
2 Einleitung

Unter Sprühgranulation in der Wirbelschicht versteht man im Allgemeinen ein Wirbelschichtverfahren zur Herstellung von festen Partikeln aus einer flüssigen Phase. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Tropfen des versprühten flüssigen Edukts mit einem partikelbeladenen Trocknungs- oder Kühlgasstrom interagieren und so schließlich neue feste Partikel bilden.

Der Prozess ist durch eine dichte Gas-Feststoffströmung in der Wirbelschicht charakterisiert. Diese Strömung prägt die Granulatbildung sowie die Eigenschaften der gebildeten Granulate. Die Partikelbildung und das Partikelwachstum im Sprühgranulator sind wesentlich durch die Interaktion zwischen den flüssigen Tropfen, schon vorhandenen trockenen oder oberflächenfeuchten Partikeln, Granulaten, neu geformten feuchten Partikeln und Partikelagglomeraten gekennzeichnet.

Die Abgrenzung zur Sprühtrocknung, bei der einzelne Tropfen im Gasstrom trocknen und / oder erstarren, liegt in dieser komplexen Partikeln-Partikel-Interaktion. Die Abgrenzung zur Agglomeration in Trommel- oder Tellermischern liegt in der Tatsache, dass bei der Agglomeration in einem Mischer praktisch keine Gasströmung am Partikel vorliegt.

Die Sprühgranulation in der blasenbildenden Wirbelschicht oder in der Strahlschicht („spouted bed“) ist ein häufig in der Industrie eingesetzter Prozess, der ausführlich in der Literatur beschrieben ist (z.B. NIENOW [62], UHLEMANN & MOERL [97], BOEREFIJN & HOUNSLOW [9]). Im Vergleich zu den anderen etablierten Granulationsprozessen hat die Granulation in der blasenbildenden Wirbelschicht Vorteile hinsichtlich des Wärmetransports, der Prozesskontrolle und der Energieeffizienz (NIENOW [62]).

Die zirkulierende Wirbelschicht (ZWS) wird generell bei hohen Gasgeschwindigkeiten betrieben und ist für die Handhabung feiner Partikeln geeignet (KUNII & LEVENSPIEL [56]). Potentielle Vorteile des Einsatzes der ZWS zur Sprühgranulation sind:

- Die im Vergleich zur blasenbildenden Wirbelschicht höhere Gasgeschwindigkeit erlaubt entweder einen erhöhten Gasdurchsatz pro Querschnittsfläche oder die Reduzierung der Temperaturdifferenz Gas-Feststoff bei vorgegebenem Durchsatz. Insbesondere die zweite Option ist ein vielversprechender Ansatz zum schonenden Trocknen, („gentle drying“, XU ET AL. [112]).
- Im Vergleich zur blasenbildenden Wirbelschicht können feinere Partikelsysteme eingesetzt werden.
- Die höhere mechanische Belastung dürfte zu stabileren Granulaten führen.
- Die Möglichkeit zur Einstellung der Feststoffkonzentration in der Eindüsungszone durch Variation der Eindüsungshöhe über dem Verteilerboden stellt einen weiteren Freiheitsgrad der Prozessführung dar.

In der Literatur sind nur wenige Veröffentlichungen zur Granulation oder Agglomeration in der zirkulierenden Wirbelschicht dokumentiert.

KAGE ET AL. [39, 40, 41] beschreiben das “powder coating” von feinen Partikeln. Glaskugeln mit einem mittleren Durchmesser von ca. 100 μm werden hierbei mit um zwei bis drei Größenordnungen kleineren Partikeln beschichtet, die in einer Suspension in das Wirbelschichtsystem eingebracht werden. Die Experimente wurden in einem zirkulierenden Wirbelschichtsystem mit einem inneren Durchmesser von 85 mm in der Riser-Sektion und einer Riser-Höhe von 1500 mm bei Gasgeschwindigkeiten zwischen 0,68 und 1,05 m/s durchgeführt. Die Gaseintrittstemperatur lag bei ca. 30 °C, die eingedüsten Suspensionsmengen waren im Vergleich zum vorgelegten Bettinventar klein. In dem untersuchten System konnten eine reduzierte Agglomerationsneigung und ähnliche Beschichtungseigenschaften wie in der blasenbildenden Wirbelschicht nachgewiesen werden.

