

# **Simultanes Emulgieren und Mischen**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

vorgelegte

Dissertation

von

Dipl.-Wi.-Ing. Karsten Köhler

aus Wiesbaden

Tag des Kolloquiums: 12.11.10

Referent: Prof. Dr.-Ing. Heike P. Schuchmann

Koreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl

**Logos Verlag Berlin**  
**ISBN 978-3-8325-2716-7**

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2005 bis Dezember 2009, anfangs an der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH) und ab Juni 2009 am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) im Bereich der Lebensmittelverfahrenstechnik. Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt mein Dank.

Besonders danken möchte ich meiner Erstbetreuerin, Frau Prof. Dr.-Ing. Heike P. Schuchmann, die nicht nur die Dissertation angeregt hat, sondern mich auch ermuntert hat, als Wirtschaftsingenieur die Bearbeitung einer Dissertation in der Verfahrenstechnik durchzuführen. Diese Unterstützung und wissenschaftliche Betreuung haben mir sehr viel bedeutet.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl, der das Koreferat übernommen hat.

Bedanken möchte ich mich weiterhin bei der Arbeitsgruppe der „Emulgierer“ und allen anderen vom Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik für die gute Zusammenarbeit und für die schönen vier Jahre. Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Helmar Schubert für die wissenschaftlich immer sehr fruchtbaren Diskussionen und die konstruktive Kritik. Den wissenschaftlichen Mitarbeitern Freddy Aguilar, Robert Engel, Marc Regier, Frederik Wolf, Matthias Rother, Kerstin Frank, Uwe Lambrich, Caroline Mages-Sauter, Kevin Karsten Pardey, Gabriela Badolato-Böhnisch, Kai Knoerzer, Claudia Leeb, Jewe Schröder, Marion Gedrat, Lena Hecht, Mario Horvat, Mario Hirth, Volker Gräf, Azad Emin und Richard Bernewitz danke ich für die wunderbaren wissenschaftlichen Diskussionen, wovon einige auch über die normalen Arbeitszeiten hinaus reichten. Für die technische Unterstützung und das Aufzeigen der Grenzen mancher zu theoretischen Ideen möchte ich den Technikerinnen Lydia Schütz, Annette Bernd, Nina Weis und Andrea Butterbrodt danken. Allerdings wäre diese Dissertation auch nicht erfolgreich gewesen ohne die immer hilfreichen Ideen und Konstruktionen aus der Werkstatt von Jürgen Kraft und Holger Hube und natürlich im Technikum von Heinrich Steigleder. Für die Organisation von all den Dingen, die rund um eine Dissertation anfallen, möchte ich mich bei Volker Gaukel, Renate Genzer, Silvia Rösner, Erika Sonnenburg und Tanja Baumgärtner bedanken.

Ein ganz besonderer Dank geht an dieser Stelle an Dipl.-Ing. Andreas Hensel und das Forschungszentrum Karlsruhe mit dem Institut für Mikroverfahrenstechnik, die Bauteile gefertigt haben und mit denen einige Experimente durchgeführt wurden und die mir eine zuverlässige Hilfe waren.

Mit dem Zitat „Nur wer auf einer breiten Basis steht, kann hohe Ziele erreichen.“ möchte ich mich bei den Studenten, die mich in meiner Arbeit unterstützt haben, sprich den Diplomanden Michael Vogel, Brigitte Braisch, Josef Koch und Wenqing Cui als auch den Studienarbeitern Marc Schlender, Julia Weberling, Gyöngyi Andras, Stefanie Zeidler, Rebecca Preiß, Johannes Schanz, Sandy Schuster und Maria Dotzauer, den Hiwis André Eichler, Tim Böltken, Clara Weiß, Marion Gedrat, Jonas Meier und Daniil Grohov und den Austauschstudentinnen aus Brasilien Aline Santana und Marilia Rauck bedanken.

Finanziell wurde die Arbeit von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF) und den Industriepartnern BASF SE, Evonik Industries AG und Merck KGaA unterstützt.

