abbildung 6.28), steht immer weniger Fläche zur Abscheidung von Tropfen zur Verfügung. Zwangsläufig nimmt die absolute Anzahl an nassen Kollisionen zu. Diese bedeuten – unter Vernachlässigung des Stokes-Kriteriums – die Ausbildung von Brücken bzw. in Konsequenz die sterische Abschattung von Tropfen und umgebenden Partikeln.

Durch den Vergleich von jeweils zugänglichen nassen und verfestigten Tropfen wird der Einfluss der Trocknung auf die Tropfeneffizienz deutlich. Bei hoher Gaseingangstemperatur ( $\vartheta_{g,in} = 80^\circ\text{C}$ ) dominiert die Anzahl zugänglicher, aber bereits getrockneter Tropfen eindeutig. Im gesamten Prozessverlauf umfasst dieser Anteil mehr als 50% aller Tropfen. Die Kurven zur mittleren und niedrigen Gastemperatur steigen entsprechend der längeren Trocknungszeiten langsam an. Bei Versuch E.08 wird nach  $t_{process} \approx 100\text{ s}$  ein stationärer Wert von  $N_{drop}/N_{drop,tot} = 25\%$  erreicht. Durch die geringe Trocknungsgeschwindigkeit bei  $\vartheta_{g,in} = 30^\circ\text{C}$  sind viele flüssige Tropfen vorhanden. Nach  $t_{process} = 100\text{ s}$  werden fast die Hälfte aller Tropfen unter dieser Bedingung abgeschattet und stehen daher nicht mehr zur Brückenbildung zur Verfügung. In der Folge fällt die Kurve wieder leicht ab. Versuch E.09 weist bedingt durch die hohe Gastemperatur ( $\vartheta_{g,in} = 80^\circ\text{C}$ ) nur wenige flüssige Tropfen auf. Hier trägt die Struktur der Partikel eher zur Abschattung von getrockneten Tropfen bei. Ob die Tropfen bereits vor deren Verfestigung unerreichbar für weitere partikuläre Kollisionen waren, kann nicht geklärt werden. Auch bei Versuch E.08 ( $\vartheta_{g,in} = 50^\circ\text{C}$ ) werden 41,3% der trockenen Tropfen sterisch abgeschirmt. Nach dem letzten Zeitschritt bei



**Abbildung 6.30:** Sterische Zugänglichkeit von gespreiteten Tropfen bei Variation der Gaseingangstemperatur: Versuche E.05 ( $\vartheta_{g,in} = 30^\circ C$ ), E.08 ( $\vartheta_{g,in} = 50^\circ C$ ), E.09 ( $\vartheta_{g,in} = 80^\circ C$ ). Vergleiche Tabelle 6.3.

$t_{process} = 140\text{ s}$  sind damit 59,7% aller Tropfen (flüssig + getrocknet) unerreichbar für andere Primärpartikel.

Die als Binderbrücke fungierenden Tropfen werden separat betrachtet, obwohl auch sie durch eben den Bindungspartner sterisch abgedeckt sind. Auffällig ist, dass bei keinem der Versuche – also unabhängig von den Trocknungsbedingungen – ein signifikanter Anteil an getrockneten Binderbrücken beobachtet werden kann. Im gesamten Verlauf bleibt deren relative Anzahl unterhalb von 0,7%. Die meisten vorhandenen Brücken befinden sich daher in flüssigem Zustand. Deren Trocknungsgeschwindigkeit reduziert sich gegenüber einem einfachen gespreiteten Tropfen, da als Phasengrenzfläche der Mantel eines Zylinders angenommen wird, vergleiche Abschnitt 5.3.2. Die Simulation des Experimentes E.05 liefert den größten Anteil an flüssigen Brücken. Er liegt konstant bei 13%. Die Versuche E.08 (4%) und E.09 (1%) liefern entsprechend dem geringeren Wachstum der Partikel (Abbildung 6.21) kleinere Werte.

Die Prozentwerte in Abbildung 6.30 werden durch Bezug auf die Gesamtanzahl aller gespreiteten Tropfen angegeben. Es wird für die Normierung nicht zwischen flüssigen und bereits getrockneten Tropfen unterschieden. Pro Versuch ergänzen sich also die Anteile in allen 6 Teilabbildungen zu Eins. Die Interpretation der dargestellten Kurven wird durch die Entwicklung der Tropfen- und Partikelanzahl im Simulationsvolumen erschwert. Tropfen werden nicht nur als stochastisches Ereignis dem System zugefügt (Abschnitt 5.1.2). Zur Erhaltung der statistischen Aussagekraft der Stichprobe werden Partikel dupliziert und gelöscht (Abschnitt 5.1.1). Dies betrifft auch deren assoziierte Tropfen. Die Tropfenanzahl verändert sich damit auch nach Ende der Zugabe von Flüssigkeit in das System stetig.

## Kapitel 7

# Zusammenfassung und Ausblick

Die Erzeugung, Modifikation und Weiterverarbeitung von Partikeln sind von erheblicher Bedeutung für jegliche Art von feststoffverarbeitender Industrie. Durch Prozesse wie Granulation und Agglomeration können sehr feinkörnigen Ausgangsmaterialien neue Eigenschaften aufgeprägt oder auch die bestehenden Eigenschaften verbessert werden. Dies betrifft z. B. die Dispergierbarkeit, Fließfähigkeit, Transport und Lagerung der Partikel, die Verkapselung von Inhaltsstoffen, Farb- und Formgebung oder auch die Steigerung der katalytischen Aktivität. Die Agglomeration steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Sie beschreibt die dauerhafte Verbindung von Primärpartikeln zu brombeerartigen Strukturen. Dies kann zum einen durch arteigenes Material (trocken), zum anderen durch die Zugabe von Flüssigkeiten erfolgen. Als Bindemittel fungiert hierbei ein gelöster Feststoff, eine Suspension oder Schmelze. Dieses wird dispergiert und als feine Tropfen über eine Düse kontinuierlich dem Feststoff zugeführt. Zur apparativen Umsetzung des Prozesses können Trommeln, Mischer, Pfannen und Wirbelschichten eingesetzt werden. In der genannten Reihenfolge unterscheiden sich die darin erzeugten Produkte vor allem in ihrer Kompaktheit. In Wirbelschichten erzeugte Agglomerate sind sehr porös, da nur geringe mechanische Belastungen während des Prozesses auf die Strukturen einwirken. Folglich weist das Produkt eine sehr große innere Oberfläche bei geringer Dichte auf. Ein weiterer Unterschied besteht in der Durchmischung der Partikel. Sie ist notwendig für die Erzeugung von Agglomeraten und wird nicht durch Translation oder Rotation der Prozesskammer, sondern durch einen aufwärts gerichteten Gasstrom vermittelt. Wirbelschichten enthalten daher keine beweglichen Teile. Es lassen sich unterschiedliche Teilprozesse wie Befeuchtung, Mischung, Trocknung und Kühlung ohne weitere periphere Elemente oder Einbauten in dem Apparat realisieren.

**Kapitel 1** dieser Arbeit ordnet zunächst die Nassagglomeration von Primärpartikeln in ihrer Bedeutung als Herstellungsverfahren und hinsichtlich ihrer industriellen Anwendung ein (Teilkapitel 1.1). Anhand von relevanter Literatur wird ein kurzer Überblick über die Einflussnahme auf resultierende Produkteigenschaften durch Stoff-, Prozess- und Anlagenparameter gegeben. Dies erfolgt spezifisch für die Wirbelschicht-Sprühagglomeration (Teilkapitel 1.2). Ziel der vorliegenden Arbeit ist die theoretische Beschreibung des Prozesses. Dieser kann man sich auf zweierlei Arten nähern. Zum einen kann mittels empirischer Ansätze das Wachstum der Partikel qualitativ erklärt werden. Hapgood u. a. (2003) schlagen den dimensionslosen Tropfenstrom als Maß für die Keimbildung durch Einzeltropfen vor. Iveson u. Litster (1998) veranschaulichen anhand der Porensättigung unterschiedliche Arten des Partikelwachstums. Vor allem in der Lebensmittelindustrie findet das Glasübergangskonzept Anwendung (Palzer, 2005). In Abhängigkeit von Feuchte und Temperatur des Feststoffes ändert sich dessen Struktur von amorph zu gummiartig. Im Bereich des gummiartigen Zustandes führen Kollisionen zur Ausbildung von dauerhaften Verbindungen zwischen den Konstituenten. Die drei vorgestellten Herangehensweisen basieren ausschließlich auf wenigen ausgewählten Material- bzw. Prozessgrößen. Ihre Anwendung ist einfach und liefert experimentell verifizierbare Trends. Eine quantitative Beschreibung des Prozesses ist damit jedoch nicht möglich (Teilkapitel 1.3).

Neben der Ableitung von empirischen Zusammenhängen aus experimentellen Beobachtungen kann die Partikelbildung in Wirbelschichten auch durch fundiertere, physikalisch-begründete Modelle erfasst werden. Im mathematischen Sinne repräsentieren die Partikel darin eine disperse Phase mit verteilten Eigenschaften. Diese ist in eine kontinuierliche Phase (Gas) eingebettet und steht mit ihr hinsichtlich Stoff-, Energie- und Impulsübergang in Wechselwirkung. Die mathematische Beschreibung solcher Systeme erfolgt mit Populationsbilanzen, welche in **Kapitel 2** ausführlicher diskutiert werden. Weitere Modellprozesse, die eine ähnliche Systematik hinsichtlich kontinuierlicher und disperser Phase aufweisen, sind z. B. Rußbildung in Flammen oder auch Kristallisations- und Fällungsprozesse. Während phänomenologische Ansätze auf Mittelwerten beruhen, kann durch Populationsbilanzierung die komplette (örtliche) Verteilung von Eigenschaften der Einzelindividuen in ihrer Gesamtheit abgebildet werden. Die Definition der zur Darstellung dieser Eigenschaften notwendigen Verteilungstypen, wie Dichteverteilung oder Summenverteilung, erfolgt im Teilkapitel 2.1. Durch Populationsbilanzen wird gebräuchlicherweise die zeitliche Veränderung der Anzahldichte beschrieben. Sie wird durch Wachstum, Aggregation, Bruch und Flüsse über die Systemgrenze verändert. Diese Phänomene werden termweise in der Bilanz erfasst. Bei Betrachtung diskontinuierlicher, örtlich konzentrierter Systeme mit nur einer Eigenschaftskordinate – z. B. dem Partikelvolumen – ergibt sich trotz massiver Vereinfachung eine Integro-Differenzialgleichung für die Darstellung der Agglomeration in Wirbelschichten, siehe Teilkapitel 2.2. Dieser Gleichungstyp enthält sowohl differenzielle Ausdrücke als auch Integralterme und ist analytisch damit nicht mehr lösbar. Die Berechnung der zeitlichen Veränderung der Anzahldichteverteilung kann zum einen mit Hilfe von Momenten der Verteilung beschrieben werden. Dies ist zum Teil sogar analytisch möglich. Kern des Teilkapitels 2.3 sind jedoch numerische Lösungsverfahren der Populationsbilanz. Besonderheiten hierbei sind die Art der Diskretisierung des Lösungsgebietes, sowie Finite-Differenzen/Elemente/Volumen-Methoden und Momentenmethoden wie QMOM und DQMOM, die sich bei der Integration von Populationsbilanzen in fluiddynamische Berechnungen anbieten. Die numerische Lösung ist in jedem Fall mathematisch sehr aufwändig, sodass leistungsfähige Verfahren zur Anwendung kommen müssen. Trotzdem können einige Schwierigkeiten und Limitierungen bei dieser Näherungslösung nicht überwunden werden (Teilkapitel 2.4). Dazu zählen bspw. die Formulierung der Kinetik des Prozesses oder auch die Berücksichtigung weiterer Eigenschaftskordinaten neben der Partikelgröße (Feuchte, Porosität). Diese lassen den Rechenaufwand exponentiell ansteigen und können kaum experimentell verifiziert werden.

Eine Alternative zu der deterministischen Lösung von Populationsbilanzen stellt die stochastische MC-Methode dar. Ihr ist das **Kapitel 3** gewidmet. Teilkapitel 3.1 ordnet das mathematische Verfahren zunächst geschichtlich ein und stellt anhand eines einfachen Beispiels die grundsätzliche Herangehensweise dar. Innerhalb der MC-Methode wird keine explizite Gleichung gelöst: Die beeinflussenden Populationsphänomene werden nicht termweise, sondern als Mikroprozesse berücksichtigt. Daraus ergibt sich als Konsequenz auch die Kinetik der Agglomeration. Sie muss weder parametrisiert, noch an vorhandene Daten angepasst werden. Die MC-Methode ist daher vollkommen prädiktiv und kann als Äquivalent zu experimentellen Ergebnissen betrachtet werden. Die exakte Lösung ist aufgrund der stochastischen Methodik nicht reproduzierbar. Im Gegensatz zur konventionellen Herangehensweise können nahezu beliebig viele Eigenschaftskordinaten betrachtet werden. Die Komplexität der Berechnung skaliert hier nicht mit deren Anzahl. Das Wesen der MC-Methode beruht auf der Untersuchung einer diskreten Stichprobe. Die Anzahl der Individuen darin wird im Vergleich zum Ausgangssystem zugunsten des Rechenaufwandes reduziert. Die betrachteten Eigenschaften stimmen jedoch in mittleren Werten und Verteilung bei Realsystem und Simulation überein. Dazu ist eine Mindestgröße der Stichprobe notwendig. Deren Auswahl und Erhalt wird in Teilkapitel 3.2 beschrieben. Durch Bruch- und Aggregationsvorgänge ändert sich die (diskrete) Partikelanzahl im Simulationvolumen fortwährend. Dominiert einer der beiden Prozesse, kann dies zu einem massiven Anstieg (Bruch) oder Abfall (Aggregation) der Individuenzahl führen. Dadurch verliert die Stich-

probe ihre Aussagekraft. Es muss daher regulierend eingegriffen werden. Man unterscheidet zwei Hauptmechanismen: Die kontinuierliche (Smith u. Matsoukas, 1998) und die periodische Regulation (Liffmann, 1992). Die kontinuierliche Regulation findet Anwendung in der vorliegenden Arbeit. Dabei wird die Stichprobengröße nach jedem Rechnungsschritt überprüft und – wenn nötig – durch Kopie oder Löschen zufällig ausgewählter Individuen konstant gehalten. Neben der Regulation der Stichprobe kann die MC-Methode auch nach der Art der zeitlichen Entwicklung unterschieden werden (Teilkapitel 3.3). Wird zuerst die Länge des nächstfolgenden Simulationszeitschrittes festgelegt und dann die währenddessen stattfindenden Ereignisse und Prozesse berechnet, spricht man von einer zeitgesteuerten MC-Methode (van Peborgh Gooch u. Hounslow, 1996). Wird zunächst ein Ereignis festgelegt und dann der korrespondierende Zeitschritt bestimmt, beschreibt man die Methode als ereignisgesteuert (Tandon u. Rosner, 1999). Dazu zählt auch die in dieser Arbeit eingesetzte MC-Methode. Als stochastische Ereignisse werden im Rahmen der diskontinuierlichen Agglomeration die Kollision von Partikeln und die Zugabe eines Bindertropfens in das System identifiziert. Diese treten sequentiell auf. Pro Zeitschritt wird ein Ereignis stochastisch, aber entsprechend seiner Eintrittswahrscheinlichkeit ausgewählt. Prozesse sind dagegen deterministisch und kontinuierlich. Sie treten parallel auf. Dazu zählen thermodynamische Vorgänge wie die Trocknung und Einsaugung von gespreiteter Binderflüssigkeit. Sowohl die Länge des Zeitschrittes als auch die Auswahl des darin stattfindenden Ereignisses wird durch zwei voneinander unabhängige Zufallszahlen bestimmt. Diese Methode geht auf Gillespie (1976) zurück. Durch die diskrete stochastische Berechnung lassen sich sehr komplexe Probleme mit vielen Einflussgrößen auf relativ einfache Art simulieren. Darin besteht der große Vorteil gegenüber deterministischen Lösungen. Durch die sehr kurzen Zeitschritte weisen MC-Methoden jedoch hohe Rechenzeiten auf. Ihre Einsatzmöglichkeiten zur Regelung und Steuerung von Prozessen sind daher eingeschränkt.

Theoretische Modelle zur Partikelbildung weisen zumeist zwei wesentliche Nachteile auf. Zum einen beinhaltet das Prozessmodell oft starke Annahmen und berücksichtigt relevante Teilprozesse gar nicht oder nur eingeschränkt (Thielmann u. a., 2008; Braumann u. a., 2010). Wird stattdessen ein vollständiges Prozessmodell integriert, werden teils unphysikalische Idealisierungen bei der Morphologie der Partikel vorgenommen (Terrazas-Velarde, 2010) oder diese gar nicht betrachtet (Kruis u. a., 2000). Dadurch lassen sich Qualitätsmerkmale des Produktes, wie die Porosität oder Zusammensetzung von Partikeln, nicht mehr vollständig auswerten oder sind nicht mit steuerbaren Prozessparametern zu koppeln. Die vorgestellte Arbeit versucht beide Schwerpunkte – die komplette morphologische Entwicklung von Agglomeraten unter möglichst realitätsnahen Prozesseinflüssen – zu verbinden. Sie stellt eine Weiterentwicklung des Modells von Terrazas-Velarde (2010) zur Beschreibung der Agglomeration von feinkörnigen Partikeln in Sprühwirbelschichten dar. Die Modifikation bezieht sich dabei auf drei wesentliche Hauptmerkmale:

1. Die mathematische Stringenz der MC-Methode (Kapitel 3),
2. die Aufhebung von Restriktionen zum Ausdruck der Partikelstruktur (Kapitel 4) und
3. die Qualität der Mikroprozessmodelle und deren Validierung (Kapitel 5).

Terrazas-Velarde (2010) setzt die periodische Regulation zum Erhalt der Stichprobe sowie die zeitliche Entwicklung mittels Ereignissteuerung in ihrer MC-Methode ein. Durch die fehlende Anpassung des Skalierungsfaktors an die Simulationspartikelanzahl ergaben sich dabei Abweichungen zwischen vereinfachten, analytisch-lösbaren Grenzfällen und der Simulation, wie Denedde u. a. (2012) zeigen. Durch Einsatz der kontinuierlichen Überprüfung der Stichprobengröße konnte diese Diskrepanz in der vorliegenden Arbeit behoben werden.

**Kapitel 4** stellt unterschiedliche Modelle zur Erfassung der Partikelstruktur vor. Dabei wird zunächst in Teilkapitel 4.1 das *Stokes*-Kriterium als hinreichende Bedingung zur erfolgreichen Bildung von Binderbrücken zwischen kollidierenden Primärpartikeln erläutert. Im folgenden Teilkapitel 4.2 werden drei verschiedene Herangehensweisen zur mathematischen Organisation der

Partikelmorphologie dargelegt. Das Positionskonzept von Terrazas-Velarde u. a. (2009) teilt die Oberfläche der Partikel nach Vorgabe einer Koordinationszahl in Sektoren ein. Diese können mit einer konstanten Anzahl an Tropfen belegt werden. Bindungen werden durch den Kontakt zweier Sektoren ausgebildet. Dervedde u. a. (2012) nehmen das Positionskonzept auf und erweitern die darin enthaltenen Strukturinformationen hinsichtlich der Verwendung der abgeschiedenen Tropfen (zugänglich, abgeschattet, Brücke). Trotz dieser Informationen lässt sich die Struktur der Agglomerate nicht aus dem Modell rekonstruieren. Es basiert auf der Vorgabe einer Koordinationszahl, die sich im Realprozess jedoch erst durch die Prozessbedingungen einstellt. Koaleszenz von abgeschiedenen Tropfen auf den Partikeln kann ebenfalls nicht erfasst werden. Die dafür vorgesehenen diskreten Positionen können nur einmalig besetzt werden. Durch die mathematische Organisation der Sektoren in Matrizen können nur monodisperse Partikel und Tropfen appliziert werden, was eine starke Beeinträchtigung der Realitätsnähe der Simulation darstellt. Briesen (2006) schlägt eine hierarchische Charakterisierung der Partikelstruktur vor. Dabei werden die Konstituenten in einem Aggregat als Kuben veranschaulicht. Durch deren drei unabhängige Kantenlängen lassen sich auch irreguläre Partikelformen wie Nadeln oder Plättchen realisieren. Diese Strukturen sind vor allem in Kristallisationsprozessen von Bedeutung. Es lassen sich sowohl Aggregation als auch Wachstum der Partikel darstellen. Ein gravierender Nachteil der Methode ist die fehlende Möglichkeit weitere Komponenten (Flüssigkeiten, andere Feststoffe) zu integrieren. Durch die Abstraktion der Strukturen als Würfel können Binderbrücken oder auch Kontaktflächen zwischen Primärpartikeln (Benetzung) nicht detailgetreu bewertet werden. Eine vollständige Organisation der Strukturbestandteile liefert die Phasenfunktion von Stepánek u. Rajniak (2006). Dreidimensionale Objekte werden in ein Raster eingelassen. Die Anzahl der betrachteten Phasen (Flüssigkeiten, Feststoffe, Gas) ist nicht begrenzt. Entsprechend der Belegung einer Gitterzelle des Rasters mit dieser Phase werden Werte zwischen 0 (Phase in dieser Zelle nicht vorhanden) und 1 (Zelle enthält ausschließlich diese Phase) für die Phasenfunktion dieser Komponente vergeben. Das Gitter kann sehr fein aufgelöst und die Phasen damit als quasi-kontinuierlich behandelt werden. Durch die zusammenhängende Darstellung der Phasen verlieren diese jedoch ihre Eigenständigkeit. Bei Bruchprozessen, die eine Fragmentierung der vormaligen Konstituenten einschließen, lassen sich diese nicht mehr isolieren. Durch die Veränderung der Voxelzahlen pro Objekt wird die mathematische Beschreibung innerhalb der Methode verkompliziert.