TSUTSUMI ET AL. [95] untersuchten die Agglomerationseigenschaften von zwei monodispersen Partikelsystemen sowie Mischungen daraus in einem zirkulierenden Wirbelschichtsystem mit einem inneren Riser-Durchmesser von 80,2 mm und einer Höhe von 3525 mm bei Gasgeschwindigkeiten zwischen 2,9 und 5,2 m/s. Die Gaseintrittstemperatur lag hierbei bei ca. 180 °C. Das Bettmaterial bestand aus Glaskugeln mit einem mittleren Durchmesser von 84 μm oder 120 μm bei jeweils engen monodispersen Partikelgrößenverteilungen bzw. einer Mischung der beiden Fraktionen. Es konnte eine reduzierte Neigung zur „secondary granulation“ nachgewiesen werden. Die Partikelgrößenverteilung der Agglomerate war in erster Näherung über die Versuchsdauer konstant. Der Anteil von Agglomeraten lag für alle Versuche unter 10 Gew.-%. Während der Versuche wurde eine reduzierte Neigung zu Segregationseffekten aufgrund der Agglomeration/Granulation im Vergleich zur blasenbildenden Wirbelschicht beobachtet.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Sprühgranulation in der zirkulierenden Wirbelschicht an einem Modellsystem aus Saccharose und Saccharoselösung sowie Luft als Trocknungsmedium untersucht. In Abgrenzung zu den zitierten Veröffentlichungen wurde das System aufbauend auf ersten Untersuchungen von XU ET AL. [112] so gewählt, dass wesentlich höhere Einsprühraten möglich waren, wodurch eine vollständige Materialzuführung über die Flüssigphase ermöglicht wurde. Die aufgezeigten potentiellen Vorteile der Handhabung feiner Partikelsysteme, der Generierung stabilerer Granulate und des Betriebs bei intrinsisch niedrigeren Temperaturen als in der blasenbildenden Wirbelschicht (bei vergleichbaren Durchsätzen) konnte erfolgreich nachgewiesen werden. Aufbauend auf den Ergebnissen der Experimente wurde ein Modell unter Berücksichtigung von lokalen Abriebs / Bruch- und Granulations / Agglomerations-Effekten in verschiedenen charakteristischen Zonen des Granulators zur physikalisch basierten Quantifizierung der wesentlichen Einflussgrößen abgeleitet.

Vom Inhalt her gliedert sich die vorliegende Arbeit in drei Teile. Im **ersten Teil** werden Experimente in einem ZWS-Granulator im Pilot-Maßstab betrachtet. Saccharose-Partikel und eine 60 Gew.-% wässrige Saccharoselösung dienen als Modellsystem. Neben der Erfassung der zeitlichen Entwicklung der Partikelgrößenverteilung als primärer Prozessparameter erfolgt eine einfache Abschätzung der Partikelverteilung im ZWS-Granulator, insbesondere im Riser und eine Abschätzung der Ausdehnung der Sprühzone.

Im Gegensatz zu den in der Literatur verfügbaren, oben beschriebenen Untersuchungen von KAGE ET AL. [39][40][41] sowie TSUTSUMI ET AL. [95] ist der hier untersuchte Prozess durch die Generierung neuer Partikel aus der eingedüsten Saccharoselösung und starkes Partikelwachstum dominiert. Es konnten verschieden Betriebsmodi nachgewiesen werden: Im Batchbetrieb wachsen vorgelegte feine Partikel auf und / oder agglomerieren, bis sie die gewünschte Partikelgröße erreicht haben. Im kontinuierlichen Betrieb wird kontinuierlich Saccharoselösung eingedüst und Partikel werden (quasi-) kontinuierlich aus dem System abgezogen. Die Partikelgrößenverteilung im Produkt erreicht einen stationären Zustand.