Danken möchte ich auch Gundi Grunert, Barbara Freudig, Tobias Forkert, Robert Engel und Andreas Hensel für das Korrekturlesen und die vielen kritischen Diskurse rund um die Dissertation. Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mir dieses Studium ermöglicht und mich in allen Belangen unterstützt hat.

„So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig,  
man muß sie für fertig erklären,  
wenn man nach Zeit und Umständen  
das mögliche getan hat.“

J.W. von Goethe, Italienische Reise, 16. März 1787

Karlsruhe, im November 2010

Karsten Köhler

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>3</b>
2.1	Emulsionen.....	3
2.2	Mischen.....	7
2.3	Emulgieren.....	7
2.4	Mechanisches Emulgieren .....	8
2.4.1	Formerhaltende Spannungen .....	9
2.4.2	Tropfen deformierende und zerkleinernde Spannungen.....	10
2.4.3	Dimensionslose Beschreibung.....	11
2.4.4	Zerkleinerungswirksame Strömungsformen.....	14
2.4.5	Emulsionsstabilisierung .....	19
2.4.6	Emulgierv Verfahren .....	19
2.4.7	Energiedichtekonzept.....	27
2.5	Das Emulsionssystem Milch.....	28
2.6	Schmelzemulgieren.....	33
2.7	Pickering-Emulsionen.....	35
2.8	Strömungssimulation.....	38
2.8.1	Navier-Stokes-Gleichungen.....	39
2.8.2	Turbulenzmodelle.....	41
2.9	Grundlagen des Simultanen Emulgierens und Mischens.....	43
2.9.1	Betriebsweisen.....	45
2.9.2	Prozessintensivierung (PI).....	48
<b>3</b>	<b>Zielsetzung der Arbeit</b> .....	<b>50</b>
<b>4</b>	<b>Material und Methoden</b> .....	<b>52</b>
4.1	Materialien und Anlagen.....	52
4.1.1	Kontinuierliche und disperse Phasen.....	52
4.1.2	Emulgatoren und Partikel .....	53
4.1.3	Aufbau der Versuchsanlagen.....	54
4.1.4	Zerkleinerungseinheiten.....	58
4.1.5	Typen des SEM und deren Geometrien.....	61
4.2	Methoden .....	65
4.2.1	Batchweise Herstellung von Pickering-Emulsionen.....	65
4.2.2	Partikelgrößenmesstechnik.....	66
4.2.3	Weitere eingesetzte Messgeräte.....	69
4.2.4	Statistische Versuchsplanung.....	70
4.2.5	Durchführung der numerischen Strömungssimulationen.....	71

<b>5</b>	<b>Simultanes Emulgieren und Mischen .....</b>	<b>74</b>
5.1	Tropfenzerkleinerung in einfachen Lochblenden .....	74
5.1.1	Einfluss geometrischer Größen auf die Zerkleinerung in einfachen Lochblenden .....	74
5.1.2	Einfluss des Dispersphasenanteils .....	88
5.2	Vergleich der Betriebsweisen .....	90
5.2.1	Berechnung des spezifischen Energieeintrages für SEM.....	92
5.2.2	Vergleich der Betriebsweisen mit Hilfe der SEM- Energiedichte .....	92
5.2.3	Vergleich der Betriebsweisen mit Hilfe des Wirkungsgrades .....	94
5.3	Auslegung von SEM-Blenden .....	97
5.3.1	Einfluss des Abstands der Zumischung auf die Zerkleinerung in SEM-Blenden .....	98
5.3.2	Einfluss des Gegendrucks.....	101
5.3.3	Einfluss des Dispersphasenanteils in der fertigen Emulsion.....	103
5.3.4	Einfluss eines rotierenden Mischstroms auf das Homogenisiererergebnis .....	105
5.4	Wirtschaftliche Betrachtung des SEM.....	106
<b>6</b>	<b>Homogenisieren von Milch.....</b>	<b>108</b>
6.1	Einfluss der Geometrie der Zerkleinerungseinheit beim Vollstromhomogenisieren .....	108
6.1.1	Vergleich unterschiedlicher Blendengeometrien .....	108
6.1.2	Vergleich der Zerkleinerungseinheiten von Microfluidics® .....	109
6.1.3	Einfluss von Prozessparametern auf das Homogenisiererergebnis von Milch bei Flachventilen .....	113
6.1.4	Vergleich aller Zerkleinerungseinheiten.....	115
6.2	Simultanes Homogenisieren und Mischen von Milch .....	116
6.2.1	Auslegung von SEM-Blenden zum Homogenisieren von Milch.....	117
6.2.2	SEM-Flachventile .....	121
6.2.3	Einfluss der Temperatur beim Simultanen Homogenisieren und Mischen von Milch .....	127
6.2.4	Einfluss der Proteine beim Homogenisieren von Milch mit der SEM-Blende .....	131
6.3	Möglichkeiten der Prozessintensivierung im Milchverarbeitungsprozess	132
<b>7</b>	<b>Schmelzemulgieren.....</b>	<b>134</b>
7.1	Grundlegende Idee des Schmelzemulgierens mit der SEM-Technik.....	134
7.2	Einfluss der Prozessparameter auf die Partikelgröße .....	136

