

Erzeugung von Suspensionstropfen gleicher Grösse und deren Trocknung zu einheitlichem Granulat

R. Büttiker*, Ciba-Geigy AG, Basel



Abstract

The different mechanisms of droplet formation are summarized. Using the stability behaviour of a laminar liquid jet, it is possible to produce uniform suspension droplets which can be dried to mono-dispersed granulates. The change of the particle shape during the drying procedure is illustrated.

Inhaltsangabe

Der Mechanismus des Zertropfens wird erläutert. Durch Ausnutzung des Stabilitätsverhaltens eines laminaren Stromfadens können Suspensionstropfen einheitlicher Grösse erzeugt werden. An die Beschreibung einer technischen Ausführung schliesst sich die Aufzählung praktischer Probleme an, im besonderen das Vermeiden von Tropfenkollisionen.

Zum Schluss wird der Trocknungsvorgang besprochen und die Bildung des Granulats illustriert.

Einleitung

Die Erzeugung von Tropfen einheitlicher Grösse stellt ein Problem dar, dem auf vielen Gebieten der Verfahrenstechnik eine entscheidende Bedeutung zukommt. Dies gilt sowohl für technische Produktions-

verfahren wie auch als Voraussetzung zur Durchführung experimenteller Arbeiten. Als Beispiele seien erwähnt: Das Prillen von Schmelzen [1]; die homogene Verteilung von Herbiziden unter Vermeidung von örtlichen Überdosen oder von Abtrift im Falle der Applikation vom Flugzeug aus [2]; die Einspritzung flüssiger Brennstoffe in Brennkammern [3]; die Encapsulation von pharmazeutischen Wirkstoffen etc.

Von grosser Tragweite ist die Beherrschung der Tropfenerzeugung bei der Zerstäubungstrocknung. Faktoren wie notwendige Trocknungszeit, zulässige Trocknungstemperatur, Staubanteil, Gefahr von Staubexplosionen, Schüttgewicht des Trockenprodukts etc. hängen direkt von der Tropfengrössenverteilung ab.

Entsprechend der Tendenz, die Handelsform bereits eingeführter Produkte zu verbessern, etwa durch Herstellung von nichtstäubenden Farbstoffen oder Herbizidmikrogranulaten, wurden Granuliertechiken wie Wirbelschicht- oder Rollgranulation stark gefördert. Die Trocknung von relativ grossen, feststoffhaltigen Tropfen zu Granulat mit engem Korngrössenspektrum, stellt nun eine interessante Variante zu den erwähnten Granulierverfahren dar und bildet den Gegenstand dieses Artikels. Der dabei beschriebene Tropfengenerator zur Erzeugung einheitlicher Tropfen von Suspensionen oder Lösungen basiert auf physikalischen Gegebenheiten, die seit langem bekannt sind.

Einteilung der Flüssigkeitszerteilung

Der Vorgang der Flüssigkeitszerteilung kann aufgrund des Tropfenbildungsmechanismus eingeteilt werden in: Abtropfen, Zertropfen (Fadenzerfall), Zerwellen und Zerstäuben [4,5]. Während beim Abtropfen die statischen Kräfte (Schwerkraft, Oberflächenkraft) den Vorgang der Tropfenbildung bestimmen, dominieren beim Zerstäuben die dynamischen Kräfte (Reibungs-

* R. Büttiker, dipl. Masch. Ing. ETH, Ciba-Geigy AG, Postfach, CH-4002 Basel

kraft, Trägheitskraft etc.). Das Zertropfen und das Zerwellen stellen Zwischenformen dar, bei denen sowohl statische, wie dynamische Kräfte eine Rolle spielen. Tropfen, die durch Zerstäubung erzeugt werden, sind im allgemeinen bedeutend kleiner als Tropfen, die durch Abtropfen entstehen. Andererseits zeichnet sich das Abtropfen durch eine enge Tropfengrößenverteilung und geringen Durchsatz aus (kleine Austrittsgeschwindigkeit).

Mit Hilfe der Weberschen Zähigkeitskennzahl

$$K_1 = \frac{\eta_F}{\sqrt{\rho_F \cdot \varrho_F \cdot d_s}} \quad (1)$$

und der Reynoldszahl

$$Re = \frac{U_F \cdot d_s}{\nu_F} \quad (2)$$

lässt sich ein Kennlinienfeld nach Abb. 1 errichten, das die verschiedenen Arten der Flüssigkeitszerteilung abgrenzt [6].