Es wird der Einfluss verschiedener Parameter, insbesondere der Gasgeschwindigkeit im Riser, der vorgelegten Bettmasse, der Eindüsungsposition im Riser, der Menge der eingedüsten Lösung sowie deren Tropfengrößenverteilung auf die verschiedenen Betriebszustände und die entstehenden Granulate / Agglomerate betrachtet. Bei der Eindüsung in die untere dichte Zone, erweist sich die Agglomeration als der dominante Wachstumsmechanismus. In diesem Fall wachsen die Partikel schnell zu Größen auf, die in den meisten Fällen zu groß für einen ZWS-Betrieb sind, d.h. das System geht in eine blasenbildende Wirbelschicht über. Der dominierende Mechanismus ist die Agglomeration, es bilden sich brombeerartige Agglomerate. Die Eindüsung in die dünne obere Zone erlaubt hingegen einen kontinuierlichen Betrieb. Im Gegensatz zur Eindüsung in die untere dichte Zone ist die Agglomeration hier nicht mehr der allein dominierende Mechanismus. Granulation (Schalenwachstum) wird dominierend. Die Granulate werden runder, Abriebs- und Brucheffekte an den Partikeln werden sichtbar.

Im **zweiten Teil** der Arbeit wird das Abriebs- und Bruchverhalten der Saccharosepartikel im ZWS-Granulator betrachtet. In Abgrenzung zur reinen Sprühtrocknung ist das Partikelwachstum bzw. die Partikelerzeugung in einem Wirbelschichtsprühgranulator durch die Interaktion zwischen flüssigen Tropfen (Spray), Partikelkeimen und / oder schon trockenen oder feuchten, teilbenetzten Granulaten / Agglomeraten gekennzeichnet. Der dominierende Effekt der intensiven Partikel-Partikel-, und ggf. Partikel-Wand-Kontakte ist in der ZWS wesentlich stärker ausgeprägt. Wie aus den Versuchen im ersten Teil der Arbeit hervorgeht, führt diese intensive mechanische Belastung zum Abrieb oder sogar zum Bruch der Partikeln. Um

das Partikelwachstum im ZWS-Granulator detaillierter zu verstehen und zu beschreiben, muss das lokale Abriebs- und Bruchverhalten im System charakterisiert und quantifiziert werden.

Hierfür wird der ZWS-Granulator in repräsentative Zonen mit unterschiedlicher mechanischer Belastung unterteilt. Die Unterteilung entspricht der in den Arbeiten von REPPENHAGEN [75], KLETT [46] und PÜTTMANN [73] eingeführten, nämlich: der unmittelbar vom Verteilerboden beeinflusste bodennahe Bereich der Wirbelschicht, die darüber befindliche dichte Wirbelschicht („dense zone“) und die daran anschließende Zone geringer Feststoffkonzentration („dilute zone“). Zusätzlich sind die dem Riser nachgeschalteten Zyklone als weitere Abriebsquellen zu berücksichtigen.