7.3	Betriebsweisen des Schmelzemulgierens .....	139
7.4	Der neuartige SEM-Schmelzemulgier-Prozess .....	141
<b>8</b>	<b>Pickering-Emulsionen .....</b>	<b>144</b>
8.1	Einfluss des pH-Wertes auf das Zeta-Potential der Nano-Partikel .....	144
8.2	Berechnung der benötigten Partikelkonzentration für stabile Pickering- Emulsionen.....	145
8.3	Kontinuierliche Herstellung von Pickering-Emulsionen .....	148
8.4	Einfluss der Betriebsweisen zur kontinuierlichen Herstellung von Pickering-Emulsionen .....	150
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>154</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>158</b>
	<b>Nomenklatur.....</b>	<b>168</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>172</b>
	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>177</b>
	<b>Veröffentlichungen.....</b>	<b>178</b>
<b>10</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>180</b>
10.1	Typische Abmessungen von einfachen Lochblenden zum Emulgieren.	180
10.2	Modelle zur Beschreibung der Tropfenzerkleinerung in turbulenter Strömung.....	180
10.3	Gleichungen des k-ε-Modells .....	181
10.4	Sauterdurchmesser der Ergebnisse aus Kapitel 5.1.1 .....	182
10.5	Simulation der Strömungsverhältnisse in einer Schlitzblende .....	183
10.6	Simulationen der Strömungsverhältnisse in der II-SEM-Blende .....	184
10.7	Simulationen der Strömungsverhältnisse in der I-SEM-Blende .....	189
10.8	Viskosität der untersuchten Modell-Emulsionen .....	192
10.9	Vergleich unterschiedlicher Zerkleinerungseinheiten im Gegendruckoptimum.....	193
10.10	Volumenströme der unterschiedlichen Microfluidizer-Kombinationen.	194
10.11	Einfluss des Fettanteils bei der Vollstromhomogenisierung von Milch mit dem Flachventil.....	196
10.12	Simulation der Strömungsverhältnisse des SEM-Flachventils.....	197

10.13 Einfluss des Mischstroms auf die Homogenisierung von Milch in der II-SEM-Blende.....	198
10.14 Energetischer Vergleich der unterschiedlichen Milchverarbeitungsprozesse.....	199
10.15 Zusätzliche Ergebnisse der Strömungssimulationen.....	203
10.16 Ausgleichskurven der statistischen Versuchsplanung.....	204
10.17 Zeta-Potential der Partikel der Pickering-Emulsionen gemessen mit dem Delsa Nano® .....	204
10.18 Zitat zum Themengebiet.....	205



# 1 EINLEITUNG

Bei vielen Produkten oder Zwischenprodukten der chemischen, kosmetischen oder pharmazeutischen Industrie, aber auch der Erdöl- und Lebensmittelindustrie, handelt es sich um Emulsionen. Typische Produktbeispiele sind Farben, Milch und Milchprodukte, Saucen, Cremes, Papieradditive, Medikamente und Bitumen. Um diese Vielfalt von Einsatzmöglichkeiten zu ermöglichen, ist die Herstellung der Emulsionen und damit das Einstellen der Eigenschaften wie Geschmack, Farbe und Konsistenz, aber auch die Sicherstellung der Lager- und Transportfähigkeit ein ganz entscheidender Verfahrensschritt.