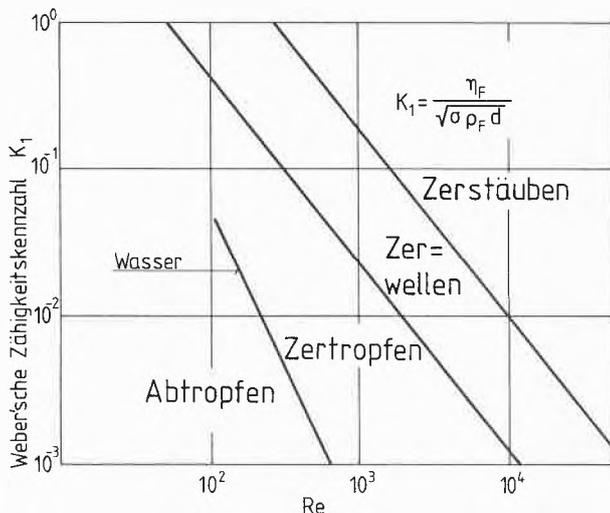


Abb. 1: Kennlinienfeld für verschiedene Tropfenbildungsmechanismen.

Zertropfen (Fadenzerfall)

Der Tropfengenerator, der im folgenden beschrieben werden soll, arbeitet im Gebiet des Zertropfens (Fadenzerfall). Der Tropfenbildungsmechanismus unterscheidet sich also grundsätzlich von jenem des Zerstäubens und der Generator kann deshalb nicht mit einer klassischen Zerstäuberdüse (Druck, Zweistoff) verglichen werden. Ferner geht aus dem Kennlinienfeld (Abb. 1) hervor, dass bestimmte Bedingungen bezüglich Stoffeigenschaften, Geometrie der Düse und Austrittsgeschwindigkeit erfüllt sein müssen.

Beim Zertropfen können gewisse charakteristische Erscheinungen beobachtet werden [4]. Der aus der Düse austretende zylindrische Flüssigkeitsfaden stellt kein stabiles Gebilde dar. Kleine Störungen von aussen oder innen führen zum Zerfall des Flüssigkeitsstrahles und seiner unregelmässigen, unkontrollierten Auf-

lösung in Tropfen. Ursachen für die Störung des Strahles können sein: Unrunde Austrittsöffnung, Erschütterungen, Feststoffteilchen oder Luftblasen im Strahl, Wirbelbildung, Einwirkung der umgebenden Luft etc. Man hat rotationssymmetrische und wellenförmige Störungen zu unterscheiden. Für ihre Auswirkung auf den Flüssigkeitsstrahl entscheidet dabei das Verhältnis von Wellenlänge λ_{st} zu Strahldurchmesser d_s . Bei den uns interessierenden Strahlgeschwindigkeiten – wir bewegen uns im laminaren Bereich – übt die Luft keinen merklichen Einfluss aus. Der Strahl wird ausschliesslich unter der Wirkung der Oberflächenspannung zerstört. Der Vorgang der Strahlabschnürung wird umso leichter vor sich gehen, je kleiner die Viskosität der Flüssigkeit ist.

Rayleigh [7] hat bereits Ende des letzten Jahrhunderts das Stabilitätsverhalten eines zylindrischen, nicht-zählenden Strahles untersucht. Die Theorie führt zu folgendem Resultat:

Bereich 1

$$\lambda_{st} < \pi d_s$$

Der Strahl bleibt stabil, die Störung klingt ab. λ_{st} bezeichnet die Störwellenlänge, d_s den Strahldurchmesser.

Bereich 2

a. $\lambda_{st} > \pi d_s$

Die Störung wird verstärkt, der Strahl zerfällt.

b. $\lambda_{st} = 4,5 \cdot d_s = \lambda_{st \text{ opt}}$

Bei dieser Wellenlänge resp. Frequenz der Störung ist ein Minimum an Störenergie notwendig, um den Zerfall des Strahles herbeizuführen.