Die Effekte in den verschiedenen Zonen werden in zwei separaten Experimenten qualitativ und quantitativ untersucht. Das erste Experiment untersucht das Abriebs- und Bruchverhalten in der Wirbelschicht, das zweite Experiment das Abriebs- und Bruchverhalten in den Zyklonen. Hierfür wurden Granulate unter standardisierten Bedingungen im ZWS-Granulator hergestellt und in unterschiedliche für den Prozess repräsentative Partikelgrößenklassen aufgeteilt. In den Experimenten wurden charakteristische Betriebspunkte des ZWS-Granulators nachgestellt. Wesentliche Einflussparameter sind z.B. Gasgeschwindigkeiten und Feststoffbeladung der Strömung aber auch partikelspezifische Eigenschaften wie Partikelgröße und Produktionsbedingungen der Granulate. Die Ergebnisse der Versuche werden mit Standardmodellen für Abrieb und Bruch abgeglichen und der Einfluss wesentlicher Betriebsparameter auf Abriebs- und Bruchverhalten wird quantifiziert. Der Vergleich zwischen den in den verschiedenen Zonen der ZWS wirksamen Mechanismen zeigt, dass der Bruch im Zyklon der dominierende destruktive Effekt im ZWS-Granulator ist und einen wesentlichen Einfluss auf den Partikelgrößenhaushalt des Systems hat.

Im **dritten Teil** der Arbeit werden die Ergebnisse aus dem ersten und dem zweiten Teil zusammengeführt und es wird das lokale Granulations- / Agglomerationsverhalten in der Sprühzone modelliert. Da das Granulationsverhalten in der Sprühzone experimentell nicht direkt beobachtet werden kann, wird ein einfaches Populationsbilanzmodell für Abrieb, Granulation sowie Bruch und Agglomeration in den charakteristischen Zonen der ZWS eingeführt. Das lokale Agglomerationsverhalten in der Sprühzone des ZWS-Sprühgranulators wird nun über das Modell bestimmt. Da die dominierenden destruktiven Mechanismen mit dem zweiten Teil der Arbeit quantifiziert sind und das globale Granulationsverhalten aus dem ersten Teil der Arbeit bekannt ist, kann die Modellierung des Agglomerationsverhaltens in der Sprühzone durch Parametervariation angepasst werden und somit das Gesamtsystem abgebildet werden. Es wird gezeigt, dass das System ohne Berücksichtigung des Bruchs nicht hinreichend genau beschrieben werden kann.



Ausgewählte Ergebnisse wurden bereits in STILLER ET AL. [90][89] sowie XU ET AL. [112], veröffentlicht.

3 Stand des Wissens und der Technik

3.1 Einführung

Für die Herstellung von Partikeln mit genau definierten Eigenschaften haben sich eine Reihe von Verfahren etabliert. Die in Abb. 3.1 dargestellten Verfahren unterscheiden sich sowohl in der Form der vorliegenden Edukte, insbesondere deren Phasenzustand bzw. Flüssig / Fest als auch der Mechanismen der Kornerzeugung. Die dargestellten Prozesse beruhen auf physikalischen Vorgängen, Prozesse mit der Ausbildung von Partikeln aufgrund von chemischen Vorgängen sind nicht dargestellt (vgl. UHLEMANN [96], UHLEMANN & MOERL [97]).