Die Herstellung von Emulsionen begleitet die Menschheit schon seit Menschengedenken, beispielsweise bei der Produktion von Cremes, wobei häufig einfache Gerätschaften wie Löffel zum Einsatz kamen. Die Herstellung von Emulsionen mit technischen Anlagen wie Hochdruckhomogenisatoren wurde jedoch erst mit der Industrialisierung möglich. Heute sind Hochdruckhomogenisiersysteme in technischen Prozessen weit verbreitet. In der Lebensmittelindustrie werden sie insbesondere zum Homogenisieren von Milchprodukten bereits seit über 100 Jahren eingesetzt, wobei deutschlandweit heutzutage jährlich ca. 12 Mio. Tonnen Milch und Milchprodukte homogenisiert werden.

Bei der wissenschaftlichen Erforschung von Emulsionen wurde klar, dass die Produkteigenschaften der Emulsionen insbesondere von physikalischen Eigenschaften abhängen (Eigenschaftsfunktion), welche wiederum durch Prozessparameter in der Herstellung beeinflusst werden (Prozessfunktion). Die Kenntnis dieser beider Funktionen ist das Fundament eines stabilen, regelbaren Prozesses und somit der Entwicklung von jenen bedarfsgerechten Produkteigenschaften, die letztlich die Platzierung eines Produkts auf dem Markt bestimmen. Solche Eigenschaften gezielt einstellen zu können oder sogar gezielt Produkte mit neuen Eigenschaften herzustellen, steht heute stark in wissenschaftlichem Interesse.

Ziel dieser verfahrenstechnisch ausgerichteten Arbeit ist es daher, ein besseres Verständnis der Prozessfunktionen beim Hochdruckhomogenisieren zu gewinnen und somit eine bessere Grundlage zum gezielten Einstellen von Produkteigenschaften zu

ermöglichen. Hierbei werden sowohl geometrische Größen von den verwendeten Zerkleinerungseinheiten als auch Prozessgrößen, wie beispielsweise die Temperatur oder der Homogenisierdruck, und Stoffgrößen, wie beispielsweise die Viskosität, gezielt untersucht und die sich ergebenden Prozessfunktionen aufgezeigt, indem die dahinter liegenden Mechanismen geklärt werden.

Beim Hochdruckhomogenisieren handelt es sich um einen energieaufwändigen Prozess, da heute Volumenströme von bis zu 50.000 L/h bei einem typischen Homogenisierdruck von ca. 100 bar homogenisiert werden. Schon mit der Energiekrise in den 1960er Jahren wurden erste Ansätze entwickelt, den Energiebedarf solcher Prozesse zu reduzieren. Vor dem aktuellen Hintergrund der Diskussion zur Reduktion des Treibhausgasausstoßes nimmt das industrielle und wissenschaftliche Interesse an effizienten Prozessen weiter zu.

Das zweite Ziel dieser Arbeit besteht aus diesem Grund darin, mit einer neu entwickelten Technik aufzuzeigen, wie neue Prozesse beim Hochdruckhomogenisieren aussehen können und welche Energieersparnisse daraus resultieren. Diese Prozessauslegung basiert auf dem grundlegenden Verständnis von Tropfenzerkleinerung und -stabilisierung im Emulgierprozess und der Möglichkeit, diese durch prozesstechnische Parameter gezielt beeinflussen zu können.

## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1 Emulsionen

Emulsionen sind ein „heterogenes System von zwei oder mehr flüssigen Phasen, das aus einer kontinuierlichen flüssigen Phase und mindestens einer weiteren flüssigen Phase besteht, die in der ersten Phase in Form von kleinen Tröpfchen dispergiert ist“ [EN ISO 862, 1995]. Hierbei werden Öl-in-Wasser (O/W) - Emulsionen, deren äußere Phase hydrophil ist, und Wasser-in-Öl (W/O) - Emulsionen, deren äußere Phase lipophil ist, unterschieden. Bekannte Beispiele für O/W-Emulsionen sind Milch, spezielle Säfte und Farben bzw. für W/O-Emulsionen Butter, Rohöl unmittelbar nach der Förderung und viele Cremes.

Eine große Herausforderung bei der Herstellung und Lagerung von Emulsionen stellt das Gewährleisten der Stabilität dar. Die Stabilität der Emulsion kann durch physikalische, chemische und biologische Vorgänge limitiert werden. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Herstellung physikalisch stabiler Emulsionen. Sowohl die chemische Stabilität, limitiert z. B. durch Oxidationsreaktionen, als auch die biologische Stabilität, limitiert durch mikrobiologischen Verderb, werden in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt, da sie während des Emulgierprozesses nur eine untergeordnete Rolle spielen. Weiterhin wird in der vorliegenden Arbeit zwischen der kurz- und langzeitigen Stabilität unterschieden. Die kurzzeitige Stabilität umfasst den Zeitraum der Herstellung und liegt in einem Zeitbereich von wenigen Mikrosekunden bis Stunden. Langzeinstabilitäten sind dagegen insbesondere für die Zeit der Lagerung bis hin zum Verbrauch entscheidend [Schubert, 2005, S. 240].

#### Die physikalische Instabilität von Emulsionen

In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich thermodynamisch instabile Emulsionen betrachtet. Folgen von physikalischer Instabilität der Emulsionen können Koaleszenz, Brechen, Aufrahmen, Aggregation, Phaseninvasion und die Ostwald-Reifung sein, welche im Folgenden näher erklärt werden.

Die Berührungsfläche der Emulsionsphasen wird als Grenzfläche bezeichnet. Oberflächen stellen hierbei einen Sonderfall der Grenzfläche dar, die an einen stoffleeren Raum, näherungsweise an den eigenen Dampf, grenzt [Schubert, 1982, S. 19ff]. Aufgrund der Grenzflächenspannung zwischen den Phasen ist in der Grenzfläche die Grenzflächenenergie gespeichert. Die Grenzflächenenergie einer Emulsion berechnet sich somit als die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen multipliziert mit der Größe der Grenzflächen. Da jedes System ein energetisches Minimum anstrebt (zweiter Hauptsatz der Thermodynamik), sind Emulsionen bestrebt, ihre Grenzflächenenergie zu minimieren. Bei konstantem Stoffsystem und konstanten äußeren Bedingungen bleibt somit nur die Minimierung der Grenzfläche, welche zunächst durch Ausbildung kugelförmiger Tropfen und weiterhin durch Vergrößerung der Tropfen geschieht. Wenn die Tropfen zusammenfließen, wird diese physikalische Instabilität von Emulsionen als Koaleszenz bezeichnet.

Um der Koaleszenz entgegen zu wirken, werden häufig Emulgatoren eingesetzt. Diese senken die Grenzflächenspannung, wodurch die Grenzflächenenergie und somit das Bestreben zu koaleszieren sinkt. Emulgatoren sind amphiphile Moleküle, die sowohl einen hydrophoben als auch hydrophilen Bestandteil haben und sich somit bevorzugt an der Grenzfläche anordnen. Das Senken der Grenzflächenspannung durch Emulgatoren kann jedoch ein Koaleszieren der Tropfen nicht verhindern. Verringert werden kann nur das Koaleszieren von Tropfen durch viskoelastische Grenzfilme, sterische Hinderungen und elektrostatische Effekte der Emulgatoren [Schubert, 2005]. Zusätzlich können Emulgatoren durch hydrodynamische Effekte wie den Gibbs-Maragoni-Effekt Tropfen stabilisieren [Danner, 2001; Schubert, 2005].