Weber [5] hat die Theorie von Rayleigh erweitert und den Einfluss von Zähigkeit und Oberflächenspannung einbezogen. Er findet für $\lambda_{st \text{ opt}}$ die folgende Formel:

$$\lambda_{st \text{ opt}} = d_s \cdot \pi \cdot \sqrt{2 \left(1 + \frac{3\eta}{\sqrt{d_s \varrho \sigma}} \right)} \quad (3)$$

Der Strahldurchmesser d_s kann näherungsweise dem Düsendurchmesser d_D gleichgesetzt werden.

$$d_s \sim d_D \quad (4)$$

Herstellung von Tropfen gleicher Grösse

Der Umstand des instabilen Verhaltens eines Strahles, wie es vorangehend erläutert wurde, kann zur Herstellung von gleich grossen, gleichförmigen Tropfen ausgenutzt werden. Dazu wird dem laminar austretenden Flüssigkeitsstrahl eine gewollte Störung aufgeprägt, und zwar so, dass $\lambda_{st} = \lambda_{st \text{ opt}}$. An den derart markierten Stellen des Strahles setzt die Einschnürung des Strahles ein, welche bis zur vollständigen Trennung der Flüssigkeitspakete fortschreitet. Die Flüssigkeitsteile nehmen anschliessend rasch Kugelgestalt an. Bei grossen Tropfen niedrigviskoser Flüssigkeiten kann ein typisches Einschwingen beobachtet werden, wie Abb. 4 zeigt. Da jede der aufgeprägten Störungen die Bildung eines Tropfens auslöst, haben Störfrequenz n_{st}

und Tropfenfrequenz n_T denselben Wert. Für die Tropfengrösse d_T ergibt sich damit

$$d_T [m] = 1,239 \sqrt[3]{\frac{\dot{V}_D [m^3/s]}{n_{St} [s^{-1}]}} \quad (5)$$

wobei

$$n_{St} = \frac{U_D}{\lambda_{St}} \quad (6)$$

Durch Einsetzen von

$$\lambda_{St} = \lambda_{St\,opt} = 4,5 d_S \quad (7)$$

erhält man für den Tropfendurchmesser

$$d_T = \sqrt[3]{\frac{3}{2} d_D^2 \cdot \lambda_{St\,opt}} = 1,89 d_S \quad (8)$$

Aus der Einhaltung der Bedingung $\lambda = \lambda_{St\,opt}$ ergibt sich die in Abb. 2 dargestellte Abhängigkeit von Störfrequenz n_{St} , Austrittsgeschwindigkeit U_D (resp. Durchsatz \dot{V}_D) und Strahl- resp. Düsendurchmesser d_D . Liegen zwei der Parameter fest, so ist auch der dritte bestimmt.

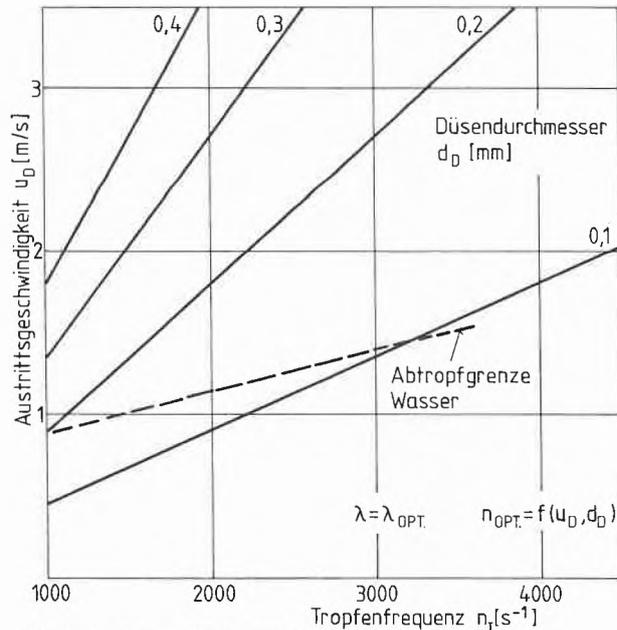


Abb. 2: Optimaler Fadenzerfall.

Die Höhe der zulässigen Austrittsgeschwindigkeit ist an die Bedingung des laminaren Ausfliessens geknüpft. Ein turbulenter Strahl stellt bereits ein «gestörtes» Gebilde dar, dem keine Information in Form einer weiteren Störung übermitteln werden kann.

Der beschriebene Mechanismus der Tropfenbildung vollzieht sich auch bei einem Flüssigkeitsstrahl, der mit Hilfe einer zusätzlichen coaxialen Ringdüse von einer zweiten, nicht mischbaren Flüssigkeit ummantelt ist. Auf diese Weise entstehen Zweikomponenten-Tropfen. Wählt man als Ummantelungsflüssigkeit eine Schmelze, z. B. Paraffin, die bei der nachfolgenden Kühlung erstarrt, so kann auf diese Weise die zweite Komponente, z. B. ein Wirkstoff, in gleichmässigen Dosen enkapsuliert werden.