Aufgrund der Nachteile der vorangestellten Konzepte wurde in dieser Arbeit eine dreidimensionale Partikelstruktur entwickelt. Diese wird in Teilkapitel 4.3 erläutert und ähnelt dem Algorithmus von Leba u. a. (2010), der jedoch keine selektive Aggregation bei Benetzung berücksichtigt. Die Partikel werden in lokalen Koordinatensystemen organisiert. Sie bleiben im gesamten Rechenungsverlauf eigenständig. Die Größe der Individuen (Partikel und Tropfen) kann einer willkürlichen Verteilung entnommen werden. Aus zufälliger Richtung wird dann die binäre Kollision mit einem Partner erzeugt. Damit wird die ständige Neuorientierung der Partikel zueinander bei deren Bewegung im Gasstrom der Wirbelschicht nachempfunden. Die Partikel sind formstabil und werden so angelagert, dass keine Durchdringung auftritt. Es bestehen keine weiteren Vorgaben hinsichtlich der Position einzelner Partikel oder Tropfen im Agglomerat. Zur Ausbildung von Binderbrücken müssen Kollisionen im benetzten Bereich der kontaktierenden Oberflächen stattfinden. Dabei wird das *Stokes*-Kriterium zur Dissipation der Kollisionsenergie überprüft. Tropfen werden ebenfalls in zufälliger Orientierung auf der äußeren Oberfläche der Partikel abgelegt. Sie werden dort als Halbkugel mit dem Volumen des freien Tropfens repräsentiert. Da die Ausbildung eines geschlossenen Binderfilms auf den Partikeln möglich ist, kann auch granulares Wachstum durch das Modell simuliert werden. Die innere Struktur von Aggregaten bleibt auch bei der Vereinigung von komplexen Partikeln erhalten. Anhand von skalaren Strukturgrößen, wie der fraktalen Dimension oder dem Trägheitsradius der Partikel, können die so entstandenen Strukturen ausgewertet werden. Erstmals überhaupt kann nun die Morphologie der Partikel mit Prozess- und Materialparametern verknüpft werden. Dies führt zu einer rekursiven Prozessaus-

legung: Anhand der gewünschten Produkteigenschaften können Ausgangsmaterialien bestimmt und die notwendigen Betriebsbedingungen der Anlage eingestellt werden. Weiterhin kann damit die Optimierung von Prozessen vorangetrieben werden. Dies betrifft z. B. die Verkürzung der Nachtrocknung (Energieeinsparung) zum Einstellen einer gewünschten Produktfeuchte.

Die Güte der Anpassung des Modells an das Realsystem wird durch die Mikroprozessmodelle bestimmt, die in die MC-Methode integriert werden. Deren Zusammenwirken erzeugt letztendlich makroskopische Vorgänge wie das Wachstum der Partikel, das mit experimentellen Daten verglichen werden kann und der Methode dadurch ihren prädiktiven Charakter verleiht. Durch die Eigenständigkeit der Mikroprozesse kann deren Relevanz für den Gesamtprozess überprüft werden. So lassen sich auch Modellreduzierungen in deterministischen Populationsbilanzmodellen rechtfertigen. **Kapitel 5** stellt die in dieser Arbeit betrachteten Mikrokinetiken vor. Es handelt sich dabei um

- die regellose Bewegung der Partikel (Teilkapitel 5.2),
- die Trocknung und Einsaugung von Binderflüssigkeit (Teilkapitel 5.3) und
- den Bruch von entstandenen Binderbrücken (Teilkapitel 5.4).

Teilkapitel 5.1 definiert den mathematischen Aufbau, in den die Mikroprozesse eingelassen werden. Für den konkreten Fall werden darin die zu betrachtende Probengröße festgelegt, sowie die für die Sprühagglomeration relevanten stochastischen Ereignisse und Prozesse identifiziert.

Die Wirbelschicht wird hier als ideal durchmischt betrachtet. Da Einzeltrajektorien der Partikel nicht bekannt sind, muss die Kollisionshäufigkeit der Partikel modellhaft erfasst werden. Abweichend zu Terrazas-Velarde (2010) wird in dieser Arbeit das stochastische Kollisionsmodell von Oesterle u. Petitjean (1993) angewendet. Dies wird mit einem Vorfaktor an unterschiedliche Materialien bzw. Partikelgrößen angepasst, da eine allgemeingültige Beschreibung für die Kollisionshäufigkeit von Partikeln in Wirbelschichten bisher nicht existiert. Es ereignen sich jedoch stets eine hohe Zahl an Kollisionen pro Zeiteinheit. Daher bestimmt deren Frequenz als stochastisches Ereignis den Fortgang der Simulation über die Zeitschrittlänge wesentlich. Neben der Häufigkeit der auftretenden Interaktionen zwischen den Partikeln muss auch deren Intensität (Dissipation von kinetischer Energie) beurteilt werden. Diese entscheidet über die Bildung von Flüssigkeitsbrücken oder auch den Bruch von Aggregaten. Ein Maß dafür ist die Geschwindigkeit der Partikel. Terrazas-Velarde (2010) nimmt eine einfache Abhängigkeit der Partikel- von der Gasgeschwindigkeit an. Diese wird hier durch eine Funktion der *Reynolds*-Zahl ersetzt. Dazu wurden in einer planaren 2D-Wirbelschicht experimentelle Untersuchungen mit unterschiedlichen Partikelgrößen bei variierenden Gasdurchsätzen durchgeführt. Die Partikelgeschwindigkeit wurde an mittlere gemessene Werte angepasst. Aufzeichnung und Auswertung der Daten erfolgte mittels eines PIV-Messsystems (Börner u. a., 2011). Durch die Korrelation mit der *Reynolds*-Zahl wird nicht nur die Gasgeschwindigkeit, sondern auch die Größe der Partikel berücksichtigt. Nicht betrachtet wird deren Dichte, die ebenfalls signifikanten Einfluss auf das Fluidisationsverhalten nimmt. Dies ist als Einschränkung der Modellgenauigkeit zu verstehen. Die Partikelgeschwindigkeit entspricht im Modell einer stochastisch normalverteilten Größe. Damit ist jede Kollision individuell zu bewerten.

Teilkapitel 5.3 umfasst die Thermodynamik des Agglomerationsprozesses. Dazu zählt die Trocknung von freien Tropfen. Der flüssige Binderstrom wird durch eine Düse in Tropfen einzeln und kontinuierlich der Wirbelschicht zugeführt. Die Tropfen verlassen den Düsenkopf und trocknen bereits im Flug. Je nach deren Größe und Feststoffgehalt sowie den herrschenden Trocknungsbedingungen (Geschwindigkeit, Feuchte und Temperatur des Gases) werden die Tropfen entweder vom Fluidisationsgas mitgerissen und aus dem Prozessraum ausgetragen (1), verfestigen sich soweit, dass keine Spreitung mehr auf den Partikeln erfolgen kann (2) oder werden im flüssigen Zustand abgeschieden (3). Das in dieser Arbeit vorgeschlagene Modell koppelt daher die Trajektorie des Tropfens, dessen Schrumpfung durch Trocknung und die Ausbildung

eines radialen Konzentrationsprofils. Eine Schwierigkeit besteht hierbei in der Bestimmung der Anfangsbedingungen (Tropfengröße und -geschwindigkeit am Düsenaustritt). Dazu wurden experimentelle Daten von Hampel (2010) herangezogen: Mittels PDI-Messung wurden die beiden Zielgrößen an unterschiedlichen Punkten im Düsenstrahl (Wasser) ermittelt. Durch iterative Vorgabe der Startgrößen in der Simulation und anschließendem Vergleich mit den Messergebnissen ergaben sich die gesuchten Größen. Die Messung erfolgte unter zweistufiger Variation des Volumenstroms der Flüssigkeit, die Feststoffkonzentration wurde nicht berücksichtigt. Die Schrumpfung des Tropfens wurde durch Experimente zur Einzeltropfentrocknung in einem akustischen Levitator validiert. Unter Variation des Gasmassenstroms, der Temperatur der Anströmung und der Feststoffkonzentration im Tropfen wurde die Trocknung bis zum Stopp der Schrumpfung (Locking Point) vollzogen. Dadurch wurde ein Ausdruck zur Anpassung des Diffusionskoeffizienten von HPMC in Wasser ermittelt. Während der Trocknung eines Tropfens mit Feststoffgehalt bildet sich in deren Verlauf ein weiterer Stoffübergangswiderstand aus. Dies beruht auf der Anreicherung von Feststoff in der äußeren Schale des Tropfens. Daraus resultiert eine zusätzliche Diffusionslimitierung des Stoffübergangs. Nach einem Vorschlag von Sloth u. a. (2006) wird daher die hohe Potentialeseite der Triebkraft mit fortschreitender Trocknung reduziert. Dies betrifft die Schrumpfung freier Tropfen, aber auch die Trocknung von gespreitetem Binder. Hampel (2010) gibt die stationäre Endfeuchte von unporösen Glasparkeln (reine Trocknung) bei wechselnden Betriebsbedingungen der Wirbelschicht an. Diese dienen in der vorliegenden Arbeit zur Überprüfung des Trocknungsmodells gespreiteter Tropfen. Zunächst wurde durch ein einfaches theoretisches Modell die gemessene mittlere Beladung der Partikel in eine Trocknungszeit der Einzeltropfen übersetzt. Nach Reduktion der Triebkraft durch Multiplikation mit dem Wasseranteil des Tropfens konnte eine verbesserte Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation erzielt werden. Im Vergleich zu Terrazas-Velarde (2010) wird der Stoffübergangskoeffizient nicht einmalig mit den Anfangsbedingungen bestimmt, sondern als dynamische Größe berechnet. Dadurch kommt die Nichtlinearität der Trocknung innerhalb des Modells zum Ausdruck. Bei porösen Primärpartikeln muss neben der Trocknung auch noch die Einsaugung von gespreiteten Tropfen in den Feststoff berücksichtigt werden. Diese wird durch die *Washburn*-Gleichung beschrieben. Die Porenanzahl unterhalb des Tropfens wird anhand einer Flächenporosität berechnet. Trocknung (betrifft nur Lösungsmittel) und Einsaugung (betrifft Lösungsmittel und Feststoffgehalt) lassen sich – zumindest experimentell – nur gekoppelt darstellen. Hierzu werden einige Sonderfälle diskutiert, da das zur Verfügung stehende Porenvolumen und das Volumen des Tropfens berücksichtigt werden muss. Wie in Teilkapitel 5.3 gezeigt wird, bestimmt zunächst die Einsaugung die Kinetik der Schrumpfung. Erst im weiteren Verlauf gewinnt auch die Trocknung an Bedeutung. Teilkapitel 5.5 demonstriert auf Basis der Trocknung gespreiteter Tropfen die einfache Ankopplung der Verdampfung an die stationäre Beladung der Gasphase. Unter Annahme einer isenthalpen Zustandsänderung wird die stationäre Gastemperatur aus Simulation und Experiment verglichen.

Die vorgestellten Mikroprozesse decken thermodynamische (Trocknung) und mechanische Vorgänge (Kollisionen) innerhalb der Wirbelschicht-Agglomeration ab. Wie auch die Verkleinerung der benetzten Oberfläche führen Kollisionen nicht ausschließlich zum Partikelwachstum. Durch auftretende Bruchereignisse wird die Agglomeratgröße limitiert. Das zugrundeliegende Mikromodell wird in Teilkapitel 5.4 vorgestellt. In der Simulation von Terrazas-Velarde (2010) wird mit Hilfe der *Stokes*-Zahl für Deformation eine obere Grenze der Partikelgröße festgelegt. Die Bruchfunktion (Anzahl der Fragmente) wird stochastisch ermittelt. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die Bindungsenergie der einzelnen Brücken in den beiden Kollisionspartnern bestimmt. Dabei wird modelltheoretisch zwischen Feststoff und flüssigen Brücken unterschieden. Die zu dissipierende Kollisionsenergie wird in Reihenfolge ansteigender Bindungsenergien durch die Brücken beider Kollisionspartner aufgenommen. Die schwächsten Brücken brechen also vorrangig. Wenn der Betrag der Kollisionsenergie vollständig verteilt wurde, stoppt der Bruchprozess. Die Art des Bruches (Anzahl der Fragmente) ergibt sich aus der Festigkeit der kollidierenden Ag-

glomerate und deren kinetischer Energie vor dem Stoß. Auf die Einführung eines direkten Bruchkriteriums kann daher verzichtet werden. Feststoffbrücken weisen Ermüdungserscheinungen auf. Dafür wird anteilig die Energie jeder Kollision dokumentiert, selbst wenn kein direktes Bruchereignis auftritt. Die Bindungsenergie der Feststoffbrücke reduziert sich damit stetig. Bei temporären (Flüssigkeits-)Brücken wird die Trocknung des Binders berücksichtigt. Sie nimmt vor allem Einfluß auf den viskosen Anteil der Haftkraft. Der Übergangsbereich der Haftkraft zwischen einer reinen Flüssig- und einer reinen Feststoffbrücke wird durch eine hyperbolische Funktion ausgedrückt (Handscomb, 2008). Das Bruchmodell wird anhand des mittleren Wachstums der Partikel im Prozess validiert. Hampel (2010) unterbrach dazu im Prozessverlauf die Zugabe von Binderanteil im Lösungsmittel. Dadurch wird die Konsolidierung der Partikel durch Bruch sichtbar. Bei dem Vergleich zwischen Simulation und Messung wurde sowohl in den aggregations- als auch in den bruchdominierten Phasen des Prozesses gute Übereinstimmung erreicht. Das Modell wurde für poröse Aluminiumoxid-Partikel und kompakte Glaspartikel überprüft.

**Kapitel 6** fasst sämtliche Mikrokinetiken zu einem Gesamtprozessmodell zusammen. Dieses wird zunächst anhand von einfachen unphysikalischen Grenzfällen (kontrollierte Benetzung, trockene Kollision, Unterdrückung der Aggregation) auf seine theoretische Korrektheit hin überprüft, siehe Teilkapitel 6.1. Zu diesen Grenzfällen können bei Vernachlässigung von Trocknung, Einsaugung und Bruch analytische Lösungen der jeweiligen Aggregationsraten abgeleitet und verglichen werden. Zum einen kann jede Kollision, zum anderen auch jeder zugegebene Tropfen als Aggregation interpretiert werden. Hierzu wird der Einfluss der Kollisionsfrequenz auf die Übereinstimmung zwischen Simulation und analytischer Lösung überprüft. Weiterhin wird die Kinetik des Prozesses in Abhängigkeit vom Benetzungsgrad der Partikel bei gleicher Tropfenanzahl im System untersucht. Es konnte unter diesen Umständen keine Bedeutung der Kollisionshäufigkeit nachgewiesen werden. Teilkapitel 6.2 dient der experimentellen Validierung. Das Prozessmodell wird darin mit der von Hampel (2010) durchgeführten Parametervariation verglichen. Diese beinhaltet eine systematische Veränderung der Gaseintrittstemperatur, des Gasmassenstroms, sowie des Volumenstroms und des Feststoffanteils der Binderflüssigkeit. Einführend wird kurz die Laboranlage und deren Messtechnik erklärt, an der die Versuchsdaten gewonnen wurden. Als Träger dienten poröses  $\gamma$ -Aluminiumoxid und unporöse Glaspartikel. Diese wurden mit HPMC-Lösung benetzt. Zielstellung des Vergleichs zwischen Simulation und Messung war die Wiedergabe erwartbarer experimenteller Trends, was durch die theoretische Berechnung in jedem Fall erfüllt wird. Die genaue Rekonstruktion der einzelnen Versuchswerte wird nicht angestrebt. Das MC-Modell ist in der Lage, die Relevanz der einzelnen Mikroprozesse richtig zu beurteilen. Solange kein fundiertes Modell zur Kollisionshäufigkeit der Partikel bestätigt werden kann, ist der Grund für Abweichungen zwischen Experiment und Theorie nicht vollständig zu klären. Im Vergleich mit makroskopischen Größen wie der Partikelanzahl oder auch der mittleren Partikelgröße im Realsystem lassen sich durch das Zusammenwirken der Mikroprozesse keine Abweichungen aufschlüsseln. In Teilkapitel 6.3 werden Veränderungen der dreidimensionalen Partikelstruktur im Prozessverlauf untersucht. Diese werden nach Morphologie, Benetzung und Tropfeneffizienz unterschieden. Hier dienen die von Terrazas-Velarde (2010) durchgeführten Wirbelschichtversuche mit unporösen Primärpartikeln als Vergleichsgrundlage für das makroskopische Wachstum der Partikel. Unter Beibehaltung der Tropfengröße verwendet die Autorin größere Primärpartikel als Hampel (2010). Dadurch lassen sich morphologische Effekte wie die sterische Abschattung von Flüssigkeit wirkungsvoller zeigen. Auffällig ist vor allem die hohe Porosität der durch den ballistischen Kollisionsalgorithmus erzeugten Agglomerate. Fehlende Rekonstitutionsmechanismen im Modell sorgen für eine eher dendritische Struktur der Partikel. Weiterhin geht ein signifikanter Anteil an sterisch abgeschatteten Tropfen aus der Strukturauswertung hervor. Diese reduzieren die Effizienz des Binders, da bereits vor Ende der Trocknung keine Brücken mehr ausgebildet werden können. Für alle untersuchten Strukturgrößen konnte eine Abhängigkeit von wechselnden Betriebsparametern der Anlage – hier unterschiedliche Gastemperaturen am Eintritt – gezeigt werden. Die dargestellten Verläufe der morphologischen

Größen sind der Simulation entnommen, experimentelle Daten lagen dazu nicht vor. Neuere Untersuchungen wie die von Dadkhah u. a. (2012) setzen die Röntgentomographie zur Strukturuntersuchung von Partikeln ein. So können äquivalente Daten erstmals auch aus realen Prozessen erzeugt werden.

Aufgrund der hohen Rechenzeiten kann die MC-Methode nicht zur Echtzeitregelung von Agglomerationsprozessen eingesetzt werden. Perspektivisch kann sie aber die Durchführung von Experimenten ersetzen oder zumindest deren Anzahl reduzieren. Beginnend bei neuen Materialien, modifizierten Anlagen oder veränderten Betriebsbedingungen kann sie stattdessen zur Ermittlung oder Optimierung von kinetischen Ausdrücken angewendet werden. Diese können in robusten Populationsbilanzmodellen dann auch zur Steuerung des Verfahrens im industriellen Maßstab dienen. Dies entspricht einer Modellreduktion ohne Informationsverlust. Verbesserungspotential des Modells besteht in der allgemeingültigen Beschreibung der Kollisionsfrequenz der Partikel in Abhängigkeit von den herrschenden Anströmungsverhältnissen. Sie korreliert Simulations- und Realzeit miteinander und ist daher von wesentlicher Bedeutung für alle daraus ableitbaren kinetischen Betrachtungen. Das Trocknungsmodell der gespreiteten Tropfen sollte hinsichtlich der örtlichen Konzentrationsverteilung – ähnlich der Betrachtung von freien Tropfen – erweitert werden. Nur so lässt sich die Anreicherung von Feststoff am Rand des Tropfens als Stoffübergangswiderstand wirklich erfassen. Die Trocknung sollte dann auch unter Berücksichtigung der Wärmezufuhr durch das Substrat betrachtet werden, die bisher gänzlich vernachlässigt wurde. Gasseitig sollte eine Rückkopplung der Feuchte auf die Triebkraft der Trocknung erfolgen, statt diese als Funktion der Gaseintrittsbedingungen und damit als konstant anzusehen. Die eigentliche Spreitung der Tropfen auf dem Partikel wird in der vorliegenden Arbeit als instantan angenommen, was durch deren hohe Dynamik gerechtfertigt ist. Damit einher gehen jedoch auch Lösungseffekte an bereits vorhandenen Tropfen. Diese führen zu Konzentrationsänderungen der lokalen Bindermenge, was wiederum die Brückenbildung und -festigkeit beeinflusst und daher als sinnvolle Erweiterung des Modells verstanden werden kann. Durch Aufteilung des Prozessraums in einzelne Kompartments für Trocknung, Benetzung und inaktive Bereiche können neue leistungsfähigere numerische Verfahren zur Durchführung der Simulation eingesetzt werden. Dies betrifft zum einen die Parallelisierung der kontinuierlichen Prozesse. Statt der sequentiellen Berechnung der Trocknung einzelner Tropfen können so pro Zeitschritt alle Tropfen partikelweise simultan betrachtet werden. In gleicher Weise können zeitlich parallele Vorgänge auch in den einzelnen Kompartments durch den Rechner abgearbeitet werden, was zu einer erheblichen Zeitersparnis führt. Entscheidend für diese Art von Berechnung ist die Kenntnis der Interaktion der Zonen untereinander, bspw. der Austausch von Masse und Energie. Diese Raten müssten bekannt oder zumindest berechenbar sein. Noch weiter geht die Programmierung des Modells für GPU-Architekturen (Radeke u. a., 2010). Dabei wird die Berechnung nicht mehr auf einem zentralen Prozessorkern des Rechners (CPU) abgearbeitet, sondern die stetig steigende Leistung der Grafikkarte von einfachen Personal Computern genutzt. Auf deren Chipsatz (GPU) kann eine große Anzahl an virtuellen Kernen eröffnet und dann mit sehr spezifischen Aufgaben belegt werden. Der Trend geht damit zur realitätsgetreuen Abbildung von Systemen bis hin zur Übernahme der Originalpartikelanzahl in der Simulation. Skalierungseffekte sowie die bisher notwendige Auswahl und Regulation der Stichprobe entfallen damit gänzlich.