Derzeit werden in der chemischen, kosmetischen und pharmazeutischen sowie in der Lebensmittelindustrie häufig niedermolekulare Emulgatoren oder hochmolekulare (Bio-)Polymere eingesetzt [Horne, 1996; Schuchmann et al., 2005]. Dort, wo Menschen in den direkten Kontakt mit Emulsionen kommen, wie dies bei der Nahrungsaufnahme oder dem direkten Hautkontakt (Cremes) der Fall ist, wird häufig auf Milchproteine zurückgegriffen. In Seifen, aber auch in Zahncremes, wird heute häufig Natriumdodecylsulfat (SDS) eingesetzt [Thieme Chemistry, 2009].

Die kurzzeitige Stabilität von Emulsionen kann durch Erhöhen der Viskosität der kontinuierlichen Phase verlängert werden. Dies ist damit zu erklären, dass die Zwickelflüssigkeit mit steigender Viskosität langsamer ausfließt, wodurch sich die Dauer bis zum Kontakt der Grenzflächen verlängert und somit die Koaleszenzwahrscheinlichkeit und folglich die Koaleszenzrate sinkt und somit die Emulsion länger stabilisiert ist. Substanzen, welche die Viskosität der kontinuierlichen Phase erhöhen, werden daher auch Stabilisatoren genannt [Danner, 2001].

Wenn die Stabilisierung nicht gelingt und alle Tropfen wieder koaleszieren, kommt es zu einer vollständigen Phasentrennung, was als Brechen der Emulsion bezeichnet wird.

Stabilisatoren können weiterhin das Aufrahmen oder Sedimentieren verlangsamen. Der Begriff Aufrahmen kommt aus dem Bereich der Milchverarbeitung. Bei diesem Vorgang werden die Tropfen durch eine Dichtedifferenz im Schwerfeld beschleunigt. In der Milch steigen die weniger dichten Fetttropfen an die Oberfläche und bilden hier eine fettreiche Phase, die Rahm genannt wird, was den Ursprung des Begriffs Aufrahmen begründet. Wenn durch Stabilisatoren die Viskosität der kontinuierlichen Phase ansteigt, werden die Reibungskräfte im Fluid erhöht (Stokessche Gleichung). Dies verlangsamt zwar das Aufrahmen, kann es aber nicht vollständig verhindern. Allerdings wird das Aufrahmen meist so stark verlangsamt, dass es bis zum Verbrauch der Emulsionen keine Rolle mehr spielt. Um ein Aufrahmen der Tropfen generell zu verhindern, muss eine Fließgrenze der kontinuierlichen Phase erzeugt werden, die immer größer ist als die beschleunigenden Spannungen, wie die aus der Erdanziehung entstehenden Spannungen. Eine Alternative zu den Stabilisatoren ist die Reduktion der Tropfengröße, womit sich das Verhältnis von Reibungskräften ( $\propto d^2$ ) zu Auftriebskräften ( $\propto d^3$ ) erhöht.

Eine Vorstufe der Koaleszenz kann die Aggregation bzw. Agglomeration sein, bei der sich zwei oder mehr Tropfen aneinander lagern. Entscheidender Unterschied zur Koaleszenz ist hierbei, dass die Phasengrenzfläche zwischen den Tropfen erhalten bleibt und es somit häufig nur geringer Energie bedarf, die Tropfen wieder zu vereinzeln. Ebenso kann die Aggregation das Aufrahmen verstärken, da die Aggregate sich wie große Tropfen verhalten und somit deutlich schneller aufrahmen.

Als fünfte Instabilität ist die Phaseninversion zu nennen. Bei der Phaseninversion wird die kontinuierliche Phase zur dispersen Phase und umgekehrt. Dies kann auftreten, wenn zu viel disperse Phase, zu wenig Emulgator oder ein falscher Emulgator verwendet wird. Die Phaseninversion kann technisch genutzt werden, z. B. im Butterungsprozess, bei dem aus Milch durch Phaseninversion Butter hergestellt wird. In der chemischen Industrie wird das Phaseninversionstemperatur (PIT) – Verfahren zur Herstellung sehr feiner Emulsionen ohne mechanischen Energieeintrag genutzt [Salager, 2006].