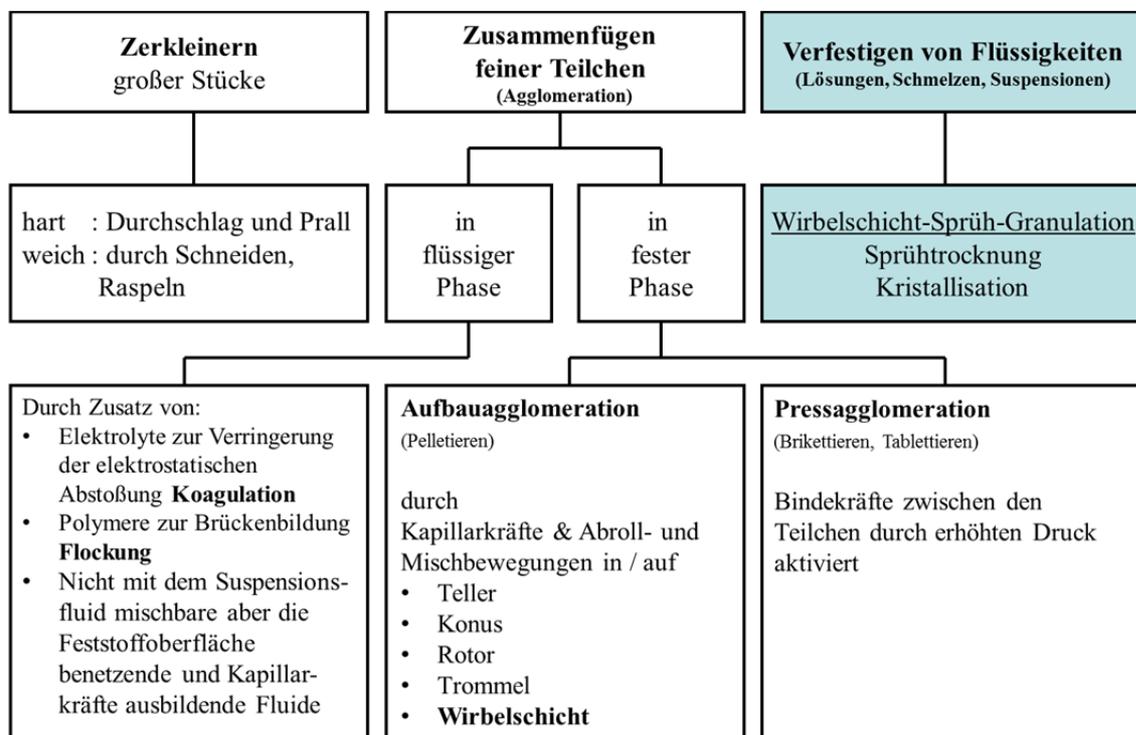


Abb. 3.1: Mögliche Mechanismen der Schüttgutherstellung (nach UHLEMANN [96])

Die resultierende Partikelgrößenverteilung und die Schüttgutmorphologie ist stark durch die im Prozess auftretenden partikelvergrößernden und partikelverkleinernden Mechanismen geprägt. Zum einen gibt es die destruktiven verkleinernden Mechanismen, die auf größere Partikel wirken, wie Abrieb und Bruch oder Schneiden. Andererseits gibt es Mechanismen, die die Partikel vergrößern oder verschiedene (Saat-) Partikel zu einem größeren Partikel kombinieren. Diese Mechanismen werden als Granulation bzw. Agglomeration bezeichnet. Nahezu alle Prozesse sind durch das Auftreten beider Effektklassen gekennzeichnet, wobei meist ein Effekt dominierend und damit charakteristisch ist.

Die Agglomeration kann in der Flüssigphase ablaufen wie im Falle der Koagulation oder Flockung oder in der Gasphase wie im Falle der Aufbauagglomeration oder der Pressagglomeration (UHLEMANN & MOERL [97]).

Schließlich gibt es die Möglichkeit, Partikel aus der flüssigen Phase herzustellen. Hierbei werden aus der Lösung, Suspension oder Schmelze auf verschiedene Arten Tropfen erzeugt. Diese Tropfen werden dann gekühlt oder getrocknet und verfestigen sich hierbei. Beispiele hierfür sind das Sprühtrocknen oder die Wirbelschicht-Sprühgranulation.

Die Auswahl des spezifischen Verfahrens richtet sich nach dem Ausgangszustand des Edukts sowie der gewünschten Struktur des fertigen Schüttguts. Insbesondere die Partikelstruktur lässt sich durch die Wahl eines geeigneten Prozesses beeinflussen. Die Auswahl eines geeigneten Prozesses erfordert in der Regel eine langwierige und kostenintensive Optimierung (UHLEMANN & MOERL [97]).