Eine ähnlich verlaufende Bildung von Tropfenketten findet auch statt beim geordneten Zerfall des Flüssigkeitsfilmes, der durch eine vibrierte Fächerdüse erzeugt wird [8]. Düsen dieser Art, über die noch wenig bekannt ist, hätten den Vorteil einer bedeutend höheren Durchsatzleistung.

Technische Ausführungen

Das System, bestehend aus Düse und Störfrequenzgeber, wird als Tropfengenerator bezeichnet. Es bieten sich verschiedene Möglichkeiten von unterschiedlicher praktischer Eignung an, dem Strahl eine Störfrequenz zu überlagern (Modulation des Strahles):

- Störung (Modulation) mittels Schallwellen (Lautsprecher).
- Störung durch periodische Änderung des Düsenquerschnitts; Beispiel: Düse aus magnetostruktivem Werkstoff, welche durch Anlegen einer Wechselspannung eine radiale Schwingung ausführt.
- Störung mit Hilfe eines elektrischen Wechselfeldes.
- Störung mit Hilfe eines elektromagnetischen Vibrators.
- Einbringen einer Vibrationsquelle in die Flüssigkeit (Voraussetzung: Inkompressibilität der Flüssigkeit, kein Gas etc.).
- Störung mit Hilfe einer axialen oder transversalen Relativbewegung der Düse resp. des Düsenkörpers zum Strahle.

Für die Herstellung von relativ grossen Tropfen ($d_T = 3 \times 10^{-4} \div 1 \times 10^{-3} m$) hat sich die zuletzt genannte Methode bewährt. Abb. 3 zeigt einen Tropfengenerator für Messzwecke, bei dem der Düsenkopf durch einen Schwingungsgeber (Lautsprecher) in axialer Richtung vibriert wird. Die eigentliche Düse besteht aus einem Lochstein (Rubin). Das Verhältnis von Lochlänge zu Lochdurchmesser beträgt etwa 0,8. Der Druckabfall in der Düse ist dementsprechend niedrig, er variiert zwischen $5 \cdot 10^3$ und $3 \cdot 10^4 Pa$.

Da die Bedingung der Laminarität gleichbedeutend ist mit einer beschränkten Austrittsgeschwindigkeit, ergeben sich für Düsen dieses Typs nur relativ kleine Durchsätze. Grössere Leistungen erzielt man mit Anordnungen, bei denen gleichzeitig eine Vielzahl von Flüssigkeitsstrahlen moduliert werden (Dusche). Die Masse derartiger Mehrfachdüsen ist aus konstruktiven Gründen grösser. Für die Modulation der Flüssigkeitsstrahlen der Düsenkörper mit einem Resonanzkörper (Stab) fest verbunden und das ganze System in Eigenschwingung versetzt. Piezoelektrische Elemente besorgen die Erregung des Resonanzkörpers. Ein besonderes Problem stellt das Verstopfen der Düsen dar, welches bei der Zertropfung von Suspensionen verschärft auftritt. Um ein Absetzen des Feststoffes zu vermeiden, muss über den Düsen eine Strömung aufrecht erhalten werden, welche hinreichend turbulent ist, die aber das laminare Ausfliessen nicht beeinträchtigt.

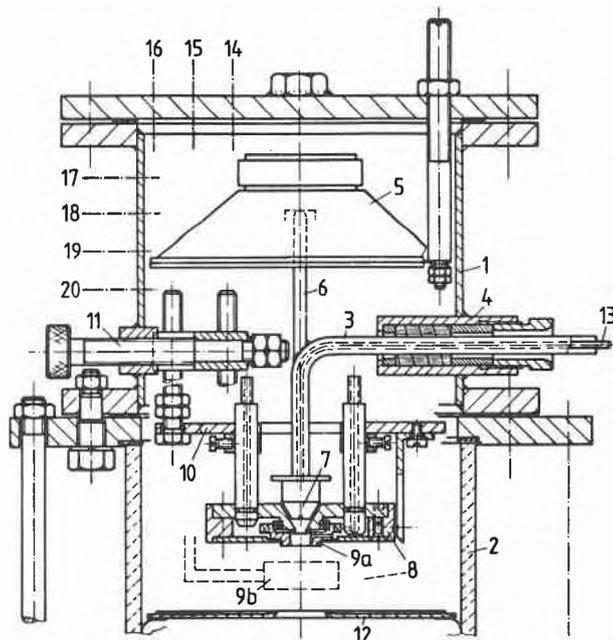


Abb. 3: Tropfengenerator (Schwingbogen)