# Anhang A

## Mathematischer Anhang

### A.1 Zeitschrittbestimmung mittels Inversionsmethode

Die Inversionsmethode wurde erstmalig von Gillespie (1975) vorgeschlagen und durch Gillespie (1976) weiterentwickelt. Ziel ist die Bestimmung des Simulationszeitschrittes innerhalb der KMC-Methode. Das betrachtete System befindet sich dazu im Zustand  $i$ . Als vereinfachende Annahme soll nur ein mögliches Ereignis  $j$ , das wiederum zum nachfolgenden Zustand  $i + 1$  führt und durch seine Rate  $k_{i,j}$  beschrieben ist, betrachtet werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass  $j$  innerhalb eines Zeitschrittes  $[t_i, t_i + \Delta t)$  auftritt, verhält sich proportional zu dessen Rate  $k_{i,j}$ ,

$$P_{i,j}^+([t_i, t_i + \Delta t)) = k_{i,j} \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t)^2 \quad . \quad (\text{A.1})$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass  $j$  innerhalb dieses Zeitschrittes nicht auftritt, ist entsprechend

$$P_{i,j}^-([t_i, t_i + \Delta t)) = 1 - k_{i,j} \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t)^2 \quad . \quad (\text{A.2})$$

Betrachtet man zwei solche Zeitschritte, ergibt sich

$$P_{i,j}^-([t_i, t_i + 2\Delta t)) = \left(1 - k_{i,j} \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t)^2\right)^2 = 1 - 2k_{i,j} \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t)^2 \quad , \quad (\text{A.3})$$

und für  $N$  Zeitschritte, wobei  $\tau = N\Delta t$ ,

$$P_{i,j}^-([t_i, t_i + \tau)) = \left(1 - k_{i,j} \frac{\tau}{N} + \mathcal{O}(N^{-2})\right)^N \quad . \quad (\text{A.4})$$

Über eine Grenzwertbetrachtung mit  $N \rightarrow \infty$  gelangt man schließlich zur exponentiellen Verteilung der Eintrittswahrscheinlichkeit des Ereignisses  $j$  im Intervall  $\tau$ :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left[ P_{i,j}^-([t_i, t_i + \tau)) \right] = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ \left(1 - k_{i,j} \frac{\tau}{N} + \mathcal{O}(N^{-2})\right)^N \right] = \exp(-k_{i,j} \tau) \quad . \quad (\text{A.5})$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass  $j$  innerhalb des Intervalls eintreffen wird, ist damit

$$P_{i,j}^+([t_i, t_i + \tau)) = 1 - \exp(-k_{i,j} \tau) \quad . \quad (\text{A.6})$$

Dies ist eine kumulative Funktion.  $\tau$  wird als „exponentielle Wartezeit“ zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ereignissen bezeichnet. Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion ergibt sich als zeitliche Ableitung der kumulativen Wahrscheinlichkeit  $P_{i,j}^+$ ,

$$p_{i,j}^+([t_i, t_i + \tau)) = k_{i,j} \exp(-k_{i,j} \tau) \quad , \quad (\text{A.7})$$

wonach der zugehörige Zeitschritt nicht nur konstant dem Mittelwert  $1/k_{i,j}$  entspricht, sondern zusätzlich gewichtet wird. Gillespie (1976) schlägt nun die Inversionsmethode zur Ermittlung

des Zeitschrittes  $\Delta t_i$  in der KMC-Methode entsprechend  $p_{i,j}^+$  vor. Dazu wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_{i,j}^+$  einer gleichverteilten Zufallszahl  $r_i$  gleichgesetzt und invertiert, sodass gilt

$$\left(P_{i,j}^+\right)^{-1}(r_i) = \Delta t_i \quad (\text{A.8})$$

bzw.

$$\Delta t_i = -\frac{1}{k_{i,j}} \ln(1 - r_i) \quad . \quad (\text{A.9})$$

Die Zufallszahl  $1 - r_i$  wird hier durch den statistisch äquivalenten Ausdruck  $r_i$  ersetzt. Daraus folgt letztendlich die entsprechend der Wahrscheinlichkeitsdichte  $p_{i,j}^+$  gewichtete Zeitschrittweite

$$\Delta t_i = -\frac{1}{k_{i,j}} \ln(r_i) \quad , \quad (\text{A.10})$$

die nur durch die Rate des Ereignisses  $j$  bestimmt wird. Im Beispiel wurde nur ein relevantes Ereignis betrachtet. Lassen sich für den zu untersuchenden Prozess mehrere konkurrierende Ereignisse  $N_{event}$  ermitteln, kann der Zeitschritt analog berechnet werden. Die Raten der Einzelereignisse  $k_{i,j}$  müssen zuvor jedoch summativ zusammengefasst werden:

$$\Delta t_i = -\frac{1}{k_{i,tot}} \ln(r_i) \quad , \quad \text{wobei} \quad k_{i,tot} = \sum_{j=1}^{N_{event}} k_{i,j} \quad . \quad (\text{A.11})$$

## A.2 Geometrische Bestimmung der Kontaktpartner

Im Verlauf der dreidimensionalen Beschreibung der Aggregation zwischen den Partikeln  $A$  und  $B$  wird zunächst eine Kollisionsrichtung  $\mathbf{R}$  bestimmt, die in die Mittelpunkte  $\mathbf{X}_{j,B}$  aller  $j$  Primärpartikel des Kollisionspartners  $B$  verschoben wird. Vergleiche Teilkapitel 4.3. Die Kollisionsrichtung kann als Gerade in Vektorschreibweise ausgedrückt werden,

$$\mathbf{R}_j = \lambda \mathbf{R} + \mathbf{X}_{j,B} \quad . \quad (\text{A.12})$$

Die auf Schnittpunkte zu überprüfende Hüllkugel um das Primärpartikel  $k$  in  $A$  kann durch

$$(\mathbf{X} - \mathbf{X}_{k,A})^2 = (r_{j,B} + r_{k,A})^2 \quad (\text{A.13})$$

beschrieben werden. Da die Verschiebung der Mittelpunkte  $\mathbf{X}_{j,B}$  betrachtet wird, muss die Summe der Radien beider betrachteten Primärpartikel berücksichtigt werden. Setzt man nun zur Schnittpunktsermittlung die Kollisionsrichtung für  $\mathbf{X}$  ein, ergibt sich die quadratische Gleichung

$$(\mathbf{R}_j - \mathbf{X}_{k,A})^2 = (r_{j,B} + r_{k,A})^2 \quad . \quad (\text{A.14})$$

Ist der Abstand zwischen  $\mathbf{X}_{k,A}$  und  $\mathbf{R}_j$  kleiner als die Summe der Radien  $r_{j,B}$  und  $r_{k,A}$ , schneiden sich  $A$  und  $B$ . In Komponentenschreibweise lässt sich die quadratische Gleichung auch durch

$$\begin{aligned} & (\lambda r_{x,j} + x_{j,B} - x_{k,A})^2 \\ & + (\lambda r_{y,j} + y_{j,B} - y_{k,A})^2 \\ & + (\lambda r_{z,j} + z_{j,B} - z_{k,A})^2 = (r_{j,B} + r_{k,A})^2 \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

ausdrücken. Nach Umstellen kann man sie in die Grundform  $a \lambda^2 + b \lambda + c = 0$  überführen und als Nullstellenproblem mit den Faktoren

$$a = r_{x,j}^2 + r_{y,j}^2 + r_{z,j}^2 \quad , \quad (\text{A.16})$$

$$b = 2 [r_{x,j} (x_{j,B} - x_{k,A}) + r_{y,j} (y_{j,B} - y_{k,A}) + r_{z,j} (z_{j,B} - z_{k,A})] \quad \text{und} \quad (\text{A.17})$$

$$c = (x_{j,B} - x_{k,A})^2 + (y_{j,B} - y_{k,A})^2 + (z_{j,B} - z_{k,A})^2 - (r_{j,B} + r_{k,A})^2 \quad (\text{A.18})$$

lösen. Anhand der Diskriminanten

$$D = b^2 - 4ac \quad (\text{A.19})$$

kann eine Aussage getroffen werden, ob die Primärpartikel  $j$  und  $k$  sich in Kollisionsrichtung schneiden. Dies ist der Fall wenn  $D > 0$ , was bedeutet, dass zwei Schnittpunkte gefunden werden. Für alle Paarungen  $j$  und  $k$ , für die dies zutrifft, wird nun der Parameter  $\lambda_{j,k}$  berechnet. Dieser Wert gibt Aufschluss über die notwendige geometrische Verschiebung zum Schnitt von  $A$  und  $B$ . Der Minimalwert  $\lambda_{j,k} = \min\{\boldsymbol{\lambda}\}$  aller ermittelten Verschiebungen identifiziert  $j^*$  und  $k^*$  als die gesuchten Primärpartikel, zwischen denen ein Kontaktpunkt ausgebildet werden kann. Beide sind geometrisch am nächsten zueinander und schneiden sich in Kollisionsrichtung.

Der vorgestellte Algorithmus wird nach Modifikation der Gleichung A.14 zu

$$(\mathbf{R}_{drop} - \mathbf{X}_{k,A})^2 = r_{k,A}^2 \quad (\text{A.20})$$

auch zur Berechnung der Tropfenabscheidung auf Partikeln verwendet, siehe Abbildung A.1. Die Kollisionsrichtung muss dabei nur einmalig parallel in den Tropfenmittelpunkt verschoben werden:

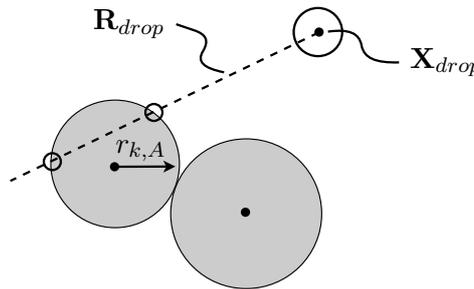
$$\mathbf{R}_{drop} = \lambda \mathbf{R} + \mathbf{X}_{drop} \quad (\text{A.21})$$

Die Koeffizienten zur Lösung der quadratischen Gleichung ergeben sich zu

$$a = r_{x,drop}^2 + r_{y,drop}^2 + r_{z,drop}^2 \quad (\text{A.22})$$

$$b = -2r_{x,drop}x_{k,A} - 2r_{y,drop}y_{k,A} - 2r_{z,drop}z_{k,A} \quad \text{und} \quad (\text{A.23})$$

$$c = x_{k,A}^2 + y_{k,A}^2 + z_{k,A}^2 - r_{k,A}^2 \quad (\text{A.24})$$



**Abbildung A.1:** Auswahl des Primärpartikels und Ermittlung des Kontaktpunktes zur Abscheidung eines Bindertropfens.

### A.3 Randbedingung II bei Diffusion im freien Tropfen

Grundlage der Lösung der Diffusionsgleichung 5.73 sind die Anfangsbedingung (Gleichung 5.74) sowie zwei Randbedingungen. Die Randbedingung I (Gleichung 5.75) geht davon aus, dass sich die Konzentration des Binders im Zentrum des Tropfens nicht ändert. Zur Herleitung der Randbedingung II (Gleichung 5.76) wird die Annahme getroffen, dass sich die Feststoffmasse  $M_b$  des Binders in einem freien Tropfen während der Trocknung nicht verändert:

$$\frac{dM_b}{dt} = \frac{d}{dt} (\bar{c}_l V_{drop}) = \frac{d}{dt} \left( \bar{c}_l \frac{4}{3} \pi r_{drop}^3 \right) = \frac{d}{dt} \int_0^{R_{drop}} c_l \frac{4}{3} \pi 3 r_{drop}^2 dr_{drop} = 0 \quad (\text{A.25})$$

Es muss also gelten:

$$\frac{d}{dt} \int_0^{R_{drop}} c_l r_{drop}^2 dr_{drop} = 0 \quad (\text{A.26})$$

Nach Anwendung der *Leibniz*-Regel für Parameterintegrale folgt

$$0 = \int_0^{R_{drop}} \frac{dc_l}{dt} r_{drop}^2 dr_{drop} + \left[ c_l r_{drop}^2 \frac{dr_{drop}}{dt} \right]_{r_{drop}=R_{drop}} - \left[ c_l r_{drop}^2 \frac{dr_{drop}}{dt} \right]_{r_{drop}=0} \quad (\text{A.27})$$

bzw.

$$0 = \int_0^{R_{drop}} \frac{dc_l}{dt} r_{drop}^2 dr_{drop} + c_l R_{drop}^2 \frac{dR_{drop}}{dt} \quad . \quad (\text{A.28})$$

Das Einsetzen der Diffusionsgleichung liefert

$$0 = \int_0^{R_{drop}} \frac{\partial}{\partial r_{drop}} \left( r_{drop}^2 \delta_{bw} \frac{\partial c_l}{\partial r_{drop}} \right) dr_{drop} + c_l R_{drop}^2 \frac{dR_{drop}}{dt} \quad . \quad (\text{A.29})$$

Dieser Ausdruck kann nun integriert werden:

$$0 = R_{drop}^2 \delta_{bw} \frac{\partial c_l}{\partial r_{drop}} \Big|_{r_{drop}=R_{drop}} + c_l R_{drop}^2 \frac{dR_{drop}}{dt} \quad . \quad (\text{A.30})$$

Daraus folgt abschließend die Randbedingung II zur Berechnung des Konzentrationsprofils im freien Tropfen:

$$- \delta_{bw} \frac{\partial c_l}{\partial r_{drop}} \Big|_{r_{drop}=R_{drop}} = c_l \frac{dR_{drop}}{dt} \quad . \quad (\text{A.31})$$

## A.4 Diskretisierung eines freien Tropfens

Die numerische Berechnung der Konzentrationsverteilung entlang des Radius in einem freien Tropfen weist das Problem der wandernden Front auf, was in der Trocknung bzw. deren Konsequenz – der Schrumpfung des Tropfens – begründet liegt: Durch den Bezug der Masse auf ein Volumen ergeben sich Konzentrationsunterschiede nicht nur durch stofflichen Übergang, sondern auch durch Vergrößerung oder Verkleinerung des bilanzierten Volumenelementes. Ausgehend von der allgemeinen Definition der Konzentration

$$c = \frac{M}{V} \quad (\text{A.32})$$

lässt sich ihre zeitliche Änderung

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dM}{dt} - \frac{c}{V} \frac{dV}{dt} \quad (\text{A.33})$$

beschreiben. Beide Summanden lassen sich dabei physikalisch interpretieren:

$1/V \cdot dM/dt$  Änderung der Konzentration in dem Volumenelement  $i$  des Tropfens durch Flüsse in das Element bzw. aus dem Element hinaus,

$c/V \cdot dV/dt$  Änderung der Konzentration in dem Volumenelement  $i$  des Tropfens durch Änderung der Größe des Volumeninkrements.

Für die Massenströme (konvektiver Anteil der Konzentrationsänderung) in das Element  $i$  oder aus dem Element  $i$  hinaus ergibt sich

$$\dot{M}_{i,in} = -\frac{dM_{i-1}}{dt} = -\frac{M_{i-1}}{V_{i-1}} \frac{dV_{i-1,total}}{dt} = -c_{i-1} \frac{dV_{i-1,total}}{dt} , \quad (\text{A.34})$$

$$\dot{M}_{i,out} = -\frac{dM_i}{dt} = -\frac{M_i}{V_i} \frac{dV_{i,total}}{dt} = -c_i \frac{dV_{i,total}}{dt} . \quad (\text{A.35})$$

Das Volumenelement  $i$  gewinnt stets nur Masse aus dem Element  $i-1$  hinzu. Es gibt selbst auch nur Masse an das Element  $i+1$  ab. Die Massenänderung des Elementes  $i$  folgt somit zu

$$\frac{dM_i}{dt} = \dot{M}_{in,i} - \dot{M}_{out,i} = -c_{i-1} \frac{dV_{i-1,total}}{dt} + c_i \frac{dV_{i,total}}{dt} . \quad (\text{A.36})$$

$dV_{i-1,total}/dt$  bzw.  $dV_{i,total}/dt$  sind hier die zeitlichen Änderungen der gesamten Tropfenvolumina unterhalb der oberen Grenzen der Elemente  $i-1$  bzw.  $i$ , siehe Abbildung A.2. Das bedeutet für die Konzentration im Volumenelement  $i$ :

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{V_i} \frac{dM_i}{dt} - \frac{c_i}{V_i} \frac{dV_i}{dt} = \frac{1}{V_i} \left( -c_{i-1} \frac{dV_{i-1,total}}{dt} + c_i \frac{dV_{i,total}}{dt} \right) - \frac{c_i}{V_i} \frac{dV_i}{dt} . \quad (\text{A.37})$$

Die zeitabhängige Größe des Volumenelementes  $i$  innerhalb des sphärischen Tropfens ergibt sich zu

$$V_i = \frac{4}{3}\pi (r_i^3 - r_{i-1}^3) , \quad (\text{A.38})$$

und dessen zeitliche Änderung durch Trocknung wiederum zu

$$\frac{dV_i}{dt} = \frac{4}{3}\pi \left( 3r_i^2 \frac{dr_i}{dt} - 3r_{i-1}^2 \frac{dr_{i-1}}{dt} \right) . \quad (\text{A.39})$$

Auf eine weitere Indizierung der Symbole wird an dieser Stelle zugunsten besserer Lesbarkeit verzichtet.  $M$ ,  $V$  und  $c$  beziehen sich jeweils auf den freien Tropfen.  $r_i$  ist die obere Grenze des Elementes  $i$ ,  $r_{i-1}$  entsprechend die untere Grenze des Elementes  $i$ . Die Änderung des Gesamtvolumen des Tropfens ist definiert durch

$$\frac{dV}{dt} = \frac{4}{3}\pi 3R^2 \frac{dR}{dt} , \quad (\text{A.40})$$

wobei  $R$  der äußere Radius des freien Tropfens ist. Nun kann das Moving-Boundary-Problem nach erfolgter Diskretisierung von  $r$  in  $N$  (Volumen-)Elemente vollständig beschrieben und numerisch gelöst werden:

$$i = 1 : \quad \frac{dc_1}{dt} = 0 , \quad (\text{A.41})$$

$$i = 2 \dots N-1 : \quad \frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{V_i} \left[ \left( -c_{i-1} \frac{dV_{i-1,total}}{dt} + c_i \frac{dV_{i,total}}{dt} \right) - c_i \frac{dV_i}{dt} \right] , \quad (\text{A.42})$$

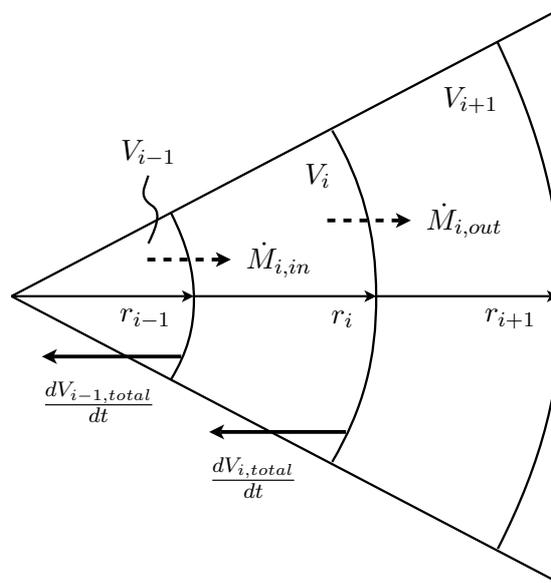
$$i = N : \quad \frac{dc_N}{dt} = -\frac{1}{V_N} \left[ c_{N-1} \frac{dV_{N-1,total}}{dt} - c_N \frac{dV_N}{dt} \right] . \quad (\text{A.43})$$

Der Gesamtfluss, der ein Volumenelement  $i$  verlässt, muss exakt den Flüssen entsprechen, die in die beiden benachbarten Volumenelemente eintreten. Um Unstetigkeiten zu vermeiden, muss daher auch der Diffusionskoeffizient  $\delta$  zwischen den beiden austauschenden Elementen gemittelt werden. Er ist eine Funktion der Konzentration  $c$ . Somit ergeben sich unterschiedliche Werte für jedes Volumenelement. Bei einem Stoffübergang zwischen Element  $i$  und Element  $i+1$  gilt demnach

$$\delta_{i,in} = \frac{\delta_i + \delta_{i+1}}{2} \quad (\text{A.44})$$

und für den Fluss zwischen Element  $i$  und Element  $i-1$

$$\delta_{i,out} = \frac{\delta_{i-1} + \delta_i}{2} . \quad (\text{A.45})$$



**Abbildung A.2:** Äquidistante Diskretisierung des freien Tropfens beim Moving-Boundary-Problem. Die Konzentrationsänderung in  $i$  wird durch natürliche Diffusion, aber auch durch die Verkleinerung des Bezugsvolumens  $V_i$  (Trocknung) ausgelöst.

## Anhang B

# Konstanten und Stoffwerte

### B.1 Physikalische und chemische Konstanten

Normfallbeschleunigung

$$g = 9,81 \frac{m}{s^2} \quad (\text{B.1})$$

Universelle Gaskonstante

$$\tilde{R} = 8,31451 \frac{J}{mol K} \quad (\text{B.2})$$

### B.2 Stoffwerte reiner Substanzen

#### B.2.1 Luft

Mittlere Molare Masse

Quelle: Span (2006)

$$\tilde{M}_g = 28,96 \frac{kg}{kmol} \quad (\text{B.3})$$

Dichte

$$\rho_g = \frac{p}{R_g (\vartheta_g + 273,15)} \quad \text{in} \quad \left[ \frac{kg}{m^3} \right] \quad (\text{B.4})$$

mit  $\vartheta_g$  in  $[^\circ C]$  und der spezifischen Gaskonstante

$$R_g = \frac{\tilde{R}}{\tilde{M}_g} \quad \text{in} \quad \left[ \frac{J}{kg K} \right] \quad (\text{B.5})$$

### Dynamische Viskosität

Quelle: Glück (1986)

$$\eta_g = A \vartheta_g^3 + B \vartheta_g^2 + C \vartheta_g + D \quad \text{in} \quad \left[ \frac{kg}{m s} \right] \quad (\text{B.6})$$

mit  $\vartheta_g$  in  $[^\circ C]$  und den Koeffizienten

$$\begin{aligned} A &= -3,382035 \cdot 10^{-15} \\ B &= -8,766234 \cdot 10^{-12} \\ C &= +4,511012 \cdot 10^{-8} \\ D &= +1,705568 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Gültigkeit:  $-20^\circ C < \vartheta_g < 200^\circ C$ ,  $p = 10^5 Pa$ .