Die letzte Instabilität dieser Aufzählung stellt die Ostwald-Reifung dar, bei der die großen Tropfen zu Lasten der kleineren Tropfen wachsen. Die treibende Kraft hierbei ist der Kapillardruck, der bei stark gekrümmten Grenzflächen (kleine Tropfen) deutlich höher ist als bei weniger stark gekrümmten. Damit findet eine Diffusion der dispersen Phase entlang des Druckgefälles von den kleinen zu den großen Tropfen statt. Hieraus ergibt sich die Grundvoraussetzung für die Ostwald-Reifung: Es muss eine gewisse Löslichkeit der dispersen Phase in der kontinuierlichen Phase existieren. Der Ostwald-Reifung kann durch Anpassen des osmotischen Drucks entgegengewirkt werden, indem beispielsweise ein Salz, das nicht diffundieren kann, in die disperse Phase gegeben wird. In der Kurzzeitstabilisierung spielt der Effekt der Ostwald-Reifung eine untergeordnete Rolle, da die Löslichkeit der dispersen Phase in der kontinuierlichen Phase im Allgemeinen so gering ist, dass die Diffusion im untersuchten Zeitraum keine Rolle spielt.

Die Koaleszenz, Aggregation, Phaseninversion und das Brechen können sowohl kurzfristig als auch langfristig eine Rolle spielen. Die Ostwald-Reifung und das Aufrahmen haben hingegen meist nur einen langfristigen Einfluss auf die Stabilität der Emulsion. In dieser Arbeit wird ausschließlich die Kurzzeitstabilität dargestellt, da nur Untersuchungen zur Herstellung der Emulsion und nicht zu deren Stabilität bis zum Verbrauch durchgeführt wurden. Aus diesem Grund werden die Ostwald-Reifung und das Aufrahmen vernachlässigt.

## 2.2 Mischen

Das Mischen ist eine der Grundoperationen der Verfahrenstechnik. Ziel des Mischens ist es, unterschiedlich zusammengesetzte Ausgangsstoffe in einem Prozessraum einzubringen und eine möglichst gleichmäßige Verteilung der kleinstmöglichen Mischungsbestandteile über das Mischungsvolumen hinweg zu erreichen. Hierbei wird das Mischen durch Diffusion (Feinvermischen), das auf sehr kleinen Skalen stattfindet, und das Mischen durch Konvektion (Konvektionsmischen), das auf großen Skalen erfolgt, unterschieden [Schubert, 1990, S. 253]. Das Konvektionsmischen ist oftmals der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang, weshalb es vorteilhaft ist, das Mischen bei hoher Turbulenz durchzuführen.

Unter idealer Vermischung versteht man, dass die zu mischenden Phasen sofort und vollkommen vermischt sind. Da dies in der Realität nicht vorkommt, wird entweder die Zeit, bis zu der die vollkommene Vermischung erreicht ist, oder die Verteilung (Mischgüte) zu einem bestimmten Zeitpunkt zur Charakterisierung der Mischung genutzt.

## 2.3 Emulgieren

Das Emulgieren ist die verfahrenstechnische Grundoperation zum Herstellen von Emulsionen [EN ISO 862, 1995]. Hierbei kann zwischen den mechanischen und physikalisch-chemischen Verfahren differenziert werden. Typische Beispiele für physikalisch-chemische Verfahren sind das Herstellen von Emulsionen mittels Phasen-Inversionstemperatur (PIT-Methode) oder das Verschieben eines Löslichkeitsprodukts, wie es vom Zugeben von Wasser zu Anisschnaps bekannt ist (Louche-Effekt). Bei diesen Verfahren ist keine mechanische Energie notwendig, um die Tropfen zu erzeugen. Wenn jedoch die physikalisch-chemischen Verfahren versagen, da z. B. das Stoffsystem ungeeignet ist, können die Phasen über einen mechanischen Energieeintrag emulgiert werden.