- | | |
|--|------------------------|
| 1 Gehäuse | 10 Halterungsplatte |
| 2 Glaszylinder | 11 Zentriervorrichtung |
| 3 Schwingbogen | 12 Wärmeschild |
| 4 Spannvorrichtung | 13 Produktzufuhr |
| 5 Schwingungselement
(Lautsprecher) | 14 Elektr. Anschluss |
| 6 Leitstab | 15 Kühlluft |
| 7 Düse | 16 Druckmessung |
| 8 Dispergiervorrichtung | 17 Temperaturmessung |
| 9a Luftstrahlrotor | 18 Anschluss Elektrode |
| 9b Elektrode | 19 Antriebsluft Rotor |
| | 20 Abluft Rotor |

tigt. Das Problem kann mit Hilfe einer Rotationsströmung und einem Rücklauf gelöst werden. Tropfendurchmesser von weniger als ca. 4×10^{-4} m sind aber auch mit diesen Massnahmen bei der Zertropfung von Suspensionen technisch kaum realisierbar.

Kollision von Tropfen

Die Durchtrennung des Flüssigkeitsfadens geschieht in einem Abstand von ca. 1–6 cm von der Düse. Aus Abb. 4 erkennt man, dass die Tropfen untereinander einen sehr geringen Abstand haben. Setzt man wiederum in erster Näherung

$$d_T = 1,89 \cdot d_S \quad (8)$$

und

$$u_S = u_D, \quad (9)$$

so ergibt sich für die freie Distanz a zwischen zwei Tropfen:

$$a = 4,5 d_S - d_T = 1,38 d_T \quad (10)$$

Da die Strahlaustrittsgeschwindigkeit u_D normalerweise höher ist als die stationäre Sinkgeschwindigkeit der Tropfen, verringert sich die Distanz a infolge der Verzögerung der Tropfen. Geringe Einwirkungen der um-

gebenden Luft sind alsdann ausreichend, um Zusammenstösse und die Bildung grösserer Tropfen zu bewirken. Damit verbreitert sich das Tropfengrössenspektrum (ideal: Einheitstropfen) und eine ausreichende Trocknung ist vielfach in Frage gestellt.

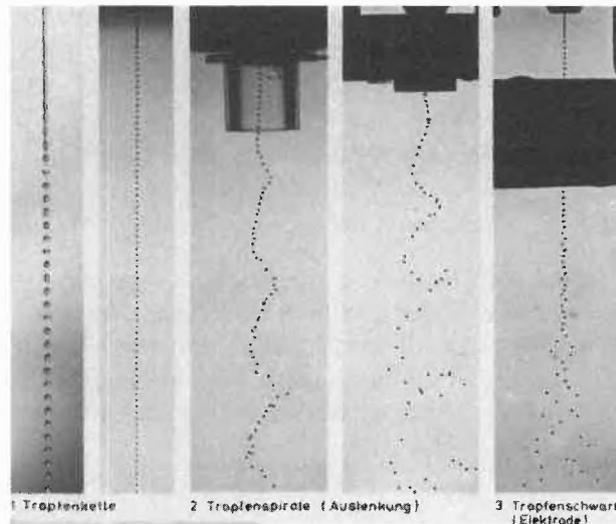


Abb. 4: Dispersion der Tropfen.

Zur Verminderung der räumlichen Tropfendichte wurden verschiedene Techniken untersucht. Abb. 4 zeigt neben einer unbeeinflussten Tropfenkette Tropfen, die von einem schnell rotierenden Luftstrahl kurzzeitig abgelenkt werden, und elektrisch geladene Tropfen, die sich gegenseitig abstossen. Mit der zuletzt genannten Methode werden die besten Resultate erzielt, doch ist ihre Anwendung bei staubexplosiven Stoffen problematisch, da die Ableitung der elektrischen Ladung sehr lange dauern kann. Beim Ablenken der Tropfen mit einem Luftstrahl ist eine Vorrichtung mit rotierenden Teilen notwendig, die sich nicht für die Applikation in grosser Anzahl auf der Mehrfachdüse eignet. Für diesen Fall kann die dispergierende Wirkung von Luft-hüllstrahlen herangezogen werden. Durch einen koaxialen Ringspalt, mit dem jede Düse umgeben ist, wird Luft (oder Inertgas) mit hoher Geschwindigkeit ausgestossen. Die asymmetrische Geschwindigkeitsverteilung, mit der die einzelnen Tropfen (Tropfenketten) angeblasen werden, bewirkt eine radiale Ablenkung nach aussen (Bernoulli-Effekt). Es hat sich gezeigt, dass bei den Luftgeschwindigkeiten, die für einen Dispergiereffekt notwendig sind, die Stabilität der Tropfen noch nicht gefährdet ist.