3.2 Wirbelschichtsprühgranulation

Die Wirbelschicht-Sprühgranulation ist ein Verfahren, bei dem Flüssigkeiten wie Lösungen, Suspensionen oder Schmelzen getrocknet und dabei gleichzeitig granuliert, körnige Feststoffe gebildet werden. In den am Markt erhältlichen Systemen wird dieser Prozess üblicherweise in der blasenbildenden Wirbelschicht, seltener in der Strahlschicht durchgeführt. Keime für die Granulate können vorgelegt werden (Fremdkeime) oder bilden sich durch Abrieb und Bruch (Eigenkeime). Die Flüssigkeit wird über eine Düse in den Granulator eingesprüht. Sie beschichtet und oder verbindet die Keime im Inneren der Wirbelschicht, wodurch ein Kornwachstum einsetzt. Die Eindüsung in die Wirbelschicht kann dabei sowohl von der Seite als auch aufwärts oder abwärts gerichtet erfolgen (vgl. Abb. 3.2). Die folgenden positiven Produkteigenschaften werden in der Regel mit Sprühgranulation in Verbindung gebracht:

- Staubfreiheit,
- runde Pellets,
- gutes Fließverhalten,
- gute Dosierbarkeit,
- gute Dispergierbarkeit,
- gute Löslichkeit,
- kompakte Struktur,
- hohe Schüttdichte,
- dichte Oberfläche,
- enge Korngrößenverteilung.

Neben den Vorteilen bei der Einstellung von verschiedenen Produkteigenschaften bietet die Sprühgranulation gegenüber anderen industriellen Granulationsverfahren auch Vorteile bei der Prozesssteuerung. Durch das flüssigkeitsähnliche Verhalten des Feststoffs während der Fluidisation wird die Feststoffförderung erleichtert, wodurch automatisierte Fließprozesse ermöglicht werden AUSTIN & LUCKIE [8].

Die Sprühtrocknung ist ein mit der Sprühgranulation verwandter Prozess. Bei der Sprühtrocknung wird mittels einer Düse (durch Flüssigkeitsdruck, Pressluft oder Inertgas betrieben) die Lösung / Suspension als Einzeltropfen in einen Heißgasstrom eingebracht, der diese zu einem feinen Pulver trocknet. Die Heißluft kann in Richtung mit dem Sprühstrahl oder gegen den Sprühstrahl strömen (Gleichstrom-, Gegenstromverfahren), je nach Bauart und Verwendungszweck. Die Sprühtrocknung zeichnet sich dadurch aus, dass die Tropfen als Einzelpartikel abtrocknen. Abb. 3.3 zeigt schematisch einen Gegenstromsprühtrockner.