Die dynamische Viskosität ist auch eine Funktion des Druckes. Diese Abhängigkeit wird hier jedoch vernachlässigt.

### Spezifische Wärmekapazität

Quelle: Glück (1986)

$$c_{p,g} = A \cdot \vartheta_g^3 + B \cdot \vartheta_g^2 + C \cdot \vartheta_g + D \quad \text{in} \quad \left[ \frac{J}{kg K} \right] \quad (\text{B.7})$$

mit  $\vartheta_g$  in  $[^\circ C]$  und den Koeffizienten

$$\begin{aligned} A &= -1,521916 \cdot 10^{-7} \\ B &= +4,180195 \cdot 10^{-4} \\ C &= +2,120536 \cdot 10^{-2} \\ D &= +1006,256 \cdot 10^{+0} \end{aligned}$$

Gültigkeit:  $-20^\circ C < \vartheta_g < 200^\circ C$  bei  $p = 10^5 Pa$ .

### Adiabate Sättigung

Die adiabate Sättigung simuliert den Grenzfall einer unendlich hohen Schüttung aus oberflächenfeuchten Partikeln (Groenewold, 2004). Diese wird von Luft durchströmt und steht mit ihr im Gleichgewicht. Die Energie für die dabei auftretende Trocknung wird ausschließlich durch Konvektion bereitgestellt. Über der dabei theoretisch vorhandenen unendlich großen, feuchten Oberfläche wird die Luft komplett mit Wasserdampf gesättigt. Schlünder (1996) leitet für den stationären Fall den Zusammenhang

$$c_{p,l} \vartheta_{out} = \frac{h_{g,out} - h_{g,in}}{Y_{out} - Y_{in}} \quad (\text{B.8})$$

zwischen der Temperatur  $\vartheta_{out}$ , der Beladung  $Y_{out}$ , der Wärmekapazität der Flüssigkeit  $c_{p,l}$  und den spezifischen Enthalpien des Gases am Eintritt ( $h_{g,in}$ ) und Austritt ( $h_{g,out}$ ) ab. Dabei entspricht die konvektiv zugeführte Energie gerade der zur Verdunstung benötigten Energiemenge. Diese Situation gleicht dem ersten Trocknungsabschnitt benetzter Partikel in einer Wirbelschicht, die währenddessen die adiabate Kühlgrenztemperatur aufweisen. Im zweiten Grenzfall der Konvektionstrocknung, die ein einzelnes Partikel in einem Gasstrom berücksichtigt, hat dieses Partikel die Gutsbeharrungstemperatur. Dabei sind Feuchten und Temperaturen des Gases

am Ein- und Austritt des Bilanzraumes nahezu gleich. Beide Grenzfälle werden im Anhang der Arbeit von Groenewold (2004) diskutiert und verglichen. Zur Herleitung der Gleichung B.8 muss zunächst die Wassermassenbilanz

$$\frac{dM_l}{dt} = \dot{M}_g \cdot Y_{in} - \dot{M}_g \cdot Y_{out} \quad (\text{B.9})$$

und die Energiebilanz

$$\frac{dH_l}{dt} = \dot{M}_g \cdot h_{g,in} - \dot{M}_g \cdot h_{g,out} \quad (\text{B.10})$$

um den gesamten Apparat gebildet werden. Mit der spezifischen Enthalpie des Gases

$$h_g = c_{p,g} \cdot \vartheta_g + Y \cdot (\Delta h_v + c_{p,v} \cdot \vartheta_g) \quad (\text{B.11})$$

und der Enthalpie der flüssigen Phase

$$H_l = M_l \cdot c_{p,l} \cdot \vartheta_l \quad (\text{B.12})$$

ergibt sich aus Gleichung B.8 die Berechnungsgleichung für die adiabate Sättigungstemperatur  $\vartheta_{sat} = \vartheta_{g,out} = \vartheta_l$ :

$$\vartheta_{g,in} = \vartheta_{sat} + \frac{\Delta h_v + (c_{p,v} - c_{p,l}) \cdot \vartheta_{sat}}{c_{p,g} + Y_{in} \cdot c_{p,v}} \cdot (Y_{sat} - Y_{in}) \quad (\text{B.13})$$

$Y_{sat} = Y_{out} = Y(\vartheta_{sat})$  entspricht der Feuchte des Gases am Austritt des Apparates,  $c_p$  ist die Wärmekapazität des Gases ( $g$ ), Gleichung B.7, des Wasserdampfes ( $v$ ), Gleichung B.16, und des flüssigen Wassers ( $l$ ), Gleichung B.20.  $\Delta h_v$  ist die spezifische Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeit, Gleichung B.21. Sowohl die Wärmekapazitäten als auch die Verdampfungsenthalpie sind Funktionen der Temperatur und müssen mit den jeweiligen Zuständen der Stoffe am Ein- und Austritt berechnet werden. Die Lösung der Gleichung B.13 muss iterativ erfolgen, da Feuchte und Temperatur im Sättigungszustand über

$$Y_{sat} = \frac{\tilde{M}_l}{\tilde{M}_g} \frac{p_{sat}(\vartheta_{sat})}{p - p_{sat}(\vartheta_{sat})} \quad (\text{B.14})$$

verknüpft sind. Der Satttdampfdruck  $p_{sat}$  der Flüssigkeit ist ebenfalls temperaturabhängig, siehe Gleichung B.22. In dieser Arbeit wird eine vereinfachte Berechnungsmethodik angewandt, die von einer isenthalpen Zustandsänderung des Gases ausgeht. Es gilt also  $h_{g,in} = h_{g,out}$ . So lässt sich der Sättigungszustand aus den Eintrittsbedingungen des Gases bestimmen. Der Zustand der vorhandenen Flüssigkeit wird dabei vernachlässigt. Mittels der in MATLAB (The MathWorks, Inc.) bereits implementierten Funktion *fzero* kann der Sättigungszustand als Lösung eines Nullstellenproblems numerisch berechnet werden:

$$0 = c_{p,g} \cdot \vartheta_{g,in} + Y_{in} \cdot (c_{p,v} \cdot \vartheta_{g,in} \cdot \Delta h_v) - c_{p,g} \cdot \vartheta_{sat} - Y_{sat} \cdot (c_{p,v} \cdot \vartheta_{sat} \cdot \Delta h_v) \quad (\text{B.15})$$

Im *Mollier*-Diagramm entspricht diese Bestimmung einer isenthalpen Zustandsänderung, ausgehend von den Eintrittsbedingungen  $\vartheta_{g,in}$  und  $Y_{in}$ . Im Bereich der ungesättigten Luft verlaufen die Isenthalpen nahezu parallel zu den verlängerten Isothermen des Nebelgebietes. Aufgrund dessen lässt sich die adiabate Sättigung nach Gleichung B.13 mit guter Genauigkeit durch Gleichung B.15 annähern.

**B.2.2 Wasserdampf****Spezifische Wärmekapazität**

Quelle: Glück (1986)

$$c_{p,v} = A \cdot \vartheta_v^3 + B \cdot \vartheta_v^2 + C \cdot \vartheta_v + D \quad \text{in} \quad \left[ \frac{J}{kg K} \right] \quad (\text{B.16})$$

mit  $\vartheta_v$  in  $[^\circ C]$  und den Koeffizienten

$$\begin{aligned} A &= -2,060606 \cdot 10^{-7} \\ B &= +6,148483 \cdot 10^{-4} \\ C &= +2,858485 \cdot 10^{-1} \\ D &= +1,862000 \cdot 10^{+3} \end{aligned}$$

Gültigkeit:  $25^\circ C < \vartheta_v < 400^\circ C$  bei  $100 Pa < p_v < 1000 Pa$ .**Diffusionskoeffizient in Luft**

Quelle: Schirmer (1938)

$$\delta_{wg} = \frac{2,252}{p} \left( \frac{\vartheta_g + 273,15 K}{273,15 K} \right)^{1,81} \quad \text{in} \quad \left[ \frac{m^2}{s} \right] \quad (\text{B.17})$$

mit Systemdruck  $p$  in  $[Pa]$  und der Gastemperatur  $\vartheta_g$  in  $[^\circ C]$ **B.2.3 Wasser****Mittlere Molare Masse**

Quelle: Wagner (2006)

$$\tilde{M}_w = 18,02 \frac{kg}{kmol} \quad (\text{B.18})$$

**Dichte**

Quelle: Glück (1986)

$$\rho_w = A \cdot \vartheta_w^2 + B \cdot \vartheta_w + C \quad \text{in} \quad \left[ \frac{kg}{m^3} \right] \quad (\text{B.19})$$

mit  $\vartheta_w$  in  $[^\circ C]$  und den Koeffizienten

$$\begin{aligned} A &= -0,0022 \\ B &= +0,26 \\ C &= +1006 \end{aligned}$$

**Spezifische Wärmekapazität**

Quelle: Glück (1986)

$$c_{p,w} = A \cdot \vartheta_w^3 + B \cdot \vartheta_w^2 + C \cdot \vartheta_w + D \quad \text{in} \quad \left[ \frac{J}{kg K} \right] \quad (\text{B.20})$$

mit  $\vartheta_w$  in  $[^\circ C]$  und den Koeffizienten

$$\begin{aligned} A &= +4,216721 \cdot 10^{-5} \\ B &= -5,097403 \cdot 10^{-4} \\ C &= +1,785308 \cdot 10^{-2} \\ D &= +4174,785 \cdot 10^{+0} \end{aligned}$$

Gültigkeit:  $10^\circ C < \vartheta_w < 200^\circ C$ .**Spezifische Verdampfungsenthalpie**

Quelle: Glück (1986)

$$\Delta h_v = A \cdot \vartheta_w^2 + B \cdot \vartheta_w + C \quad (\text{B.21})$$

mit  $\vartheta_w$  in  $[^\circ C]$  und den Koeffizienten

$$\begin{aligned} A &= -3,8130 \cdot 10^0 \\ B &= -2,0425 \cdot 10^3 \\ C &= +2,5000 \cdot 10^6 \end{aligned}$$

Gültigkeit:  $10^\circ C < \vartheta_w < 200^\circ C$  bei jeweiligem Sattdampfdruck.**Sattdampfdruck**

Quelle: Glück (1986)

$$p_{sat} = A \cdot \exp(B \cdot \vartheta_{sat}^4 + C \cdot \vartheta_{sat}^3 + D \cdot \vartheta_{sat}^2 + E \cdot \vartheta_{sat}) \quad \text{in} \quad [Pa] \quad (\text{B.22})$$

mit  $\vartheta_{sat}$  in  $[^\circ C]$  und den Koeffizienten

$$\begin{aligned} A &= +6,110 \cdot 10^{+2} \\ B &= -1,901 \cdot 10^{-9} \\ C &= +9,810 \cdot 10^{-7} \\ D &= -2,937 \cdot 10^{-4} \\ E &= +7,257 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

Gültigkeit:  $0,01^\circ C < \vartheta_{sat} < 100^\circ C$ .

Diese Berechnung umfasst einen größeren Temperaturbereich als die *Antoine*-Gleichung. Diese wird aufgrund ihrer schlechten Extrapolierbarkeit oft nur für kleinere Temperaturabschnitte definiert (Kleiber u. Joh, 2006).

# Anhang C

## Parameter der Wirbelschicht

### C.1 Pneumatik

#### C.1.1 Lückenvolumen der expandierten Wirbelschicht

Quelle: Gorosko u. a. (1958)

$$\varepsilon = \left( \frac{18 Re + 0,36 Re^2}{Ar} \right)^{0,21} \quad (\text{C.1})$$

#### C.1.2 Höhe der expandierten Wirbelschicht

$$h_{bed} = \bar{h}_{bed} + \sigma_{h_{bed}} \cdot r_n \quad (\text{C.2})$$

Mittlere Betthöhe:

$$\bar{h}_{bed} = \frac{V_{bed}}{A_{app}} = \frac{M_{bed}}{\rho_{pp} (1 - \varepsilon) A_{app}} \quad (\text{C.3})$$

Annahme zur Standardabweichung der Normalverteilung:

$$\sigma_{h_{bed}} = \frac{1}{4} \bar{h}_{bed} \quad (\text{C.4})$$

Begrenzung der minimalen Betthöhe:

$$\begin{aligned} h_{bed} &= h_{bed} && \text{wenn } h_{bed} > h_{bed,min} \\ h_{bed} &= h_{bed,min} && \text{wenn } h_{bed} \leq h_{bed,min} \end{aligned}$$

mit

$$h_{bed,min} = \frac{M_{bed}}{\rho_{pp} (1 - \varepsilon_{mf}) A_{app}} \quad (\text{C.5})$$

#### C.1.3 Minimalfluidisationsgeschwindigkeit der Partikel

Quelle: Martin (2006)

$$v_{mf} = \frac{Re_{mf} \nu_g}{d_p} \quad (\text{C.6})$$

Reynolds-Zahl am Lockerungspunkt (Festbettporosität  $\varepsilon_{mf} = 0,4$ ):

$$Re_{mf} = 42,9 (1 - \varepsilon_{mf}) \left( \sqrt{1 + \frac{\varepsilon_{mf}^3 Ar}{(1 - \varepsilon_{mf})^2 3214}} - 1 \right) \quad (\text{C.7})$$

## C.2 Thermodynamik

### C.2.1 Maximale Verdampfungsleistung

Unter Betrachtung der Wirbelschicht als ideal durchmischten Rührkesselreaktor kann die Verteilung der Gasbeladung  $Y_{out}$  über der Höhe des Apparates vernachlässigt werden. Dies gilt insbesondere für kleine Anlagen im Labormaßstab. Bei Betrachtung der örtlichen Verteilung innerhalb des Apparates nimmt sie bei Top-Spray-Wirbelschichten jedoch mit steigender Höhe zu (Heinrich, 2000). Im instationären Fall wird zu Beginn des Prozesses Feuchtigkeit im Bett akkumuliert, siehe Abbildung C.1. Im stationären Zustand entspricht die Verdampfungsrate jedoch der Eindüsungsrates der Binderflüssigkeit, woraus sich die Wassermassenbilanz

$$\dot{M}_g Y_{out} = \dot{M}_g Y_{in} + \dot{M}_{nozzle} (1 - w_{b,0}) \quad (C.8)$$

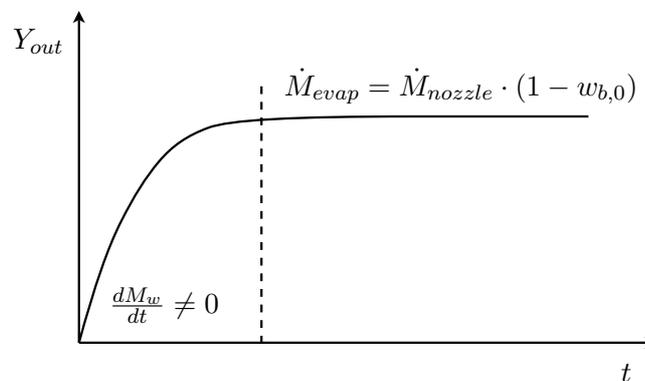
ableiten lässt. Dabei entspricht die verdampfte Wassermenge der über die Düse ins Bett eingebrachten Wassermasse:

$$\dot{M}_{evap} = \dot{M}_{nozzle} (1 - w_{b,0}) \quad . \quad (C.9)$$

Für die Beladung der Kernströmung in der Wirbelschicht, die auch der Beladung am Austritt entspricht, ergibt sich somit

$$Y = Y_{out} = \frac{\dot{M}_g \cdot Y_{in} + \dot{M}_{nozzle} (1 - w_{b,0})}{\dot{M}_g} \quad . \quad (C.10)$$

Die so ermittelte Beladung  $Y_{out}$  kann mit der maximalen Aufnahmekapazität der Luft für Wasserdampf  $Y_{sat}$  verglichen und so die thermodynamische Auslegung des Prozesses überprüft werden. Ist  $Y_{out} > Y_{sat}$  wird die theoretisch mögliche Verdampfungsleistung des Prozesses unter den gegebenen Prozessparametern überschritten. Es droht daher eine Überfeuchtung des Bettes.



**Abbildung C.1:** Stationäre Beladung der Prozessluft am Austritt des Apparates nach zunächst instationärer Anfahrphase. In der Endphase des Prozess entspricht die Verdampfungsrate gerade der Eindüsung.

### C.2.2 Stoffübergang Partikel-Gas

Bei Lewis-Zahlen

$$Le = \frac{\lambda_g}{c_{p,g} \rho_g \delta_{wg}} \approx 1 \quad (C.11)$$

kann mit

$$Nu = Sh \cdot Le^{-(1/3)} \quad (C.12)$$

bzw.

$$Nu \approx Sh \quad (\text{C.13})$$

die Analogie zwischen Wärme- und Stoffübergang geltend gemacht werden. Dafür gibt Gnielinski (2006) die folgenden Beziehungen an. Um die Querschnittsverengung innerhalb der Partikelpackung gegenüber dem Leerrohr auszudrücken, wird die *Reynolds-Zahl* nach Gleichung C.7 durch die Porosität  $\varepsilon_{mf}$  der Schüttung am Minimalfluidisationspunkt dividiert und damit künstlich erhöht:

$$Re_\varepsilon = \frac{Re_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \quad . \quad (\text{C.14})$$

Durch die Fluidisation der Partikel weist die Wirbelschicht im gesamten Existenzbereich einen nahezu konstanten Druckverlust auf. Daher dient  $Re_\varepsilon$  hier auch zur universellen Beschreibung der Anströmung während des gesamten Prozesses. Mit der konstanten *Schmidt-Zahl* nach Gleichung 5.87 ergeben sich die *Sherwood-Zahlen*

$$Sh_{lam} = 0,664 \cdot Re_\varepsilon^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (\text{C.15})$$

und

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 \cdot Re_\varepsilon^{0,8} \cdot Sc}{1 + 2,443 \cdot Re_\varepsilon^{-0,1} \cdot (Sc^{2/3} - 1)} \quad . \quad (\text{C.16})$$

Aus beiden wird die *Sherwood-Zahl* der Einzelkugel gebildet:

$$Sh = 2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \quad . \quad (\text{C.17})$$

Zur Beschreibung des diskreten Stoffübergangs in der vorliegenden Arbeit wird  $Sh$  der Einzelkugel wie oben beschrieben angewendet. Diese Annahme folgt der Argumentation von Terrazas-Velarde (2010). In Gnielinski (2006) wird durch die Korrektur der *Sherwood-Zahl* des Einzelpartikels der gesamte Stoffübergang des Bettes beschrieben. Hierfür lautet die entsprechende Beziehung dann

$$Sh^* = [1 + 1,5 (1 - \varepsilon_{mf})] Sh \quad . \quad (\text{C.18})$$

# Anhang D

## Messwerte

### D.1 Partikelgeschwindigkeit

**Tabelle D.1:** Mittlere Partikelgeschwindigkeiten aus PIV-Messung.

$d_p$ <i>mm</i>	$v_g/v_{mf}$ [–]	$\dot{M}_g$ [ <i>kg/h</i> ]	$v_g$ [ <i>m/s</i> ]	$Re$ [–]	$\bar{v}_p$ [ <i>m/s</i> ]	$v_{p,max}$ [ <i>m/s</i> ]	$v_{p,min}$ [ <i>m/s</i> ]
0,6	2,0	6,82	0,263	10,52	0,0579	1,020	0,00002
	3,0	10,23	0,395	15,79	0,1192	0,868	0,00010
	4,0	13,64	0,526	21,05	0,1274	0,466	0,00055
	5,0	17,05	0,658	26,31	0,1470	0,547	0,00133
1,0	1,5	13,94	0,536	35,75	0,0779	0,664	0,00010
	2,0	18,66	0,715	47,67	0,1547	1,753	0,00076
	3,0	27,67	1,073	71,50	0,2199	0,666	0,00060
	4,0	36,81	1,430	95,34	0,2705	0,593	0,00280
	5,0	46,43	1,788	119,17	0,3019	0,607	0,00158

### D.2 Viskosität des Binders

Die in Tabelle D.2 dargestellten Messwerte der dynamischen Viskosität sind den Arbeiten von Hampel (2010) und Terrazas-Velarde (2010) entnommen. Beide setzen wässrige HPMC-Lösungen zur Agglomeration der Primärpartikel ein. Ebenso wurden beide Messreihen mittels Kugelfall- bzw. Höppler-Viskosimeter bestimmt. Hampel (2010) gibt eine Löslichkeitsgrenze des Binderfeststoffes in Wasser mit  $w_{b,max} = 16$  Massen-% an und untersucht gering konzentrierte Lösungen.  $\eta_l$  ( $w_b = 0$ ) entspricht dabei der Viskosität des reinen Wassers. Terrazas-Velarde (2010) dagegen nennt  $w_{b,max} = 30$  Massen-% als maximale Löslichkeit. Sie untersuchte höher konzentrierte Lösungen mit  $w_b \geq 10$  Massen-%. Beide Messreihen werden im Folgenden zusammengeführt und als Funktion der Binderkonzentration durch ein Polynom dritter Ordnung,

$$\eta_l = A w_b^3 + B w_b^2 + C w_b + D \quad , \quad (\text{D.1})$$

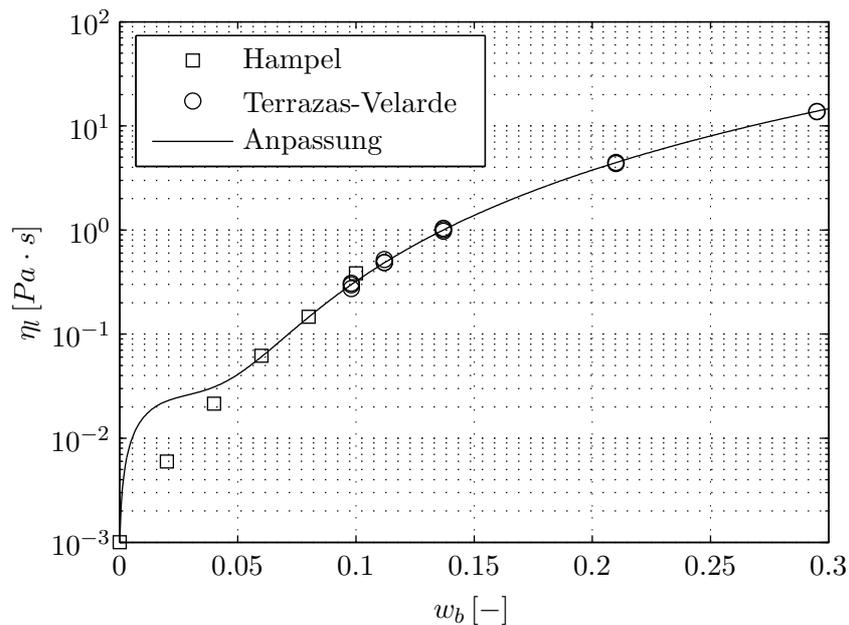
angenähert, vergleiche Terrazas-Velarde (2010). Diese Anpassung ergab folgende Werte für die Koeffizienten:

$$\begin{aligned} A &= +7,200 \cdot 10^2 \quad , \\ B &= -0,600 \cdot 10^2 \quad , \\ C &= +2,000 \cdot 10^0 \quad , \\ D &= +0,001 \cdot 10^0 \quad . \end{aligned}$$

Abbildung D.1 zeigt die Messreihen aus beiden Quellen und die Anpassung mittels Polynom D.1. Die Temperaturabhängigkeit der Binderviskosität wird vernachlässigt (Hampel, 2010). Es wird grundsätzlich von  $\vartheta_l = 20^\circ C$  ausgegangen. Weiterhin werden Viskositäten oberhalb des getesteten Bereiches von  $w_{b,max} = 30$  Massen-% in dieser Arbeit durch die gleiche Anpassungsfunktion beschrieben. Dies ist eine starke Vereinfachung des nichtlinearen Verhaltens der Viskosität bei der Fällung des Binderanteils durch Trocknung. Die Begründung dafür liegt im schlechten Lösungsverhalten des Feststoffes bei hohen Konzentrationen. Bei geringen Feststoffanteilen  $w_b < 5$  Massen-% werden durch das Polynom  $\eta_l$  nach Gleichung D.1 zu hohe Werte der Viskosität berechnet. Im Rahmen der halblogarithmischen Auftragung in Abbildung D.1 wird dies besonders deutlich. Der Absolutbetrag der Abweichung zwischen Messwerten und Anpassung ist in diesem Bereich jedoch klein, da auch die Funktionswerte klein sind und erst für größere Feststoffanteile im Binder stark ansteigen.