Trocknung von Suspensionstropfen

Die Möglichkeit der Herstellung von Tropfen, deren Durchmesser, Feststoffgehalt, Austrittsgeschwindigkeit und Kadenz (1000–10000 Tropfen pro Sekunde) vorbestimmt werden können, gibt günstige Voraussetzungen für die Untersuchung des Trocknungsvorganges und der Granulatbildung.

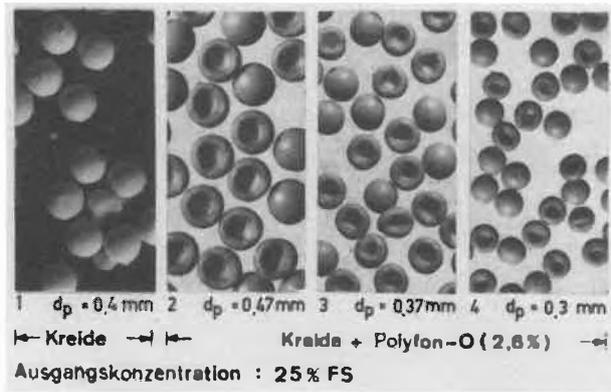


Abb. 5: Granulatmuster (Zertropferdüse).

Abb. 5 zeigt Granulate, die aus Kreide-Suspension entstanden sind. Wird reine Kreidesuspension verwendet, so entstehen Vollkugeln. Ein geringer Zusatz (ca. 1 %) einer oberflächenaktiven Substanz genügt aber, damit anstelle von Vollkugeln pilzartige Schalenkörper entstehen. Interessant ist der Vergleich von Ausgangstropfengrößen und Granulatdurchmesser, die in Abb. 6 dargestellt sind. Da die Einbuchtung mit abnehmendem Ausgangstropfendurchmesser kleiner wird, läuft die Kurve in die Gerade für den berechneten Partikeldurchmesser von Vollkugeln ein. Grösse und Art der Einbuchtung hängen übrigens auch wesentlich von der Ausgangskonzentration ab. Neben dem einheitlichen Kornspektrum weist das Granulat interessante Eigen-

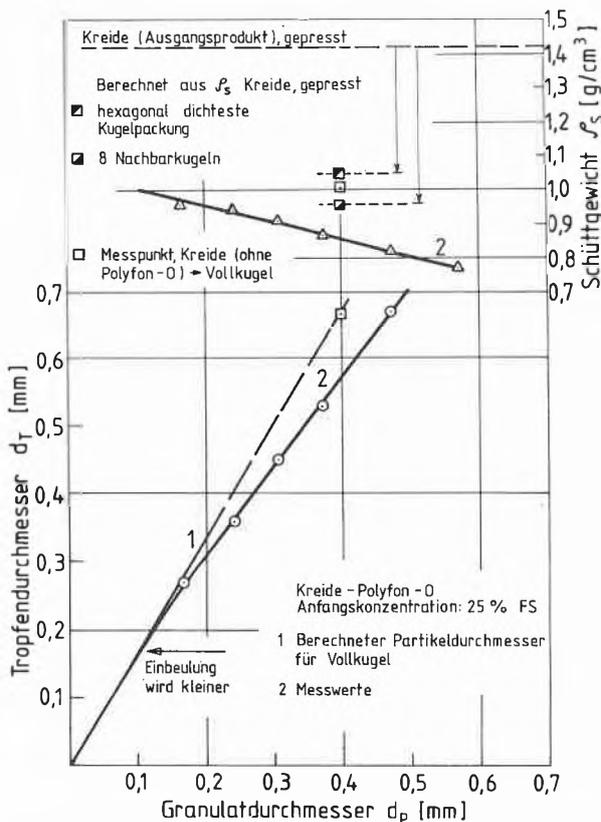


Abb. 6: Zusammenhang von Tropfengrösse, Granulatgrösse und Schüttgewicht.

schaften bezüglich Rieselfähigkeit, Abriebfestigkeit und Benetzbarkeit auf.