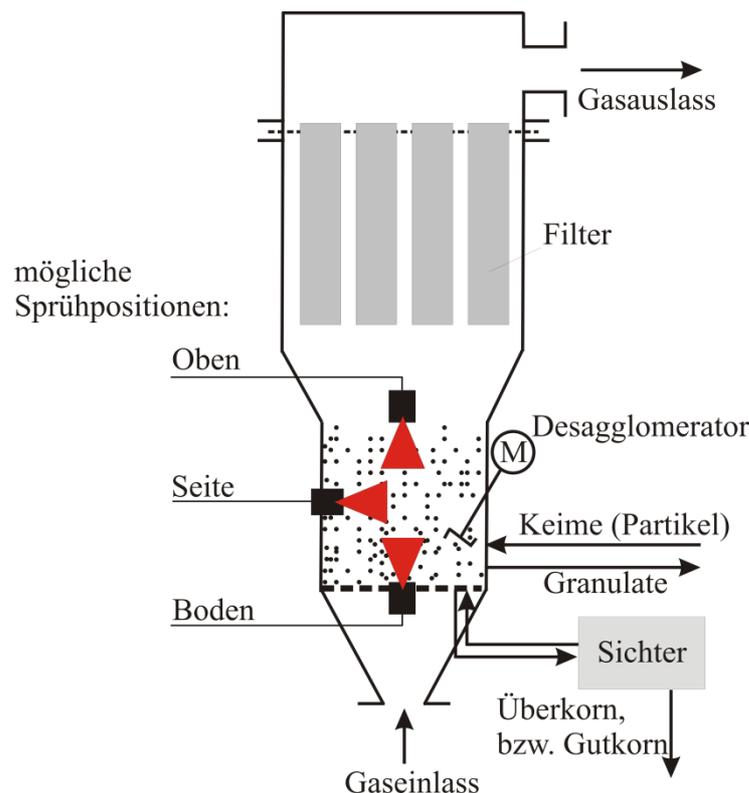


Abb. 3.2: Schematische Skizze eines Wirbelschichtsprühgranulators

Im Gegensatz zur Sprühtrocknung ist das Ziel der Sprühgranulation allerdings nicht nur die Umwandlung eines Produktes aus der gelösten Phase in den getrockneten Partikelzustand, sondern auch die gezielte Vergrößerung von Partikeln. Bei der Sprühgranulation kommt es neben dem reinen Trocknungsprozess zur Bildung von Granulaten bzw. Agglomeraten. Das entstehende Produkt der beiden Verfahren unterscheidet sich deutlich in seiner Morphologie. Bei der Sprühtrocknung ist das Produkt, bedingt durch den Trocknungsvorgang, tendenziell von innen hohl. Bei der Sprühgranulation hingegen weist das Material eine feste und kompakte Struktur auf. Ein Vorteil der Sprühgranulation ist, dass sehr einheitliche Agglomerate/Granulate produziert werden können. Dies ist auf die starke Rückvermischung und sehr homogenen Eigenschaften der Wirbelschicht zurückzuführen.

Ein Vergleich der schematischen Partikelstrukturen nach Sprühtrocknung bzw. Sprühgranulation ist in Abb. 3.4 entsprechend LUCKIE & AUSTIN [7] wiedergegeben. Im Originalartikel werden REM-Fotos von Partikeln verglichen, die aus Suspensionen mit gelösten Komponenten hergestellt wurden und sich durch das Herstellungsverfahren unterscheiden: Sprühtrocknung, Sprühgranulation und Sprühagglomeration.

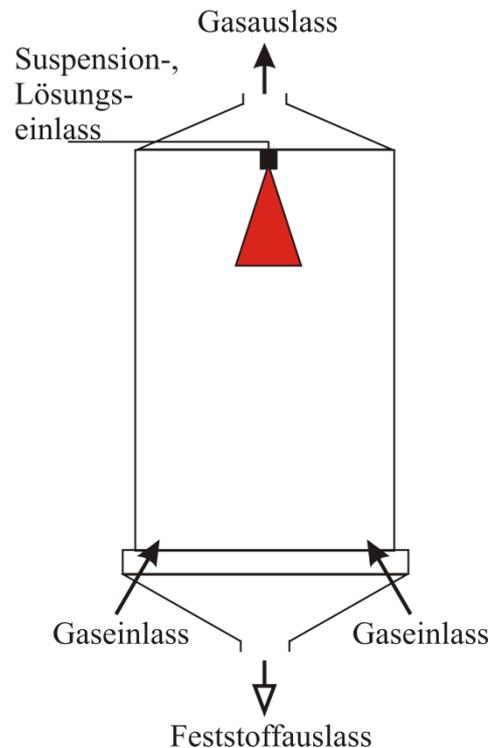


Abb. 3.3: Schematische Skizze eines Gegenstromstrom-Sprühtrockners

Hierbei liefert die Sprühtrocknung eine glatte, näherungsweise kugelförmige Oberfläche. Ein Schnitt durch die Partikel zeigt die Ausbildung einer Hohlkugelstruktur. Partikel aus der Sprühgranulation zeigen ebenfalls eine Kugelstruktur. Die Oberfläche ist aber wesentlich rauer und die Form weicht von der Kugelform ab. Ein Schnitt durch die Partikel zeigt keine Hohlräume im Inneren. Partikel aus der Sprühtrocknung mit integrierter Agglomeration zeigen eine unregelmäßige Struktur, die aus vielen Einzelkugeln aufgebaut ist, ein Schnitt durch diese Struktur zeigt Vollmaterial.