**Tabelle D.2:** Messwerte zur dynamischen Viskosität der Binderlösung ( $\vartheta_l = 20^\circ C$ ).

Quelle	$w_b$ [-]	$\eta_l$ [Pa · s]
Hampel (2010)	0	0,0010020
	0,02	0,0059834
	0,04	0,0214352
	0,06	0,0618600
	0,08	0,1471070
	0,10	0,3838950
Terrazas-Velarde (2010)	0,098	0,3083
	0,098	0,2734
	0,098	0,2975
	0,112	0,5191
	0,112	0,4849
	0,112	0,4873
	0,137	1,0381
	0,137	0,9750
	0,137	1,0104
	0,210	4,4556
	0,210	4,3435
	0,210	4,3904
	0,295	13,7781
	0,295	13,6909
0,295	13,7149	



**Abbildung D.1:** Anpassung von Messwerten der dynamischen Viskosität nach Hampel (2010) und Terrazas-Velarde (2010) durch das Polynom nach Gleichung D.1.

### D.3 Dichte des Binders

Die Messwerte von Hampel (2010) beschränken sich bei Variation der Temperatur  $\vartheta_l$  des Binders auf einen Bereich geringer Massenanteile von HPMC in wässriger Lösung, siehe Tabelle D.3. Daher wurde die reine Feststoffdichte  $\rho_b = 1310 \text{ kg/m}^3$  des gelösten Binderanteils zur Extrapolation verwendet. Die unterschiedlichen Dichten wurden mit Hilfe des Dichtemessgerätes DMA 58 der Firma Anton Paar GmbH bestimmt. Im Bereich der gemessenen Feststoffmassenanteile  $w_b \leq 0,1$  weist die Dichte lineares Verhalten auf:

$$\rho_l = A \cdot w_b + B \quad . \quad (\text{D.2})$$

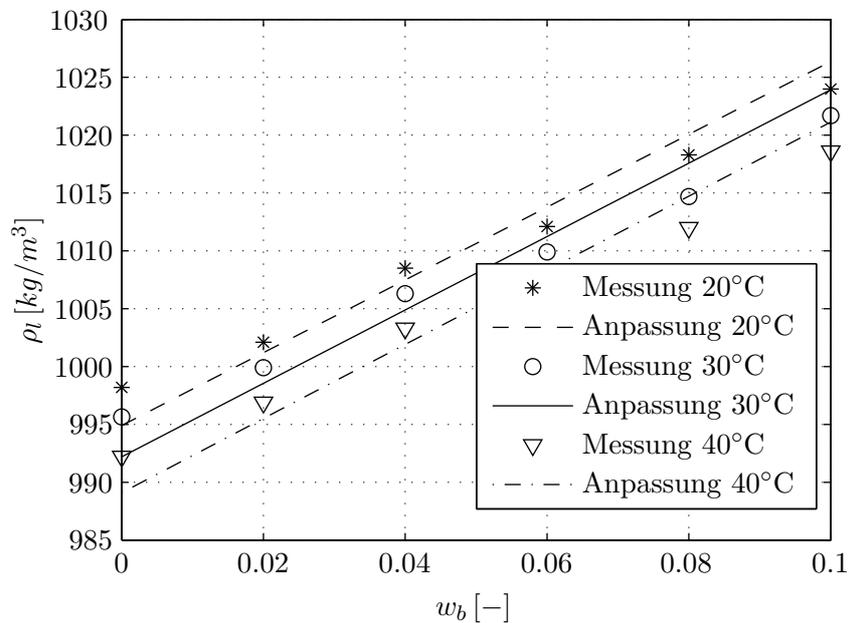
Mit Hilfe des Prinzips der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Messwerte – erweitert um die Feststoffdichte – durch die kontinuierliche lineare Funktion nach Gleichung D.2 in Abhängigkeit des Bindermassenanteils angepasst. Dies ergab folgende Koeffizienten, die nach dem jeweiligen Temperaturbereich unterschieden werden müssen:

$$\begin{aligned} A = 0,3147 \text{ und } B = 0,9949 & \quad \text{wenn} & \quad \vartheta_l \leq 25^\circ\text{C}, \\ A = 0,3173 \text{ und } B = 0,9922 & \quad \text{wenn} & \quad 25^\circ\text{C} < \vartheta_l \leq 35^\circ\text{C}, \\ A = 0,3204 \text{ und } B = 0,9891 & \quad \text{wenn} & \quad \vartheta_l > 35^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

Die errechnete Dichte wird damit in  $[g/cm^3]$  ausgegeben. Abbildung D.2 zeigt die Anpassung der Messwerte samt Feststoffdichte durch Gleichung D.2 mit den zuvor benannten Koeffizienten. Terrazas-Velarde (2010) verwendet zur Beschreibung derselben Binderlösung eine konstante mittlere Flüssigkeitsdichte von  $\rho_l = 1020 \text{ kg/m}^3$ .

**Tabelle D.3:** Messwerte zur Dichte der wässrigen HPMC-Lösung in Abhängigkeit ihrer Temperatur und ihres Feststoffanteils (Hampel, 2010).  $\rho_l$  ( $w_b = 1$ ) entspricht der Dichte des reinen Feststoffes. Dieser Wert wird verwendet, um über den Bereich der Messwerte hinaus zu extrapolieren.

$\vartheta_l$ [ $^{\circ}C$ ]	20	30	40
$w_b$ [-]	$\rho_l$ [ $g/cm^3$ ]	$\rho_l$ [ $g/cm^3$ ]	$\rho_l$ [ $g/cm^3$ ]
0	0,99820	0,99564	0,99221
0,02	1,00210	0,99990	0,99690
0,04	1,00850	1,00630	1,00330
0,06	1,01210	1,00990	1,00730
0,08	1,01830	1,01470	1,01200
0,10	1,02400	1,02170	1,01860
1	1,31000	1,31000	1,31000



**Abbildung D.2:** Anpassung von Messwerten der Dichte nach Hampel (2010) durch die lineare Funktion D.2. Die Feststoffdichte des Binders wird bei  $w_b = 1$  ebenfalls in die Anpassung einbezogen, hier aber nicht dargestellt.

## D.4 Einzeltropfentrocknung im Levitator

Die hier dargestellten Messergebnisse beziehen sich auf die Untersuchung der Trocknung von Einzeltropfen. Diese wurden aus einer HMPC-Lösung mit einem gelösten Feststoffmassenanteil von  $w_{b,0} = 0 \dots 6$  Massen-% generiert. Eine Übersicht der verwendeten Parameter zu den jeweiligen Versuchen findet sich in Tabelle 5.6. Die hier gegebenen Tropfendurchmesser wurden aus der Projektionsfläche  $A_{drop,proj}$  des Tropfens nach

$$d_{drop} = \sqrt{\frac{4 A_{drop,proj}}{\pi}} \quad (\text{D.3})$$

errechnet.  $A_{drop,proj}$  ergibt sich direkt aus der optischen Messung. Eine alternative Bestimmung der Tropfengröße erlaubt der Schluß der Wassermassenbilanz zwischen Ein- und Austritt des Systems. Da die verdampften Wassermengen sehr klein sind, muss vorab eine sehr genaue Kalibrierung der Messeinrichtung (z. B. per Taupunktspiegel-Hygrometer) erfolgen und die Messung selbst eine hohe Präzision aufweisen.

Tabelle D.4: Messreihen zur Einzeltropfentrocknung im akustischen Levitator, Versuche 1-7.

Bezeichnung	1A	1B	1C	1D	2A.1	2A.2	2A.3
$t_{dry}$ [min]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]
0,00	1,282	1,343	1,294	1,340	1,372	1,328	1,352
0,17	1,272	1,334	1,282	1,331	1,362	1,319	1,342
0,33	1,263	1,325	1,272	1,322	1,353	1,309	1,333
0,50	1,253	1,315	1,261	1,312	1,343	1,299	1,324
0,67	1,243	1,306	1,252	1,303	1,334	1,289	1,314
0,83	1,233	1,296	1,242	1,293	1,324	1,279	1,305
1,00	1,223	1,287	1,231	1,283	1,315	1,269	1,295
1,17	1,213	1,278	1,221	1,274	1,305	1,259	1,285
1,33	1,203	1,268	1,211	1,264	1,296	1,249	1,275
1,50	1,194	1,258	1,200	1,255	1,286	1,240	1,266
1,67	1,184	1,248	1,190	1,245	1,276	1,230	1,257
1,83	1,173	1,239	1,180	1,235	1,267	1,220	1,247
2,00	1,163	1,229	1,169	1,225	1,257	1,210	1,237
2,17	1,153	1,219	1,158	1,215	1,247	1,200	1,227
2,33	1,143	1,209	1,148	1,206	1,237	1,190	1,217
2,50	1,132	1,199	1,137	1,195	1,227	1,179	1,207
2,67	1,122	1,189	1,126	1,185	1,217	1,169	1,197
2,83	1,111	1,179	1,115	1,175	1,207	1,159	1,187
3,00	1,100	1,169	1,105	1,165	1,197	1,148	1,177
3,17	1,090	1,158	1,094	1,155	1,187	1,137	1,167
3,33	1,079	1,148	1,083	1,144	1,176	1,127	1,156
3,50	1,068	1,137	1,072	1,134	1,166	1,117	1,146
3,67	1,057	1,127	1,061	1,123	1,154	1,106	1,135
3,83	1,046	1,116	1,050	1,113	1,143	1,095	1,123
4,00	1,035	1,106	1,039	1,102	1,133	1,085	1,112
...							

Bezeichnung	1A	1B	1C	1D	2A.1	2A.2	2A.3
$t_{dry}$ [min]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]
4,17	1,024	1,095	1,027	1,091	1,122	1,074	1,101
4,33	1,013	1,084	1,016	1,081	1,111	1,063	1,090
4,50	1,001	1,073	1,004	1,070	1,100	1,052	1,079
4,67	0,990	1,062	0,993	1,059	1,090	1,041	1,068
4,83	0,978	1,052	0,981	1,048	1,079	1,030	1,057
5,00	0,966	1,040	0,969	1,037	1,068	1,019	1,046
5,17	0,955	1,029	0,957	1,026	1,056	1,007	1,035
5,33	0,943	1,018	0,945	1,014	1,045	0,996	1,023
5,50	0,931	1,007	0,933	1,003	1,034	0,984	1,012
5,67	0,919	0,995	0,921	0,991	1,023	0,973	1,001
5,83	0,906	0,984	0,908	0,980	1,011	0,961	0,989
6,00	0,894	0,972	0,896	0,968	1,000	0,949	0,977
6,17	0,882	0,961	0,884	0,956	0,989	0,938	0,965
6,33	0,869	0,949	0,871	0,944	0,977	0,925	0,954
6,50	0,856	0,937	0,858	0,933	0,965	0,913	0,941
6,67	0,843	0,925	0,845	0,920	0,954	0,901	0,929
6,83	0,830	0,913	0,832	0,908	0,941	0,888	0,917
7,00	0,817	0,901	0,819	0,896	0,929	0,876	0,905
7,17	0,804	0,888	0,805	0,884	0,917	0,864	0,892
7,33	0,790	0,876	0,792	0,871	0,905	0,851	0,880
7,50	0,778	0,863	0,779	0,858	0,892	0,838	0,867
7,67	0,765	0,850	0,766	0,845	0,880	0,825	0,854
7,83	0,751	0,838	0,754	0,832	0,868	0,812	0,841
8,00	0,737	0,824	0,740	0,819	0,855	0,798	0,828
8,17	0,723	0,811	0,725	0,806	0,842	0,785	0,815
8,33	0,709	0,798	0,709	0,792	0,829	0,771	0,801
8,50	0,696	0,784	0,687	0,778	0,815	0,757	0,788
8,67	0,682	0,772	0,672	0,766	0,802	0,743	0,774
8,83	0,668	0,761	0,673	0,754	0,789	0,729	0,760
9,00	0,655	0,746	0,640	0,741	0,775	0,715	0,746
9,17	0,641	0,732	0,633	0,728	0,761	0,700	0,731
9,33	0,626	0,719	0,628	0,716	0,747	0,685	0,717
9,50	0,609	0,707	0,628	0,704	0,733	0,670	0,702
9,67	0,597	0,695	0,625	0,691	0,718	0,655	0,687
9,83	0,595	0,680	0,621	0,675	0,703	0,639	0,672
10,00	0,594	0,667	0,621	0,659	0,688	0,623	0,657
10,17	0,593	0,658	0,618	0,654	0,673	0,607	0,641
10,33	0,591	0,647	0,617	0,655	0,658	0,590	0,625
10,50	0,591	0,646	0,616	0,656	0,642	0,573	0,608
10,67	0,590	0,647	0,615	0,656	0,626	0,556	0,592
10,83	0,589	0,645	0,615	0,654	0,610	0,538	0,575
...							







Bezeichnung	2B.1	2B.2	2B.3	2C.1	2C.2	3A.1	3A.2	3A.3
$t_{dry}$ [min]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]
14,67	0,457	0,456	0,493			0,625	0,523	0,599
14,83	0,456	0,455	0,491			0,622	0,521	0,598
15,00	0,456	0,455	0,490			0,620	0,520	0,597
15,17	0,455	0,455	0,489			0,618	0,518	0,597
15,33	0,454	0,455	0,488			0,616		
15,50	0,454	0,454				0,615		
15,67		0,454				0,614		
15,83		0,454				0,613		
16,00		0,454						
$Y_{in}$ [g/kg]	0,59	0,59	0,59	0,65	0,66	0,81	0,80	0,86

Tabelle D.6: Messreihen zur Einzeltropfentrocknung im akustischen Levitator, Versuche 16-22.

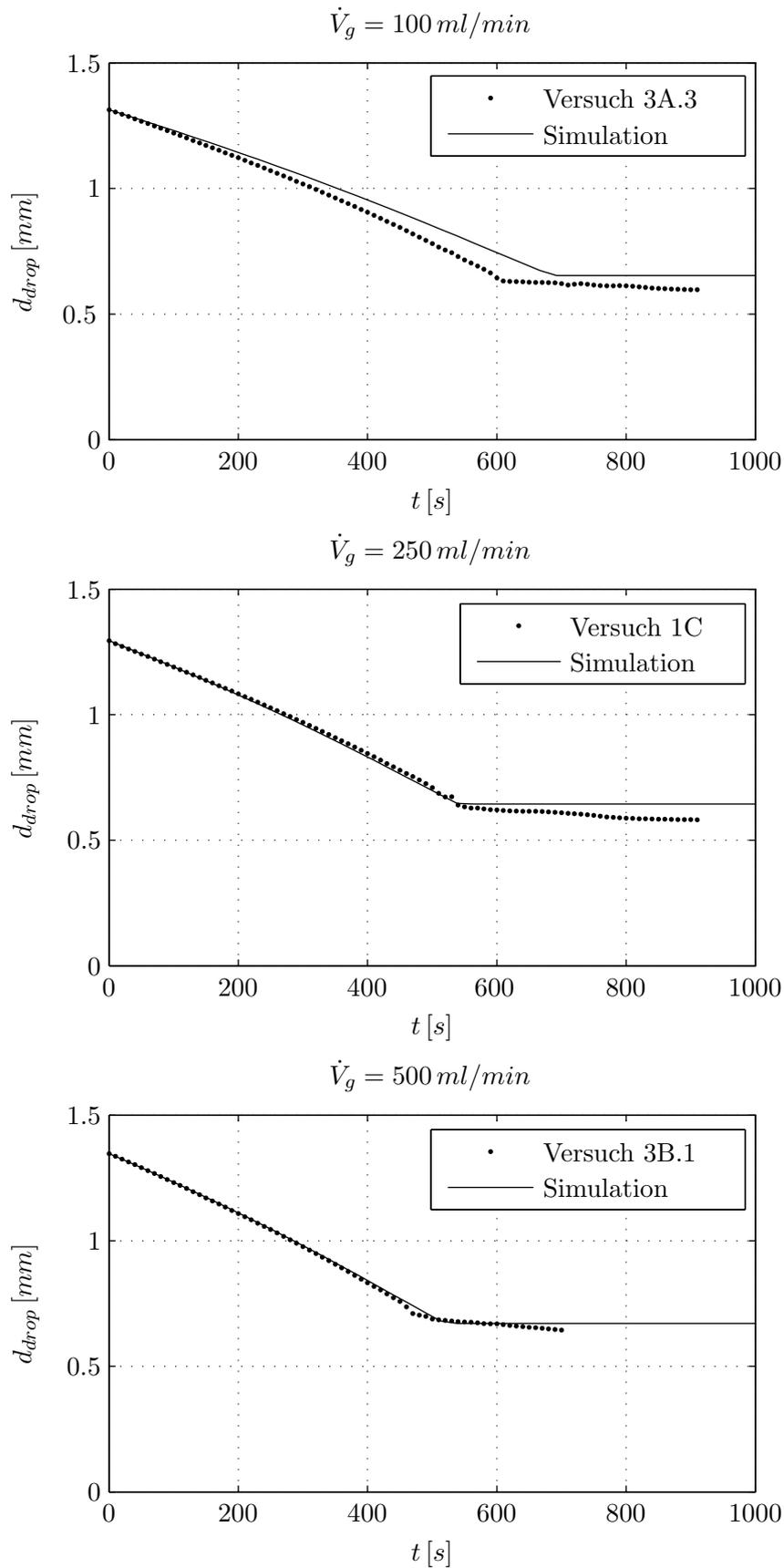
Bezeichnung	3B.1	3B.2	4A.1	4A.2	4B.1	4B.2	4B.3
$t_{dry}$ [min]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]
0,00	1,347	1,342	1,304	1,277	1,394	1,360	1,370
0,17	1,336	1,329	1,298	1,271	1,380	1,348	1,357
0,33	1,325	1,317	1,292	1,264	1,366	1,334	1,344
0,50	1,314	1,306	1,287	1,258	1,351	1,321	1,331
0,67	1,303	1,295	1,277	1,252	1,338	1,309	1,317
0,83	1,291	1,282	1,270	1,246	1,324	1,294	1,304
1,00	1,279	1,271	1,264	1,239	1,310	1,281	1,290
1,17	1,267	1,260	1,257	1,232	1,296	1,268	1,277
1,33	1,256	1,247	1,251	1,225	1,280	1,253	1,263
1,50	1,244	1,235	1,244	1,219	1,266	1,241	1,249
1,67	1,232	1,224	1,237	1,212	1,251	1,228	1,236
1,83	1,220	1,212	1,230	1,205	1,236	1,214	1,222
2,00	1,208	1,200	1,222	1,199	1,222	1,201	1,209
2,17	1,195	1,188	1,216	1,192	1,206	1,187	1,195
2,33	1,183	1,176	1,210	1,185	1,191	1,173	1,181
2,50	1,171	1,163	1,202	1,178	1,175	1,160	1,167
2,67	1,158	1,151	1,196	1,172	1,160	1,146	1,153
2,83	1,146	1,139	1,189	1,166	1,144	1,132	1,139
3,00	1,134	1,127	1,182	1,158	1,128	1,118	1,125
3,17	1,121	1,114	1,175	1,151	1,112	1,103	1,111
3,33	1,109	1,102	1,169	1,144	1,095	1,089	1,096
3,50	1,096	1,089	1,162	1,137	1,079	1,074	1,081
3,67	1,083	1,076	1,154	1,130	1,062	1,059	1,067
...							