Bei der Granulatenstehung im Verlaufe der Trocknung lassen sich gemäss Abb. 7 verschiedene Stadien unterscheiden. Zuerst findet eine ideale Schrumpfung des Tropfens statt, deren Ende mit dem Ende des ersten Trocknungsabschnittes zusammenfällt. Es erfolgt dann eine fortschreitende Einbeulung, bis die endgültige Granulatform erreicht ist. Ohne den Zusatz an oberflächenaktiver Substanz, welche zu Beginn im Wasser gelöst ist, endet die Schrumpfung zu einem späteren Zeitpunkt. Bei den pilzartigen Granulaten migriert der wasserlösliche Zusatz an die Oberfläche. Aus der Farbverteilung an der Oberfläche kann geschlossen werden, dass die Innenseite (Höhlung) am Ende der Trocknung nicht mehr aktiv ist, d.h. es findet auf der Innenseite kein Stoffaustausch mehr statt.

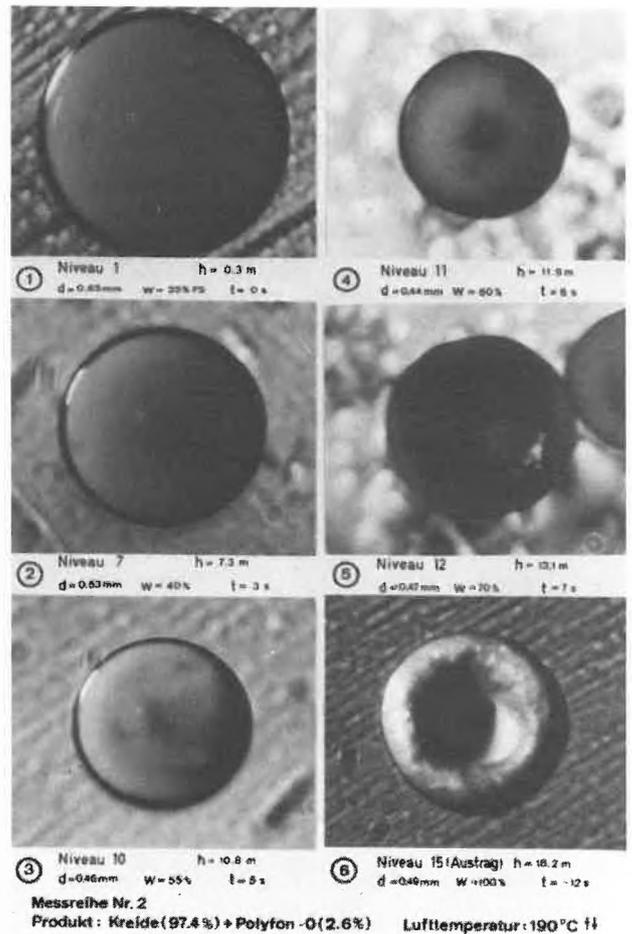


Abb. 7: Verschiedene Stadien der Trocknung eines Suspensions-tropfens.

Während des ersten Trocknungsabschnittes ist der Wärme- und Stofftransport durch den Widerstand der Luftgrenzschicht an der Tropfenoberfläche gegeben. Die von Ranz und Marshall [9] aufgestellten Gleichungen

$$Nu = 2 + 0,6 Re^{1/2} Pr^{1/3} \tag{11}$$

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \tag{12}$$

welche aus Messungen an reinen Flüssigkeiten abgeleitet wurden, sollten deshalb auch für Suspensions-tropfen gelten. Wärmeübergangswerte, ermittelt aus dem gemessenen Konzentrationsverlauf über der Fallhöhe resp. Fallzeit der Suspensionstropfen, sind in Abb. 8 eingetragen und bestätigen diese Tatsache.