Die Sprühgranulation kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich betrieben werden. Beim diskontinuierlichen Betrieb lässt sich die Größe der Partikeln über die Dauer des Sprühvorgangs steuern. Der kontinuierliche Betrieb hingegen ermöglicht große Durchsätze bei homogenen Partikeleigenschaften. Die Größe der Granulate lässt sich fortlaufend überprüfen. Wenn die gewünschte Partikelgröße erreicht ist, werden die Granulate der Wirbelschicht quasikontinuierlich oder über eine Klassier Vorrichtung kontinuierlich entnommen. Ein weiterer Vorteil des kontinuierlichen Betriebs ist, dass die Granulate im stationären Zustand der Anlage stets bei optimalen Betriebsbedingungen entnommen werden können AUSTIN & LUCKIE [8].

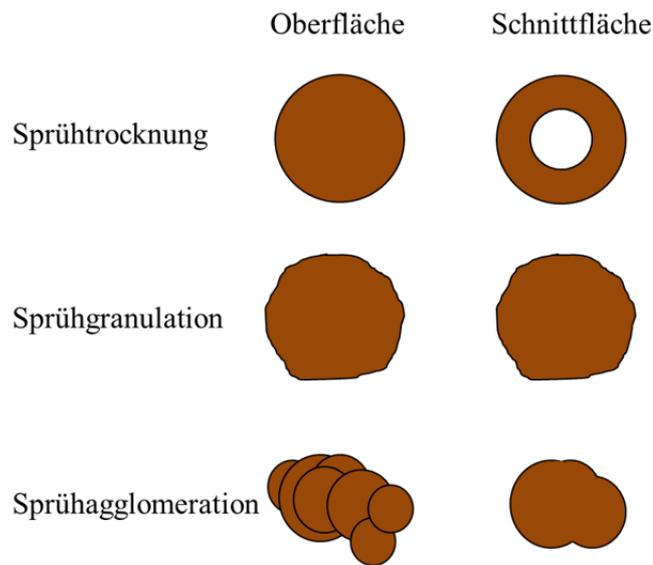


Abb. 3.4: Schematische Strukturunterschiede aufgrund des Herstellverfahrens nach LUCKIE & AUSTIN [7]

Eine Auswahl verschiedener sprühtrockneter / granulierter Produkte aus Lebensmittel- und Pharmaindustrie, Landwirtschaft, Keramikindustrie, Spezialchemie und Polymerindustrie ist in Tab. 3.1 wiedergegeben.

Tab. 3.1: Auswahl einiger sprühtrockneter Produkte (nach UHLEMANN & MOERL [97])

Lebensmittel-industrie	Pharma-industrie	Land-wirtschaft	Keramik-industrie	Spezial-chemikalien	Polymerindustrie
Maltodextrin	Antibiotika	Fungizide	Carbid Pulver	Katalysatoren	Polyacrylat
Lebensmittel-farben	Vitamine	Herbizide	Oxide (Al-, Be-, Fe-, Si-, U-, Zn-, Zr-)	Anorganische Chemikalien	Polyvinylchlorid (Emulsionen)
Instant Suppen	Plasma-substrate	Insektizide	Eisenpulver	Pigmente	Polyvinylacetat
Gewürzextrakt	Hefen	Schwefel	Silicate	Binder, Bindehilfsmittel	Harze auf Basis von Harnstoff, Melamin, Formaldehyd
Proteine	Enzyme	Düngemittel	Titanate	Papier-chemikalien	Polyacrylnitril
Instant Tees	Mikro-organismen		Titandioxid	Salze	Polycarbonat
Instant Kaffees				Wachse	Polystyrol
Kakaopulver				Zeolite	
Käsepulver					