Bezeichnung	3B.1	3B.2	4A.1	4A.2	4B.1	4B.2	4B.3
$t_{dry}$ [min]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]
3,83	1,070	1,064	1,148	1,123	1,046	1,044	1,052
4,00	1,057	1,050	1,140	1,117	1,029	1,029	1,037
4,17	1,045	1,037	1,133	1,110	1,011	1,013	1,021
4,33	1,031	1,025	1,126	1,102	0,993	0,997	1,007
4,50	1,018	1,011	1,119	1,095	0,976	0,983	0,991
4,67	1,004	0,998	1,112	1,089	0,958	0,968	0,973
4,83	0,990	0,983	1,104	1,082	0,939	0,950	0,960
5,00	0,976	0,970	1,097	1,075	0,921	0,934	0,941
5,17	0,963	0,957	1,090	1,068	0,901	0,918	0,927
5,33	0,949	0,943	1,083	1,061	0,883	0,902	0,908
5,50	0,935	0,929	1,076	1,053	0,867	0,885	0,892
5,67	0,921	0,915	1,069	1,047	0,847	0,868	0,876
5,83	0,907	0,901	1,061	1,039	0,831	0,850	0,857
6,00	0,892	0,887	1,054	1,032	0,814	0,832	0,839
6,17	0,877	0,873	1,046	1,025	0,799	0,813	0,821
6,33	0,862	0,859	1,039	1,017	0,778	0,795	0,800
6,50	0,847	0,846	1,031	1,010	0,762	0,785	0,776
6,67	0,832	0,833	1,024	1,003	0,746	0,761	0,759
6,83	0,818	0,819	1,016	0,996	0,743	0,733	0,864
7,00	0,804	0,805	1,008	0,988	0,743	0,754	0,716
7,17	0,788	0,793	1,001	0,981	0,742	0,739	0,652
7,33	0,773	0,782	0,993	0,973	0,742	0,713	0,635
7,50	0,759	0,769	0,985	0,966	0,742	0,708	0,622
7,67	0,737	0,750	0,977	0,958	0,741	0,705	0,599
7,83	0,710	0,737	0,969	0,951	0,738	0,698	0,582
8,00	0,703	0,728	0,961	0,943	0,735	0,701	0,574
8,17	0,699	0,710	0,953	0,935	0,733	0,690	0,563
8,33	0,689	0,701	0,945	0,927	0,741	0,684	0,554
8,50	0,685	0,693	0,937	0,920	0,732	0,670	0,544
8,67	0,683	0,688	0,929	0,912	0,726	0,651	0,531
8,83	0,681	0,686	0,921	0,904	0,723	0,650	0,518
9,00	0,678	0,685	0,912	0,896	0,721	0,644	0,508
9,17	0,677	0,684	0,904	0,888	0,716	0,633	0,499
9,33	0,675	0,685	0,896	0,880	0,711	0,625	0,495
9,50	0,673	0,689	0,887	0,872	0,704		0,492
9,67	0,670	0,691	0,879	0,864	0,701		0,487
9,83	0,669	0,692	0,870	0,855	0,701		0,484
10,00	0,669	0,693	0,861	0,848	0,683		0,482
10,17	0,666	0,694	0,853	0,839	0,687		0,480
10,33	0,663	0,695	0,844	0,831	0,687		0,479
10,50	0,660	0,698	0,835	0,823	0,684		0,476
...							

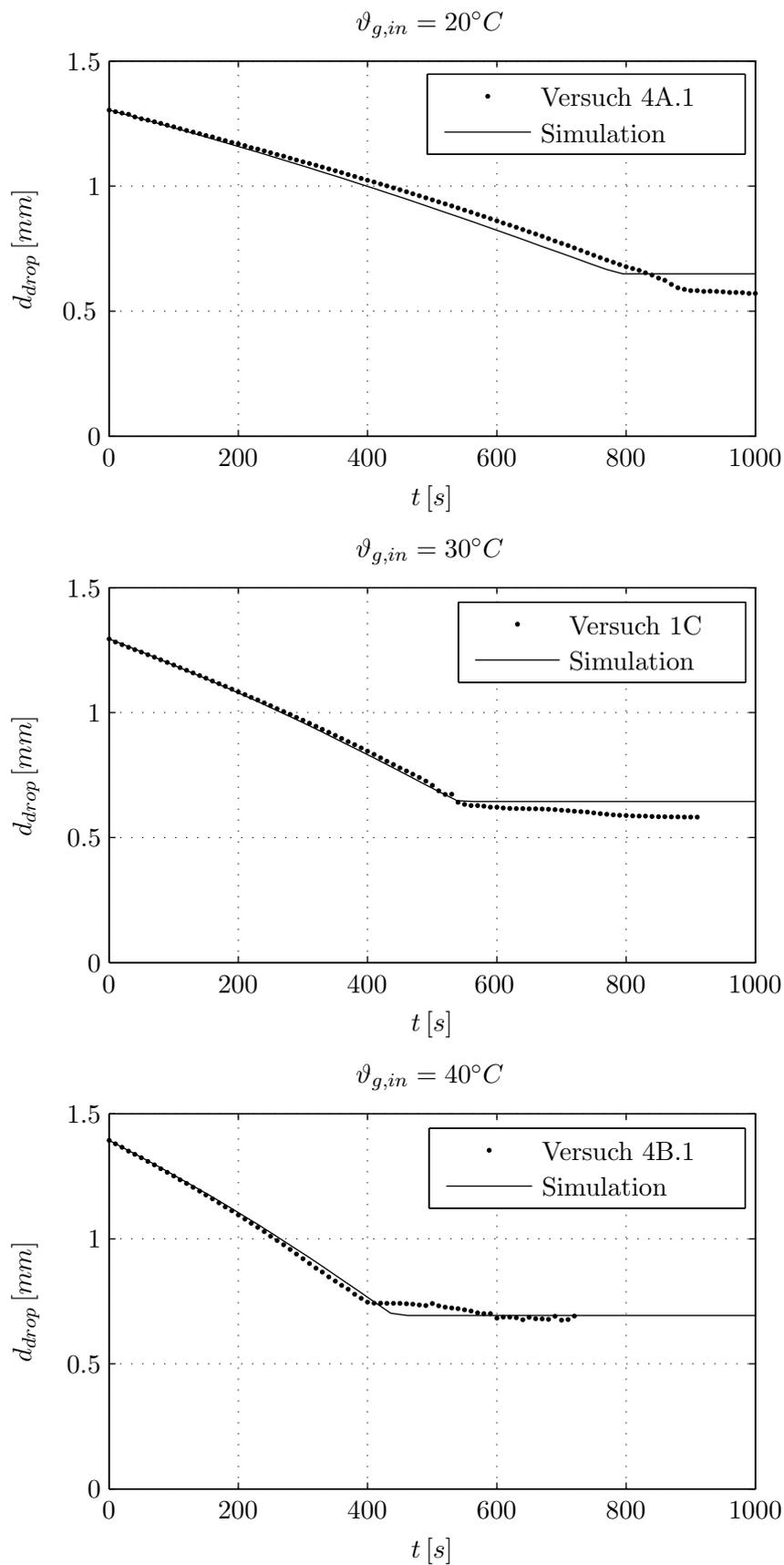
Bezeichnung	3B.1	3B.2	4A.1	4A.2	4B.1	4B.2	4B.3
$t_{dry}$ [min]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]
10,67	0,658	0,700	0,826	0,814	0,676		0,475
10,83	0,655	0,701	0,817	0,805	0,686		0,472
11,00	0,653	0,699	0,808	0,797	0,680		0,471
11,17	0,651	0,695	0,799	0,788	0,680		0,469
11,33	0,649	0,690	0,790	0,780	0,678		0,469
11,50	0,647	0,686	0,781	0,773	0,690		0,467
11,67	0,644	0,683	0,772	0,763	0,675		0,465
11,83		0,681	0,762	0,753	0,677		0,464
12,00		0,680	0,753	0,744	0,691		0,463
12,17		0,678	0,743	0,736			0,463
12,33		0,677	0,734	0,726			
12,50			0,724	0,717			
12,67			0,714	0,708			
12,83			0,705	0,699			
13,00			0,695	0,689			
13,17			0,686	0,680			
13,33			0,678	0,670			
13,50			0,670	0,660			
13,67			0,663	0,651			
13,83			0,653	0,641			
14,00			0,645	0,631			
14,17			0,633	0,622			
14,33			0,623	0,613			
14,50			0,607	0,605			
14,67			0,594	0,597			
14,83			0,587	0,586			
15,00			0,582	0,578			
15,17			0,582	0,576			
15,33			0,579	0,574			
15,50			0,580	0,572			
15,67			0,579	0,572			
15,83			0,577	0,571			
16,00			0,575	0,571			
16,17			0,575	0,570			
16,33			0,574	0,569			
16,50			0,571	0,569			
16,67			0,571	0,568			
16,83			0,569	0,567			
17,00			0,568	0,566			
17,17			0,568	0,565			
17,33			0,566	0,563			
...							

Bezeichnung	3B.1	3B.2	4A.1	4A.2	4B.1	4B.2	4B.3
$t_{dry}$ [min]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]	$d_{drop}$ [mm]
17,50			0,565	0,557			
17,67			0,564	0,548			
17,83			0,563	0,551			
18,00			0,563	0,534			
18,17			0,560	0,547			
18,33			0,559	0,543			
18,50			0,552	0,540			
18,67			0,550	0,539			
18,83			0,546	0,535			
19,00			0,546	0,531			
19,17			0,544	0,528			
19,33			0,542				
19,50			0,542				
19,67			0,543				
19,83			0,542				
20,00			0,541				
20,17			0,541				
20,33			0,537				
20,50			0,539				
$Y_{in}$ [g/kg]	0,62	0,62	0,31	0,31	0,40	0,35	0,38

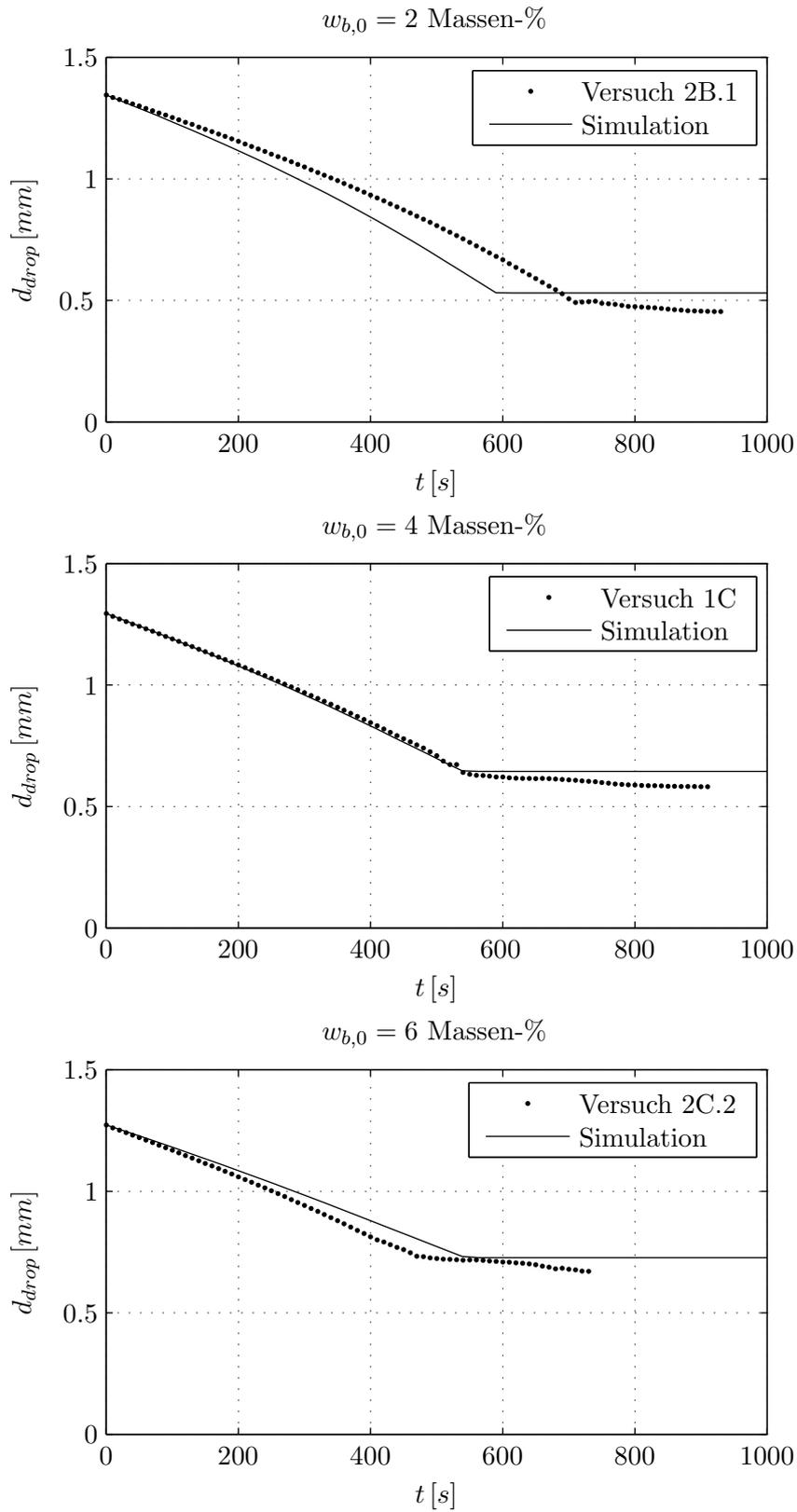
Die nachfolgenden Abbildungen D.3, D.4 und D.5 stellen einen Vergleich der aufgetragenen Messergebnisse mit der Simulation dar. Es wurde zu jedem Versuchspunkt jeweils ein möglichst repräsentativer Versuch ausgewählt. Die Startwerte der Simulation sind auf den dargestellten Versuch abgestimmt.



**Abbildung D.3:** Vergleich zwischen Messung und Simulation der Schrumpfung von HPMC-Tropfen im akustischen Levitator bei Variation der Gasgeschwindigkeit.



**Abbildung D.4:** Vergleich zwischen Messung und Simulation der Schrumpfung von HPMC-Tropfen im akustischen Levitator bei Variation der Gaseingangstemperatur.



**Abbildung D.5:** Vergleich zwischen Messung und Simulation der Schrumpfung von HPMC-Tropfen im akustischen Levitator bei Variation des Feststoffgehaltes im Tropfen.

# Literaturverzeichnis

- [Abberger 2007] ABBERGER, T.: Chapter 24: Population balance modelling of granulation. In: SALMAN, A. D. (Hrsg.) ; HOUNSLOW, M. J. (Hrsg.) ; SEVILLE, J. P. K. (Hrsg.): *Granulation* Bd. 11. Elsevier Science B.V., 2007, S. 1109–1186
- [Adams u. Perchard 1985] ADAMS, M. J. ; PERCHARD, V.: The cohesive forces between particles with interstitial liquid. In: *Institution of Chemical Engineers Symposium Series* 91 (1985), Nr. 147, S. 147–160
- [Andrieu u. a. 2003] ANDRIEU, C. ; FREITAS, N. de ; DOUCET, A. ; JORDAN, M. I.: An Introduction to MCMC for Machine Learning. In: *Machine Learning* 50 (2003), S. 5–43
- [Ansari u. Stepánek 2006] ANSARI, M. A. ; STEPÁNEK, F.: Design of granule structure: Computational methods and experimental realization. In: *AIChE Journal* 52 (2006), Nr. 11, S. 3762–3774
- [Antonyuk 2006] ANTONYUK, S.: *Deformations- und Bruchverhalten von kugelförmigen Granulaten bei Druck- und Stoßbeanspruchung*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2006
- [Antonyuk u. a. 2009] ANTONYUK, S. ; HEINRICH, S. ; DEEN, N. ; KUIPERS, H.: Influence of liquid layers on energy absorption during particle impact. In: *Particuology* 7 (2009), Nr. 4, S. 245–259
- [Antonyuk u. a. 2011] ANTONYUK, S. ; PALIS, S. ; HEINRICH, S.: Breakage behaviour of agglomerates and crystals by static loading and impact. In: *Powder Technology* 206 (2011), Nr. 1-2, S. 88–98
- [Artelt u. a. 2003] ARTELT, C. ; SCHMID, H.-J. ; PEUKERT, W.: On the relevance of accounting for the evolution of the fractal dimension in aerosol process simulations. In: *Journal of Aerosol Science* 34 (2003), Nr. 5, S. 511–534
- [Bakshi u. a. 2007] BAKSHI, S. ; ROISMAN, I. V. ; TROPEA, C.: Investigations on the impact of a drop onto a small spherical target. In: *Physics of Fluids* 19 (2007), Nr. 3, S. 1–12
- [Barnocky u. Davis 1988] BARNOCKY, G. ; DAVIS, R. H.: Elastohydrodynamic collision and rebound of spheres: Experimental verification. In: *Physics of Fluids* 31 (1988), Nr. 6, S. 1324–1329
- [Bück u. a. 2012a] BÜCK, A. ; KLAUNICK, G. ; KUMAR, J. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: Numerical simulation of particulate processes for control and estimation by spectral methods. In: *AIChE Journal* 58 (2012), Nr. 8, S. 2309–2319
- [Bück u. a. 2012b] BÜCK, A. ; PEGLOW, M. ; NAUMANN, M. ; TSOTSAS, E.: Population balance model for drying of droplets containing aggregating nanoparticles. In: *AIChE Journal* 58 (2012), Nr. 11, S. 3318–3328

- [Beeler 1966] BEELER, J. R.: Displacement Spikes in Cubic Metals. I.  $\alpha$ -Iron, Copper, and Tungsten. In: *Physical Review* 150 (1966), Nr. 2, S. 470–487
- [Biggs u. a. 2002] BIGGS, C. ; BOEREFIJN, R. ; BUSCAN, M. ; SALMAN, A. D. ; HOUNSLOW, M. J.: Fluidised bed granulation: modelling the growth and breakage kinetics using population balances. In: *Proceedings of the World Congress on Particle Technology 4, Sydney, Australien, 2002*
- [Bika u. a. 2005] BIKA, D. ; TARDOS, G. I. ; PANMAI, S. ; FARBER, L. ; MICHAELS, J.: Strength and morphology of solid bridges in dry granules of pharmaceutical powders. In: *Powder Technology* 150 (2005), Nr. 2, S. 104–116
- [Bird 1976] BIRD, G. A.: *Molecular Gas Dynamics*. Clarendon Press, Oxford, UK, 1976
- [Bird 1994] BIRD, G. A.: *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Clarendon Press, Oxford, UK, 1994
- [Borho u. a. 1991] BORHO, K. ; POLKE, R. ; WINTERMANTEL, K. ; SCHUBERT, H. ; SOMMER, K.: Produkteigenschaften und Verfahrenstechnik. In: *Chemie Ingenieur Technik* 63 (1991), Nr. 8, S. 792–808
- [Bramley u. a. 1996] BRAMLEY, A. S. ; HOUNSLOW, M. J. ; RYALL, R. L.: Aggregation during Precipitation from Solution: A Method for Extracting Rates from Experimental Data. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 183 (1996), Nr. 1, S. 155–165
- [Brasil u. a. 2001] BRASIL, A. M. ; FARIAS, T. L. ; CARVALHO, M. G. ; KOYLU, U. O.: Numerical characterization of the morphology of aggregated particles. In: *Journal of Aerosol Science* 32 (2001), Nr. 4, S. 489–508
- [Braumann u. a. 2010] BRAUMANN, A. ; KRAFT, M. ; MORT, P. R.: Parameter estimation in a multidimensional granulation model. In: *Powder Technology* 197 (2010), Nr. 3, S. 196–210
- [Briesen 2006] BRIESEN, H.: Hierarchical characterization of aggregates for Monte Carlo simulations. In: *AIChE Journal* 52 (2006), Nr. 7, S. 2436–2446
- [Börner u. a. 2011] BÖRNER, M. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: Particle Residence Times in Fluidized Bed Granulation Equipments. In: *Chemical Engineering & Technology* 34 (2011), Nr. 7, S. 1116–1122
- [Buffière u. Moletta 2000] BUFFIÈRE, P. ; MOLETTA, R.: Collision frequency and collisional particle pressure in three-phase fluidized beds. In: *Chemical Engineering Science* 55 (2000), Nr. 22, S. 5555–5563
- [van Buijtenen u. a. 2011] BUIJTENEN, M. S. ; BÖRNER, M. ; DEEN, N. G. ; HEINRICH, S. ; ANTONYUK, S. ; KUIPERS, J. A. M.: An experimental study of the effect of collision properties on spout fluidized bed dynamics. In: *Powder Technology* 206 (2011), Nr. 1-2, S. 139–148
- [Cody u. a. 2008] CODY, G. D. ; JOHRI, J. ; GOLDFARB, D.: Dependence of particle fluctuation velocity on gas flow, and particle diameter in gas fluidized beds for monodispersed spheres in the Geldart B and A fluidization regimes. In: *Powder Technology* 182 (2008), Nr. 2, S. 146–170
- [Coelho u. a. 1997] COELHO, D. ; THOVERT, J.F. ; ADLER, P. M.: Geometrical and transport properties of random packings of spheres and aspherical particles. In: *Phys. Rev. E* 55 (1997), S. 1959–1978