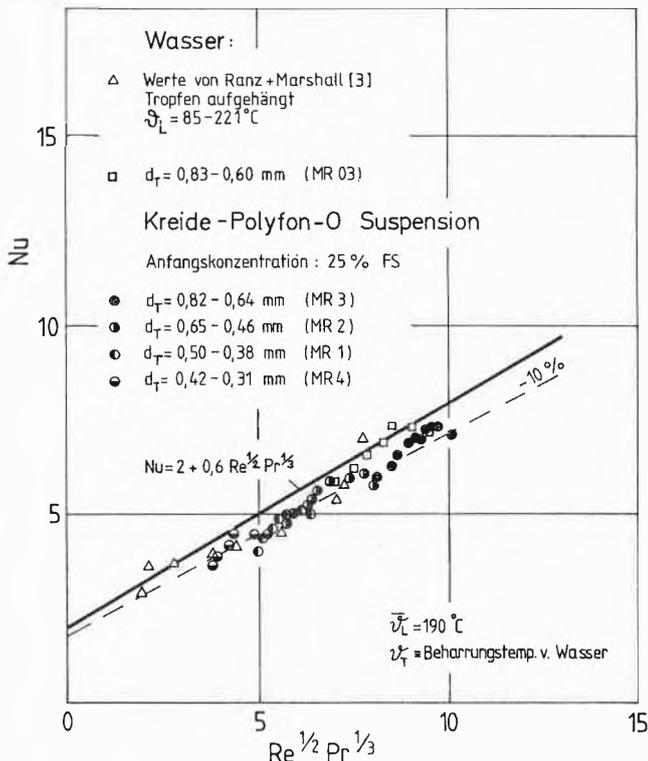


Abb. 8: Wärmeübergang an freifallenden Tropfen (erster Trocknungsabschnitt).

Im Vergleich zur klassischen Zerstäubungstrocknung sind zur Trocknung von Tropfen der vorliegenden Grösse lange Trocknungszeiten resp. Verweilzeiten erforderlich. Für technische Applikationen ist somit eine hohe zulässige Trocknungstemperatur erforderlich, da für die Abmessungen des Trockners normalerweise Limiten bestehen.

Zusammenfassung

Der Einsatz des beschriebenen Tropfengenerators nach dem Prinzip des Zertropfens ist an strenge Randbedingungen geknüpft. Sie betreffen die Viskosität resp. die Anfangskonzentration, die Oberflächenspannung und das laminare Ausfliessen. An speziellen Problemen sind zu nennen: Sedimentation, Agglomeratbildung, Verstopfen und Verkrusten. Die Trocknung der relativ grossen Tropfen setzt eine lange Verweilzeit und eine genügend hohe zulässige Trocknungs-

temperatur voraus. Als Vorteile des Systems sind zu nennen: Granulatherstellung in einem Schritt, enges Kornspektrum, keine Staubbildung, deshalb auch keine Staubrückführung. Interessante Produkteigenschaften wie Rieselfähigkeit, Abriebfestigkeit, Benetzbarkeit etc.

Formelzeichen

a	Freier Tropfenabstand	[m]
d	Durchmesser	[m]
h	Fallhöhe	[m]
K_I	Weber'sche Zähigkeitskennzahl	[-]
n	Frequenz	[s ⁻¹]
t	Zeit	[s]
u	Geschwindigkeit	[m/s]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ /s]
η	Dynamische Viskosität	[kg/m · s]
λ	Wellenlänge	[m]
ν	Kinematische Zähigkeit	[m ² /s]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
σ	Oberflächenspannung	[kg/s ²]

Kennzahlen

Nu	Nusselt-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl

Indices

D	Düse
F	Flüssigkeit
Opt	Optimal
S	Strahl
St	Störung
T	Tropfen

Literatur

- 1 B.A. Klopovsky und V.M. Fridman: The low liquid pressure acoustic hydrodynamic transducer and its use in spraying processes, Ultrasonics (may 1976), pp. 107-110.
- 2 S. Wilce: Low turbulence piezoelectric driven atomizers, American Society of Agricultural Engineers (dec 1972), paper No. 72-643.
- 3 J. Thelen, W. Trommsdorff und H. Wiegand: Experimente zur Erzeugung von Flüssigkeitstropfen gleicher Grösse, Deutsche Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt, Forschungsbericht 67-91 (1967), 59 Seiten.
- 4 A. Haenlein: Über den Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles, Forsch. Gebiete des Ing. Wesens 2 (1931) 139.
- 5 C. Weber: Zum Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles, Ztschr. f. angew. Math. und Mech. 11 (1931) 136.
- 6 W. von Ohnesorge: Die Bildung von Tropfen an Düsen und die Auflösung flüssiger Strahlen, Ztschr. f. angew. Math. und Mech. 16 (1936) 355.
- 7 Lord Rayleigh: On the Instability of Jets, Proc. Lond. Math. Soc. 10 (1878).
- 8 N. Dombrowski und N.D. Neale: Formation of streams of uniform drops from fan spray pressure nozzles, Aerosol Science 5 (1974) 551.
- 9 W.E. Ranz und W.R. Marshall: Evaporation from drops, Part II, Chemical Engr. Progress 48 (1952) 173.