- [Cox 1974] COX, R. G.: The motion of suspended particles almost in contact. In: *International Journal of Multiphase Flow* 1 (1974), Nr. 2, S. 343–371
- [Crowe u. a. 1998] CROWE, C. T. ; SOMMERFELD, M. ; TSUJI, Y.: *Multiphase flows with droplets and particles*. CRC Press, Boca Raton, Boston, New York, Washington, London, 1998
- [Czachor 2007] CZACHOR, H.: Applicability of the Washburn theory for determining the wetting angle of soils. In: *Hydrological Processes* 21 (2007), Nr. 17, S. 2239–2247
- [Dadkhah u. a. 2012] DADKHAH, M. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: Characterization of the internal morphology of agglomerates produced in a spray fluidized bed by X-ray tomography. In: *Powder Technology* 228 (2012), S. 349–358
- [Dernedde u. a. 2011] DERNEDDE, M. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: Stochastic Modeling of Fluidized Bed Granulation: Influence of Droplet Pre-Drying. In: *Chemical Engineering & Technology* 34 (2011), Nr. 7, S. 1177–1184
- [Dernedde u. a. 2012] DERNEDDE, M. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: A Novel, Structure-Tracking Monte Carlo Algorithm for Spray Fluidized Bed Agglomeration. In: *AIChE Journal* 58 (2012), Nr. 10, S. 3016–3029
- [Ennis u. a. 1990] ENNIS, B. J. ; LI, J. ; TARDOS, G. I. ; PFEFFER, R.: The influence of viscosity on the strength of an axially strained pendular liquid bridge. In: *Chemical Engineering Science* 45 (1990), Nr. 10, S. 3071–3088
- [Ennis u. a. 1991] ENNIS, B. J. ; TARDOS, G. ; PFEFFER, R.: A microlevel-based characterization of granulation phenomena. In: *Powder Technology* 65 (1991), Nr. 1-3, S. 257–272
- [Erbil u. a. 2002] ERBIL, H. Y. ; MCHALE, G. ; NEWTON, M. I.: Drop Evaporation on Solid Surfaces: Constant Contact Angle Model. In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 7, S. 2636–2641
- [Erbil u. Meric 1997] ERBIL, H. Y. ; MERIC, R. A.: Evaporation of Sessile Drops on Polymer Surfaces: Ellipsoidal Cap Geometry. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), Nr. 35, S. 6867–6873
- [Fan u. a. 2004] FAN, R. ; MARCHISIO, D. L. ; FOX, R. O.: Application of the direct quadrature method of moments to polydisperse gas-solid fluidized beds. In: *Powder Technology* 139 (2004), Nr. 1, S. 7–20
- [Farber u. a. 2003] FARBER, L. ; TARDOS, G. ; MICHAELS, J. N.: Use of X-ray tomography to study the porosity and morphology of granules. In: *Powder Technology* 132 (2003), Nr. 1, S. 57–63
- [Fischer u. a. 2011] FISCHER, C. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: Restoration of particle size distributions from fiber-optical in-line measurements in fluidized bed processes. In: *Chemical Engineering Science* 66 (2011), Nr. 12, S. 2842–2852
- [Flory 1953] FLORY, P. J.: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, New York, USA, 1953
- [Fries u. a. 2011] FRIES, L. ; ANTONYUK, S. ; HEINRICH, S. ; PALZER, S.: DEM-CFD modeling of a fluidized bed spray granulator. In: *Chemical Engineering Science* 66 (2011), Nr. 11, S. 2340–2355
- [Garcia u. a. 1987] GARCIA, A. L. ; BROECK, C. van d. ; AERTENS, M. ; SERNEELS, R.: A Monte Carlo simulation of coagulation. In: *Physica A* 143 (1987), S. 535–546

- [Geldart 1973] GELDART, D.: Types of gas fluidization. In: *Powder Technology* 7 (1973), Nr. 5, S. 285–292
- [Gidaspow 1994] GIDASPOW, D.: *Multiphase Flow and Fluidization: Continuum and Kinetic Theory Descriptions*. Academic Press, Boston, USA, 1994
- [Gillespie 1975] GILLESPIE, D. T.: An Exact Method for Numerically Simulating the Stochastic Coalescence Process in a Cloud. In: *Journal of the Atmospheric Sciences* 32 (1975), S. 1977–1989
- [Gillespie 1976] GILLESPIE, D. T.: A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. In: *Journal of Computational Physics* 22 (1976), Nr. 4, S. 403–434
- [Glück 1986] GLÜCK, B.: *Zustands- und Stoffwerte – Wasser, Dampf, Luft – Verbrennungsrechnung*. 3. VEB-Verlag für Bauwesen, Berlin, 1986
- [Gnielinski 2006] GNIELINSKI, V.: *VDI-Wärmeatlas: Wärmeübertragung Partikel-Fluid in durchströmten Haufwerken, Abschnitt Gj*. 10. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2006
- [Golovin 1963] GOLOVIN, A. M.: The solution of the coagulation equation for raindrops. In: *Soviet Physics Doklady* 8 (1963), S. 191–193
- [Goodson u. Kraft 2002] GOODSON, M. ; KRAFT, M.: An Efficient Stochastic Algorithm for Simulating Nano-particle Dynamics. In: *Journal of Computational Physics* 183 (2002), Nr. 1, S. 210–232
- [Gordon u. Taylor 1952] GORDON, M. ; TAYLOR, J.: Ideal copolymers and the second order transitions of synthetic rubbers. 1. Non-crystalline copolymers. In: *Journal of Applied Chemistry* 2 (1952), S. 493–500
- [Gorosko u. a. 1958] GOROSKO, W. D. ; ROZENBAUM, R. B. ; TODES, O. M.: *Neftyanaga i Gazovaya*. 1. 1958. – 125 S.
- [Grinstead u. Snell 1997] GRINSTEAD, C. M. ; SNELL, J. L.: *Introduction to Probability: Second Revised Edition*. American Mathematical Society, 1997
- [Groenewold u. a. 2002] GROENEWOLD, C. ; MÖSER, C. ; GROENEWOLD, H. ; TSOTSAS, E.: Determination of single-particle drying kinetics in an acoustic levitator. In: *Chemical Engineering Journal* 86 (2002), Nr. 1-2, S. 217–222
- [Groenewold 2004] GROENEWOLD, Hans: *Wirbelschichttrocknung mit indirekter Beheizung*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2004
- [Grosberg u. Khokhlov 1994] GROSBERG, A. Y. ; KHOKHLOV, A. R. ; LARSON, R. (Hrsg.) ; PINCUS, P. A. (Hrsg.): *Statistical Physics of Macromolecules*. American Institute of Physics, 1994 (AIP Series in Polymers and Complex Materials)
- [Gutsch u. a. 1995] GUTSCH, A. ; PRATSINIS, S. E. ; LÖFER, F.: Agglomerate structure and growth rate by trajectory calculations of monomer-cluster collisions. In: *Journal of Aerosol Science* 26 (1995), Nr. 2, S. 187–199
- [Haibo u. a. 2005] HAIBO, Z. ; CHUGUANG, Z. ; MINGHOU, X.: Multi-Monte Carlo approach for general dynamic equation considering simultaneous particle coagulation and breakage. In: *Powder Technology* 154 (2005), Nr. 2-3, S. 164–178

- [Hampel u. a. 2013] HAMPEL, N. ; BÜCK, A. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: Continuous pellet coating in a Wurster fluidized bed process. In: *Chemical Engineering Science* 86 (2013), S. 87–98
- [Hampel 2010] HAMPEL, R.: *Beitrag zur Analyse von kinetischen Einflüssen auf die Wirbelschicht-Sprühagglomeration*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2010
- [Handscomb 2008] HANDSCOMB, C. S.: *Simulating Droplet Drying and Particle Formation in Spray Towers*, Cambridge University (England), King's College, Diss., 2008
- [Handscomb u. Kraft 2010] HANDSCOMB, C. S. ; KRAFT, M.: Simulating the structural evolution of droplets following shell formation. In: *Chemical Engineering Science* 65 (2010), Nr. 2, S. 713–725
- [Handscomb u. a. 2009] HANDSCOMB, C. S. ; KRAFT, M. ; BAYLY, A. E.: A new model for the drying of droplets containing suspended solids. In: *Chemical Engineering Science* 64 (2009), Nr. 4, S. 628–637
- [Hapgood u. a. 2003] HAPGOOD, K. P. ; LITSTER, J. D. ; SMITH, R.: Nucleation regime map for liquid bound granules. In: *AIChE Journal* 49 (2003), Nr. 2, S. 350–361
- [Hassan u. Mumford 1996] HASSAN, H. M. ; MUMFORD, C. J.: Mechanisms of Drying of Skin-Forming Materials; the Significance of Skin Formation and a Comparison Between Three Types of Material. In: *Drying Technology* 14 (1996), Nr. 7-8, S. 1763–1777
- [Hede u. a. 2008] HEDE, P. D. ; BACH, P. ; JENSEN, A. D.: Two-fluid spray atomisation and pneumatic nozzles for fluid bed coating/agglomeration purposes: A review. In: *Chemical Engineering Science* 63 (2008), Nr. 14, S. 3821–3842
- [Hede u. a. 2009] HEDE, P. D. ; BACH, P. ; JENSEN, A. D.: Fluidized-Bed Coating with Sodium Sulfate and PVA-TiO<sub>2</sub>, 3. The Role of Tackiness and the Tack Stokes Number. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009), Nr. 4, S. 1914–1920
- [Heinrich 2000] HEINRICH, S.: *Modellierung des Wärme- und Stoffübergangs sowie der Partikelpopulationen bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2000
- [Heinrich u. a. 2009] HEINRICH, S. ; DEEN, N. G. ; PEGLOW, M. ; ADAMS, M. ; KUIPERS., J. A. M. ; TSOTSAS, E. ; SEVILLE, J. P. K. ; TSOTSAS, E. (Hrsg.) ; MUJUMDAR, A. S. (Hrsg.): *Modern Drying Technology. Bd. 2: Measuring Techniques for Particle Formulation Processes*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009. – 187–278 S.
- [Heinrich u. a. 2002] HEINRICH, S. ; PEGLOW, M. ; IHLOW, M. ; HENNEBERG, M. ; MÖRL, L.: Analysis of the start-up process in continuous fluidized bed spray granulation by population balance modelling. In: *Chemical Engineering Science* 57 (2002), Nr. 20, S. 4369–4390
- [Henneberg 2004] HENNEBERG, M.: *Untersuchung des Flüssigkeitseintrages auf die Temperaturverteilung in Gas/Feststoff-Wirbelschichten*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2004
- [Hoffmann u. a. 2011] HOFFMANN, T. ; BEDANE, A. H. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E. ; JACOB, M.: Particle-Gas Mass Transfer in a Spouted Bed with Adjustable Air Inlet. In: *Drying Technology* 29 (2011), Nr. 3, S. 257–265
- [Hogekamp u. Pohl 2003] HOGEKAMP, S. ; POHL, M.: Porosity measurement of fragile agglomerates. In: *Powder Technology* 130 (2003), Nr. 1-3, S. 385–392

- [Hotta u. a. 1974] HOTTA, K. ; TAKEDA, K. ; IINOYA, K.: The capillary binding force of a liquid bridge. In: *Powder Technology* 10 (1974), Nr. 4-5, S. 231–242
- [Hounslow u. a. 2009] HOUNSLOW, M. J. ; OULLION, M. ; REYNOLDS, G. K.: Kinetic models for granule nucleation by the immersion mechanism. In: *Powder Technology* 189 (2009), Nr. 2, S. 177–189
- [Hounslow u. a. 2001] HOUNSLOW, M. J. ; PEARSON, J. M. K. ; INSTONE, T.: Tracer studies of high-shear granulation: II. Population balance modeling. In: *AIChE Journal* 47 (2001), Nr. 9, S. 1984–1999
- [Hounslow u. a. 1988] HOUNSLOW, M. J. ; RYALL, R. L. ; MARSHALL, V. R.: A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation. In: *AIChE Journal* 34 (1988), Nr. 11, S. 1821–1832
- [Huber u. Sommerfeld 1998] HUBER, N. ; SOMMERFELD, M.: Modelling and numerical calculation of dilute-phase pneumatic conveying in pipe systems. In: *Powder Technology* 99 (1998), Nr. 1, S. 90–101
- [Huilin u. a. 2006] HUILIN, L. ; ZHIHENG, S. ; DING, J. ; XIANG, L. ; HUANPENG, L.: Numerical simulation of bubble and particles motions in a bubbling fluidized bed using direct simulation Monte-Carlo method. In: *Powder Technology* 169 (2006), Nr. 3, S. 159–171
- [Hulburt u. Katz 1964] HULBURT, H. M. ; KATZ, S.: Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation. In: *Chemical Engineering Science* 19 (1964), Nr. 8, S. 555–574
- [Irizarry 2008] IRIZARRY, R.: Fast Monte Carlo methodology for multivariate particulate systems – I: Point ensemble Monte Carlo. In: *Chemical Engineering Science* 63 (2008), Nr. 1, S. 95–110
- [Iveson 2002] IVESON, S. M.: Limitations of one-dimensional population balance models of wet granulation processes. In: *Powder Technology* 124 (2002), Nr. 3, S. 219–229
- [Iveson u. Litster 1998] IVESON, S. M. ; LITSTER, J. D.: Growth regime map for liquid-bound granules. In: *AIChE Journal* 44 (1998), Nr. 7, S. 1510–1518
- [Iveson u. a. 2001] IVESON, S. M. ; WAUTERS, P. A. L. ; FORREST, S. ; LITSTER, J. D. ; MEESTERS, G. M. H. ; SCARLETT, B.: Growth regime map for liquid-bound granules: further development and experimental validation. In: *Powder Technology* 117 (2001), Nr. 1-2, S. 83–97
- [Jullien u. Botet 1987] JULLIEN, R. ; BOTET, R.: *Aggregation and Fractal Aggregates*. World Scientific, Singapore, 1987
- [Kadam 1990] KADAM, K. L.: *Granulation technology for bioproducts*. CRC Press, Boca Raton, Boston, New York, Washington, London, 1990
- [Kanter 2002] KANTHER, W.: *Gas-Feststoff-Strömungen in komplexen Geometrien*, Technische Universität Dortmund, Diss., 2002
- [Kapur 1972] KAPUR, P. C.: Kinetics of granulation by non-random coalescence mechanism. In: *Chemical Engineering Science* 27 (1972), Nr. 10, S. 1863–1869
- [Kapur u. Fürstenau 1969] KAPUR, P. C. ; FÜRSTENAU, D. W.: Coalescence model for granulation. In: *Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Devices* 8 (1969), S. 56–62

- [Khalili u. a. 2010] KHALILI, S. ; LIN, Y. ; ARMAOU, A. ; MATSOUKAS, T.: Constant number Monte Carlo simulation of population balances with multiple growth mechanisms. In: *AIChE Journal* 56 (2010), Nr. 12, S. 3137–3145
- [Kleiber u. Joh 2006] KLEIBER, M. ; JOH, R.: *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften, Abschnitt Da. 10*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2006
- [Kosek u. a. 2005] KOSEK, J. ; STEPÁNEK, F. ; MAREK, M.: Modeling of Transport and Transformation Processes in Porous and Multiphase Bodies. In: MARIN, Guy B. (Hrsg.): *Advances in Chemical Engineering Multiscale Analysis* Bd. 30. Academic Press, New York, USA, 2005, S. 137–203
- [Kürten u. a. 1966] KÜRTEEN, H. ; RAASCH, J. ; RUMPF, H.: Beschleunigung eines kugelförmigen Feststoffteilchens im Strömungsfeld konstanter Geschwindigkeit. In: *Chemie Ingenieur Technik* 38 (1966), Nr. 9, S. 941–948
- [Kruis u. a. 2000] KRUIS, F. E. ; MAISELS, A. ; FISSAN, H.: Direct Simulation Monte Carlo Method for Particle Coagulation and Aggregation. In: *AIChE Journal* 46 (2000), Nr. 9, S. 1735–1742
- [Kumar u. a. 2006] KUMAR, J. ; PEGLOW, M. ; WARNECKE, G. ; HEINRICH, S. ; MÖRL, L.: Improved accuracy and convergence of discretized population balance for aggregation: The cell average technique. In: *Chemical Engineering Science* 61 (2006), Nr. 10, S. 3327–3342
- [Kumar u. Ramkrishna 1996a] KUMAR, S. ; RAMKRISHNA, D.: On the solution of population balance equations by discretization – I. A fixed pivot technique. In: *Chemical Engineering Science* 51 (1996), Nr. 8, S. 1311–1332
- [Kumar u. Ramkrishna 1996b] KUMAR, S. ; RAMKRISHNA, D.: On the solution of population balance equations by discretization – II. A moving pivot technique. In: *Chemical Engineering Science* 51 (1996), Nr. 8, S. 1333–1342
- [Kunii u. Levenspiel 1991] KUNII, D. ; LEVENSPIEL, O.: *Fluidization Engineering*. 2. Butterworth-Heinemann, Boston, London, Singapore, 1991
- [Köylü u. a. 1995] KÖYLÜ, U. ; XING, Y. ; ROSNER, D. E.: Fractal Morphology Analysis of Combustion-Generated Aggregates Using Angular Light Scattering and Electron Microscope Images. In: *Langmuir* 11 (1995), Nr. 12, S. 4848–4854
- [Lankes u. a. 2003] LANKES, H. ; SOMMER, K. ; WEINREICH, B.: Liquid absorption capacity of carriers in the food technology. In: *Powder Technology* 134 (2003), Nr. 3, S. 201–209
- [Leba u. a. 2010] LEBE, H. ; CAMEIRAO, A. ; HERRI, J.-M. ; DARBOURET, M. ; PEYTAUVY, J.-L. ; GLÉNAT, P.: Chord length distributions measurements during crystallization and agglomeration of gas hydrate in a water-in-oil emulsion: Simulation and experimentation. In: *Chemical Engineering Science* 65 (2010), Nr. 3, S. 1185–1200
- [Lee u. Matsoukas 2000] LEE, K. ; MATSOUKAS, T.: Simultaneous coagulation and break-up using constant-N Monte Carlo. In: *Powder Technology* 110 (2000), Nr. 1-2, S. 82–89
- [Lian u. a. 1993] LIAN, G. ; THORNTON, C. ; ADAMS, M. J.: A Theoretical Study of the Liquid Bridge Forces between Two Rigid Spherical Bodies. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 161 (1993), Nr. 1, S. 138–147
- [Liffmann 1992] LIFFMANN, K.: A Direct Simulation Monte-Carlo Method for Cluster Coagulation. In: *Journal of Computational Physics* 100 (1992), S. 116–127

- [Lin u. a. 2002] LIN, Y. ; LEE, K. ; MATSOUKAS, T.: Solution of the population balance equation using constant-number Monte Carlo. In: *Chemical Engineering Science* 57 (2002), Nr. 12, S. 2241–2252
- [Link 1996] LINK, K. C.: *Untersuchung der Granulatbildung an einer frei schwebenden Einzelpartikel*, Karlsruher Institut für Technologie, Diss., 1996
- [Litster u. Ennis 2004] LITSTER, J. D. ; ENNIS, B. J.: *The Science and Engineering of Granulation Processes*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande, 2004 (Particle Technology)
- [Litster u. a. 1995] LITSTER, J. D. ; SMIT, D. J. ; HOUNSLOW, M. J.: Adjustable discretized population balance for growth and aggregation. In: *AIChE Journal* 41 (1995), Nr. 3, S. 591–603
- [Liu u. Litster 2002] LIU, L. X. ; LITSTER, J. D.: Population balance modelling of granulation with a physically based coalescence kernel. In: *Chemical Engineering Science* 57 (2002), Nr. 12, S. 2183–2191
- [Maisels u. a. 2004] MAISELS, A. ; KRUIS, F. E. ; FISSAN, H.: Direct simulation Monte Carlo for simultaneous nucleation, coagulation, and surface growth in dispersed systems. In: *Chemical Engineering Science* 59 (2004), Nr. 11, S. 2231–2239
- [Mandelbrot 1983] MANDELBROT, B. B.: *The fractal geometry of nature*. Wh Freeman, 1983
- [Mantzaris u. a. 2001a] MANTZARIS, N. V. ; DAOUTIDIS, P. ; SRIENC, F.: Numerical solution of multi-variable cell population balance models: I. Finite difference methods. In: *Computers & Chemical Engineering* 25 (2001), Nr. 11-12, S. 1411–1440
- [Mantzaris u. a. 2001b] MANTZARIS, N. V. ; DAOUTIDIS, P. ; SRIENC, F.: Numerical solution of multi-variable cell population balance models. II. Spectral methods. In: *Computers & Chemical Engineering* 25 (2001), Nr. 11-12, S. 1441–1462
- [Mantzaris u. a. 2001c] MANTZARIS, N. V. ; DAOUTIDIS, P. ; SRIENC, F.: Numerical solution of multi-variable cell population balance models. III. Finite element methods. In: *Computers & Chemical Engineering* 25 (2001), Nr. 11-12, S. 1463–1481
- [Marchisio u. Fox 2005] MARCHISIO, D. L. ; FOX, R. O.: Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments. In: *Journal of Aerosol Science* 36 (2005), Nr. 1, S. 43–73
- [Maronga u. Wnukowski 1997] MARONGA, S. J. ; WNUKOWSKI, P.: Modelling of the three-domain fluidized-bed particulate coating process. In: *Chemical Engineering Science* 52 (1997), Nr. 17, S. 2915–2925
- [Martin 2006] MARTIN, H.: *VDI-Wärmeatlas: Wärmeübergang in Wirbelschichten, Abschnitt Mf. 10*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2006
- [Meric u. Erbil 1998] MERIC, R. A. ; ERBIL, H. Y.: Evaporation of Sessile Drops on Solid Surfaces: Pseudospherical Cap Geometry. In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 7, S. 1915–1920
- [Mesbah u. a. 2009] MESBAH, A. ; KRAMER, H. J. M. ; HUESMAN, A. E. M. ; HOF, P. M. J. V.: A control oriented study on the numerical solution of the population balance equation for crystallization processes. In: *Chemical Engineering Science* 64 (2009), Nr. 20, S. 4262–4277
- [Metropolis u. Ulam 1949] METROPOLIS, N. ; ULAM, S.: The Monte Carlo Method. In: *Journal of the American Statistical Association* 44 (1949), Nr. 247, S. 335–341

- [Mezhericher u. a. 2011] MEZHERICHER, M. ; LEVY, A. ; BORDE, I.: Modelling the morphological evolution of nanosuspension droplet in constant-rate drying stage. In: *Chemical Engineering Science* 66 (2011), Nr. 5, S. 884–896
- [Mishra 2007] MISHRA, B. K.: Chapter 15: Monte Carlo Method for the Analysis of Particle Breakage. In: SALMAN, A. D. (Hrsg.) ; , M. G. (Hrsg.) ; HOUNSLOW, M. J. (Hrsg.): *Particle Breakage* Bd. 12. Elsevier Science B.V., 2007, S. 637–660
- [Mohs u. a. 2009] MOHS, G. ; GRYCZKA, O. ; HEINRICH, S. ; MÖRL, L.: Magnetic monitoring of a single particle in a prismatic spouted bed. In: *Chemical Engineering Science* 64 (2009), Nr. 23, S. 4811–4825
- [Mörl u. a. 2007] MÖRL, L. ; HEINRICH, S. ; PEGLOW, M.: Chapter 2: Fluidized bed spray granulation. In: SALMAN, A. D. (Hrsg.) ; HOUNSLOW, M. J. (Hrsg.) ; SEVILLE, J. P. K. (Hrsg.): *Granulation* Bd. 11. Elsevier Science B.V., 2007, S. 21–188
- [Möser 2001] MÖSER, C.: *Die Desorption von Ammoniak aus Wassertropfen im Ultraschall-Stehwellenfeld – Experiment und Modellbildung*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2001
- [Möser u. a. 2001] MÖSER, C. ; GROENEWOLD, C. ; GROENEWOLD, H. ; TSOTSAS, E.: Untersuchungen der Kinetik von Trennprozessen im akustischen Levitator: Vor- und Nachteile. In: *Chemie Ingenieur Technik* 73 (2001), Nr. 8, S. 1012–1017
- [Nguyen u. a. 2011] NGUYEN, T. T. ; TRAN, T. N. ; WILLEMSZ, T. A. ; FRIJLINK, H. W. ; ERVASTI, T. ; KETOLAINEN, J. ; VOORT MAARSCHALK, K. van d.: A density based segmentation method to determine the coordination number of a particulate system. In: *Chemical Engineering Science* 66 (2011), Nr. 24, S. 6385–6392
- [Norris 1997] NORRIS, R.: *Markov Chains*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1997
- [Oesterle u. Petitjean 1993] OESTERLE, B. ; PETITJEAN, A.: Simulation of particle-to-particle interactions in gas solid flows. In: *International Journal of Multiphase Flow* 19 (1993), Nr. 1, S. 199–211
- [Palzer 2005] PALZER, S.: The effect of glass transition on the desired and undesired agglomeration of amorphous food powders. In: *Chemical Engineering Science* 60 (2005), Nr. 14, S. 3959–3968
- [van Peborgh Gooch u. Hounslow 1996] PEBORGH GOOCH, J. R. ; HOUNSLOW, M. J.: Monte Carlo simulation of size-enlargement mechanisms in crystallization. In: *AIChE Journal* 42 (1996), Nr. 7, S. 1864–1874
- [Peglow 2005] PEGLOW, M.: *Beitrag zur Modellbildung von eigenschaftsverteilten dispersen Systemen am Beispiel der Wirbelschicht-Sprühagglomeration*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2005
- [Peglow u. a. 2006] PEGLOW, M. ; KUMAR, J. ; WARNECKE, G. ; HEINRICH, S. ; TSOTSAS, E. ; MÖRL, L. ; HOUNSLOW, M. J.: An improved discretized tracer mass distribution of Hounslow et al. In: *AIChE Journal* 52 (2006), Nr. 4, S. 1326–1332
- [Peglow u. Tsotsas 2010] PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: Kinetics of particle formation in fluidized beds: Modeling approaches and experimental methods. In: *Proceedings of the World Congress on Particle Technology 6, Nürnberg, Deutschland*, 2010

- [Perdana u. a. 2011] PERDANA, J. ; FOX, M. B. ; SCHUTYSER, M. A. I. ; BOOM, R. M.: Single-Droplet Experimentation on Spray Drying: Evaporation of a Sessile Droplet. In: *Chemical Engineering & Technology* 34 (2011), Nr. 7, S. 1151–1158
- [Pietsch 2008] *Kapitel 5*. In: PIETSCH, W.: *Agglomeration Theories*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 29–132
- [Pitois u. a. 2000] PITOIS, O. ; MOUCHERONT, P. ; CHATEAU, X.: Liquid Bridge between Two Moving Spheres: An Experimental Study of Viscosity Effects. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 231 (2000), Nr. 1, S. 26–31
- [Pitois u. a. 2001] PITOIS, O. ; MOUCHERONT, P. ; CHATEAU, X.: Rupture energy of a pendular liquid bridge. In: *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* 23 (2001), S. 79–86
- [Polke u. a. 1979] POLKE, R. ; HERRMANN, W. ; SOMMER, K.: Charakterisierung von Agglomeraten. In: *Chemie Ingenieur Technik* 51 (1979), Nr. 4, S. 283–288
- [Radeke u. a. 2010] RADEKE, C. A. ; GLASSER, B. J. ; KHINAST, J. G.: Large-scale powder mixer simulations using massively parallel GPU architectures. In: *Chemical Engineering Science* 65 (2010), Nr. 24, S. 6435–6442
- [Rajniak u. a. 2009] RAJNIAK, P. ; STEPANEK, F. ; DHANASEKHARAN, K. ; FAN, R. ; MANCINELLI, C. ; CHERN, R. T.: A combined experimental and computational study of wet granulation in a Wurster fluid bed granulator. In: *Powder Technology* 189 (2009), Nr. 2, S. 190–201
- [Ramkrishna 1981] RAMKRISHNA, D.: Analysis of population balance IV: The precise connection between Monte Carlo simulation and population balances. In: *Chemical Engineering Science* 36 (1981), Nr. 7, S. 1203–1209
- [Rampp u. a. 2000] RAMPP, M. ; BUTTERSACK, C. ; LÜDEMANN, H.-D.:  $c, T$ -Dependence of the viscosity and the self-diffusion coefficients in some aqueous carbohydrate solutions. In: *Carbohydrate Research* 328 (2000), Nr. 4, S. 561–572
- [Randolph u. Larson 1971] RANDOLPH, A. D. ; LARSON, M. A.: *Theory of Particulate Processes*. Bd. 1. Academic Press, New York, USA, 1971
- [Ranz u. Marshall 1952] RANZ, W. E. ; MARSHALL, W. R.: Evaporation from drops – part 1. In: *Chemical Engineering Programme* 48 (1952), S. 141–146
- [Rädeler u. a. 2002] RÄDERER, M. ; BESSON, A. ; SOMMER, K.: A thin film dryer approach for the determination of water diffusion coefficients in viscous products. In: *Chemical Engineering Journal* 86 (2002), Nr. 1-2, S. 185–191
- [Reichardt 1942] REICHARDT, H.: Gesetzmäßigkeiten der freien Turbulenz. In: *VDI-Forschungsheft* 414 13 (1942)
- [Reuter 2009] REUTER, K. ; DEUTSCHMANN, O. (Hrsg.): *Modeling Heterogeneous Catalytic Reactions: From the Molecular Process to the Technical System*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009
- [Roos 1995] ROOS, Y. H.: *Phase Transitions in Foods*. Academic Press, San Diego, USA, 1995
- [Rosner u. Yu 2001] ROSNER, D. E. ; YU, S.: MC simulation of aerosol aggregation and simultaneous spheroidization. In: *AIChE Journal* 47 (2001), Nr. 3, S. 545–561
- [Rumpf 1974] RUMPF, H.: Die Wissenschaft des Agglomerierens. In: *Chemie Ingenieur Technik* 46 (1974), Nr. 1, S. 1–11

- [Rumpf u. Hermann 1970] RUMPF, H. ; HERMANN, W.: Eigenschaften, Bindungsmechanismen und Festigkeit von Agglomeraten. In: *Aufbereitungstechnik* 3 (1970), Nr. 11, S. 117–127
- [Rumpf u. a. 1976] RUMPF, H. ; SOMMER, K. ; STEIER, K.: Mechanismen der Haftkraftverstärkung bei der Partikelhaftung durch plastisches Verformen, Sintern und viskoelastisches Fließen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 48 (1976), Nr. 4, S. 300–307
- [Salman u. a. 2007] SALMAN, A. D. ; REYNOLDS, G. K. ; TAN, H. S. ; GABBOTT, I. ; HOUNSLOW, M. J.: Chapter 21: Breakage in granulation. In: SALMAN, A. D. (Hrsg.) ; HOUNSLOW, M. J. (Hrsg.) ; SEVILLE, J. P. K. (Hrsg.): *Granulation* Bd. 11. Elsevier Science B.V., 2007, S. 979–1040
- [Schaafsma 2000] SCHAAFSMA, S.: *Down-scaling of a fluidized bed agglomeration process*, Rijksuniversiteit Groningen, Niederlande, Diss., 2000
- [Schirmer 1938] SCHIRMER, R.: Die Diffusionszahl von Wasserdampf-Luftgemischen und die Verdampfungsgeschwindigkeit. In: *Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure, Beiheft Verfahrenstechnik*. 1938 ( 82), S. 170
- [Schlünder 1996] SCHLÜNDER, E.-U.: *Einführung in die Stoffübertragung*. 2. Vieweg, Braunschweig, 1996
- [Schubert 1979] SCHUBERT, H.: Grundlagen des Agglomerierens. In: *Chemie Ingenieur Technik* 51 (1979), Nr. 4, S. 266–277
- [Schulze 2006] SCHULZE, D.: *Pulver und Schüttgüter – Fließeigenschaften und Handhabung*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2006
- [Shah u. a. 1977] SHAH, B. H. ; RAMKRISHNA, D. ; BORWANKER, J. D.: Simulation of particulate systems using the concept of the interval of quiescence. In: *AIChE Journal* 23 (1977), Nr. 6, S. 897–904
- [Shamlou u. a. 1990] SHAMLOU, A. A. ; LIU, Z. ; YATES, J. G.: Hydrodynamic influences on particle breakage in fluidized beds. In: *Chemical Engineering Science* 45 (1990), Nr. 4, S. 809–817
- [Simons 2007] SIMONS, S. J. R.: Chapter 27: Liquid bridges in granules. In: SALMAN, A. D. (Hrsg.) ; HOUNSLOW, M. J. (Hrsg.) ; SEVILLE, J. P. K. (Hrsg.): *Granulation* Bd. 11. Elsevier Science B.V., 2007, S. 1257–1316
- [Simons u. Fairbrother 2000] SIMONS, S. J. R. ; FAIRBROTHER, R. J.: Direct observations of liquid binder–particle interactions: the role of wetting behaviour in agglomerate growth. In: *Powder Technology* 110 (2000), Nr. 1-2, S. 44–58
- [Simons u. a. 1994] SIMONS, S. J. R. ; SEVILLE, J. P. K. ; ADAMS, M. J.: An analysis of the rupture energy of pendular liquid bridges. In: *Chemical Engineering Science* 49 (1994), Nr. 14, S. 2331–2339
- [Sloth u. a. 2006] SLOTH, J. ; KIIL, S. ; JENSEN, A. D. ; ANDERSEN, S. K. ; JÖRGENSEN, K. ; SCHIFFTER, H. ; LEE, G.: Model based analysis of the drying of a single solution droplet in an ultrasonic levitator. In: *Chemical Engineering Science* 61 (2006), Nr. 8, S. 2701–2709
- [Smith u. Matsoukas 1998] SMITH, M. ; MATSOUKAS, T.: Constant-number Monte Carlo simulation of population balances. In: *Chemical Engineering Science* 53 (1998), Nr. 9, S. 1777–1786
- [v. Smoluchowski 1917] SMOLUCHOWSKI, M. v.: Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 92 (1917), S. 129–168

- [Sommer 2000] SOMMER, K.: 40 Jahre Darstellung von Partikelgrößenverteilungen – und immer noch falsch? In: *Chemie Ingenieur Technik* 72 (2000), Nr. 8, S. 809–812
- [Span 2006] SPAN, R.: *VDI-Wärmeatlas: Stoffwerte von Luft, Abschnitt Dbb*. 10. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2006
- [Spielman u. Levenspiel 1965] SPIELMAN, L. A. ; LEVENSPIEL, O.: A Monte Carlo treatment for reacting and coalescing dispersed phase systems. In: *Chemical Engineering Science* 20 (1965), Nr. 3, S. 247–254
- [Stepánek 2007] STEPÁNEK, F.: Chapter 29: Sub-granule scale modelling. In: SALMAN, A. D. (Hrsg.) ; HOUNSLOW, M. J. (Hrsg.) ; SEVILLE, J. P. K. (Hrsg.): *Granulation* Bd. 11. Elsevier Science B.V., 2007, S. 1353–1377
- [Stepánek u. Ansari 2005] STEPÁNEK, F. ; ANSARI, M. A.: Computer simulation of granule microstructure formation. In: *Chemical Engineering Science* 60 (2005), Nr. 14, S. 4019–4029
- [Stepánek u. Rajniak 2006] STEPÁNEK, F. ; RAJNIAK, P.: Droplet Morphologies on Particles with Macroscopic Surface Roughness. In: *Langmuir* 22 (2006), Nr. 3, S. 917–923
- [Stepánek u. a. 2009] STEPÁNEK, F. ; RAJNIAK, P. ; MANCINELLI, C. ; CHERN, R. T. ; RAMACHANDRAN, R.: Distribution and accessibility of binder in wet granules. In: *Powder Technology* 189 (2009), Nr. 2, S. 376–384
- [Tan u. a. 2004] TAN, H. S. ; SALMAN, A. D. ; HOUNSLOW, M. J.: Kinetics of fluidised bed melt granulation: IV. Selecting the breakage model. In: *Powder Technology* 143-144 (2004), S. 65–83
- [Tan u. a. 2005] TAN, H. S. ; SALMAN, A. D. ; HOUNSLOW, M. J.: Kinetics of fluidised bed melt granulation V: Simultaneous modelling of aggregation and breakage. In: *Chemical Engineering Science* 60 (2005), Nr. 14, S. 3847–3866
- [Tan u. a. 2006] TAN, H. S. ; SALMAN, A. D. ; HOUNSLOW, M. J.: Kinetics of fluidised bed melt granulation I: The effect of process variables. In: *Chemical Engineering Science* 61 (2006), Nr. 5, S. 1585–1601
- [Tanaka u. Tsuji 1991] TANAKA, T. ; TSUJI, Y. ; STOCK, D. E. (Hrsg.) ; TSUJI, Y. (Hrsg.) ; JUREWICZ, J. T. (Hrsg.) ; REEKS, M. W. (Hrsg.) ; GAUTAM, M. (Hrsg.): *Numerical simulation of gas-solid two-phase flow in a vertical pipe: on the effect of inter-particle collision*. Bd. 121. The American Society of Mechanical Engineers, 1991. – 123–128 S.
- [Tandon u. Rosner 1999] TANDON, P. ; ROSNER, D. E.: Monte Carlo Simulation of Particle Aggregation and Simultaneous Restructuring. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 213 (1999), Nr. 2, S. 273–286
- [Tardos u. a. 2007] TARDOS, G. I. ; FARBER, L. ; BIKA, D. ; MICHAELS, J. N.: Chapter 26: Morphology and strength development in solid and solidifying interparticle bridges in granules of pharmaceutical powders. In: SALMAN, A. D. (Hrsg.) ; HOUNSLOW, M. J. (Hrsg.) ; SEVILLE, J. P. K. (Hrsg.): *Granulation* Bd. 11. Elsevier Science B.V., 2007, S. 1213–1256
- [Tardos u. a. 1997] TARDOS, G. I. ; KHAN, M. I. ; MORT, P. R.: Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders. In: *Powder Technology* 94 (1997), Nr. 3, S. 245–258
- [Terrazas-Velarde 2010] TERRAZAS-VELARDE, K.: *Monte Carlo Simulation of Fluidized Bed Spray Agglomeration*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2010

- [Terrazas-Velarde u. a. 2009] TERRAZAS-VELARDE, K. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: Stochastic simulation of agglomerate formation in fluidized bed spray drying: A micro-scale approach. In: *Chemical Engineering Science* 64 (2009), Nr. 11, S. 2631–2643
- [Terrazas-Velarde u. a. 2011a] TERRAZAS-VELARDE, K. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: Investigation of the kinetics of fluidized bed spray agglomeration based on stochastic methods. In: *AIChE Journal* 57 (2011), Nr. 11, S. 3012–3026
- [Terrazas-Velarde u. a. 2011b] TERRAZAS-VELARDE, K. ; PEGLOW, M. ; TSOTSAS, E.: Kinetics of fluidized bed spray agglomeration for compact and porous particles. In: *Chemical Engineering Science* 66 (2011), Nr. 9, S. 1866–1878
- [Thielmann u. a. 2008] THIELMANN, F. ; NADERI, M. ; ANSARI, M. A. ; STEPÁNEK, F.: The effect of primary particle surface energy on agglomeration rate in fluidised bed wet granulation. In: *Powder Technology* 181 (2008), Nr. 2, S. 160–168
- [Truckenbrodt 1999] TRUCKENBRODT, E.: *Fluidmechanik, Band 2: Elementare Strömungsvorgänge dichte- und dichte- sowie Potential- und Grenzschichtströmungen*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1999
- [Tsotsas 2011] TSOTSAS, E.: On the Combination of Particle Formation and Drying Kinetics. In: *Proceedings of the 1st European Drying Conference, Palma de Mallorca, Spanien, 2011*
- [Uhlemann u. Mörl 2000] UHLEMANN, H. ; MÖRL, L.: *Wirbelschicht-Sprühgranulation*. Bd. 1. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2000
- [Voter 2007] VOTER, A. F.: Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method. In: SICKAFUS, K. E. (Hrsg.) ; KOTOMIN, E. A. (Hrsg.) ; UBERUAGA, B. P. (Hrsg.): *Radiation Effects in Solids* Bd. 235. Springer, Amsterdam, Niederlande, 2007, S. 1–23
- [Wagner 2006] WAGNER, W.: *VDI-Wärmeatlas: Stoffwerte von Wasser, Abschnitt Dba. 10*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2006
- [Washburn 1921] WASHBURN, E. W.: The dynamics of capillary flow. In: *The Physical Review* 17 (1921), S. 273–283
- [Watano u. a. 1996] WATANO, S. ; FUKUSHIMA, T. ; MIYANAMI, K.: Heat transfer and granule growth rate in fluidized bed granulation. In: *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 44 (1996), Nr. 3, S. 572–576
- [Wauters 2001] WAUTERS, P. A. L.: *Modelling and Mechanisms of Granulation*, Technische Universität Delft, Niederlande, Diss., 2001
- [Wernecke 2005] WERNECKE, R.: *Industrielle Feuchtemessung*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [Werner u. a. 2008] WERNER, S. R. L. ; EDMONDS, R. L. ; JONES, J. R. ; BRONLUND, J. E. ; PATERSON, A. H. J.: Single droplet drying: Transition from the effective diffusion model to a modified receding interface model. In: *Powder Technology* 179 (2008), Nr. 3, S. 184–189
- [Winkler 1922] WINKLER, F.: *Verfahren zum Herstellen von Wasserglas*. 1922
- [You u. a. 2004] YOU, C. ; ZHAO, H. ; CAI, Y. ; QI, H. ; XU, X.: Experimental investigation of interparticle collision rate in particulate flow. In: *International Journal of Multiphase Flow* 30 (2004), Nr. 9, S. 1121–1138
- [Zhao u. a. 2007] ZHAO, H. ; MAISELS, A. ; MATSOUKAS, T. ; ZHENG, C.: Analysis of four Monte Carlo methods for the solution of population balances in dispersed systems. In: *Powder Technology* 173 (2007), Nr. 1, S. 38–50

[Zhao u. a. 2005] ZHAO, H. ; ZHENG, C. ; XU, M.: Multi-Monte Carlo method for particle coagulation: description and validation. In: *Applied Mathematics and Computation* 167 (2005), Nr. 2, S. 1383–1399

## Studentische Arbeiten

Die nun folgende, alphabetisch geordnete Übersicht fasst studentische Arbeiten zusammen, die durch den Autor der vorliegenden Dissertation verfasst, direkt betreut oder zumindest aktiv begleitet wurden. Die durch diese Abschlussarbeiten gewonnenen Erkenntnisse haben einen wichtigen Teil zum Gelingen der Dissertation beigetragen.

**Bol, J. B.** *Experimentelle Untersuchung eines neuartigen In-line Messverfahrens zur Bestimmung von Partikelfeuchten in Wirbelschichtprozessen*  
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2010  
Diplomarbeit

**Dernedde, M.** *Influence of Process Conditions and Materials on Size Enlargement of Food Powders in Fluidised Bed Granulation*  
Unilever Research & Development, Vlaardingen, Niederlande, 2007  
Studienarbeit

**Koslowsky, K.** *Experimentelle Untersuchung des Trocknungsverhaltens eines Einzeltropfens im akustischen Levitator*  
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2011  
Bachelor-Arbeit

**Prüfer, J.** *Analyse einer Kombination aus Strom- und Zyklontrockner für PVC*  
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2010  
Diplomarbeit

**Wutz, J.** *Experimentelle Untersuchung des Trocknungsverhaltens von Einzeltropfen mittels akustischer Levitation*  
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2009  
Studienarbeit

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Name	Mathias Dervedde
Geburtsdatum	4. Oktober 1982
Geburtsort	Burg

## Schulische Ausbildung

07/1989 - 06/1993	Grundschule Parey
07/1993 - 06/1998	Gymnasium Güsen
07/1998 - 06/2002	Bismarck-Gymnasium Genthin

## Wehrdienst

07/2002 - 09/2003	Grundwehrdienst in Nienburg/Weser
10/2002 - 03/2003	Grundwehrdienst in Munster

## Sprachschulaufenthalt

04/2003 - 07/2003	Capital Language Academy Wellington (Neuseeland)
-------------------	---

## Studium

10/2003 - 02/2008	Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg Studium der Verfahrenstechnik Abschluss: Diplomingenieur (Dipl.-Ing.)
-------------------	---

## Berufliche Tätigkeit

seit 03/2008	Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg Institut für Verfahrenstechnik Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik InnoProfile-Nachwuchsforschergruppe NaWiTec Wissenschaftlicher Mitarbeiter
--------------	--