In dieser Arbeit wird beim Emulgieren zwischen dem primären und dem sekundären Tropfenaufbruch unterschieden, wie es beim Versprühen von Medien üblich ist [Le-

febvre, 1989, S. 37]. Beim Versprühen von Medien tritt aus der Düse ein Strahl der dispersen Phase aus. Dieser Strahl zerfällt in der Regel in Tropfen, was allgemein „primärer Tropfenaufbruch“ genannt wird. Im Hinblick auf das Emulgieren wird in der vorliegenden Arbeit vom primären Tropfenaufbruch gesprochen, sobald aus einer kontinuierlichen Phase heraus Tropfen erzeugt werden. Diese erzeugten Tropfen können anschließend noch weiter zerkleinert werden, was als „sekundärer Tropfenaufbruch“ bezeichnet wird. Übertragen auf das Emulgieren ist das Aufbrechen von Tropfen somit ein sekundärer Tropfenaufbruch. In der vorliegenden Arbeit werden die Begriffe sekundärer Tropfenaufbruch und Homogenisieren als Synonyme verwendet.

Der Begriff des Homogenisierens ist historisch gewachsen und kommt aus der Milchtechnologie. Homogenisieren stammt vom Wort homogen und bedeutet, dass Maßnahmen durchgeführt werden, die der Probe eine gleichmäßigere Struktur geben. Bei der Milch werden die Tropfen beim Homogenisieren so fein zerteilt, dass sie mit einem einfachen Lichtmikroskop nicht mehr zu sehen sind ( $< 1 \mu\text{m}$ ). Unter diesen Bedingungen wurde früher Milch als homogen bezeichnet [Kessler, 2002a]. Bei der Hochdruckhomogenisation von Milch mit einem Druck von bis zu 10.000 bar kann heute im sichtbaren Licht transparente Milch und somit fürs menschliche Auge vollkommen homogene Milch erzeugt werden [Roach et al., 2008]. Das Homogenisieren ist somit gerade in der Lebensmittelverfahrenstechnik, wo Emulsionen schon häufig vorliegen und nur Produkteigenschaften verändert werden sollen, ein gängiges Verfahren.

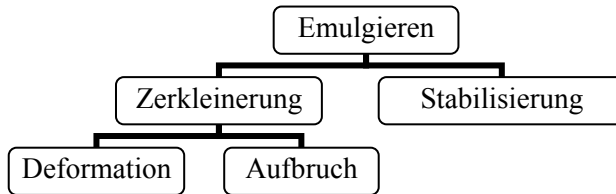
## 2.4 Mechanisches Emulgieren

Beim Zerkleinern von Substanzen werden im Allgemeinen vier Zerkleinerungsmechanismen unterschieden: zwischen zwei Wänden, an einer Wand, Partikel untereinander und Partikel in einem umgebenden Medium [Rumpf, 1975; Stang, 1998]. Beim Emulgieren kommt nur der letztgenannte Zerkleinerungsmechanismus, also das Zerkleinern durch das umgebende Medium, in Betracht. Das liegt darin begründet, dass die Stokes-Zahl (Verhältnis von Widerstandskraft zu Reibung) in Emulsionen aufgrund der geringen Dichtedifferenz zwischen Tropfen und umgebender Phase



sowie der Tropfengröße in der Regel deutlich unter eins liegt, womit die Tropfen dem Fluid folgen und die laminare Grenzschicht z. B. an der Wand nur diffusiv passieren.

Der Vorgang des Emulgierens kann in die beiden Teilschritte Zerkleinerung und Stabilisierung unterteilt werden [Armbruster, 1990]. Die Zerkleinerung besteht wiederum aus den zwei Teilschritten der Tropfendeformation und des Aufbruchs.



Bei beiden Teilschritten kann weiter differenziert werden zwischen den Bedingungen, unter welchen es zu einer Deformationen oder einem Aufbruch kommt und wie die Deformation bzw. der Aufbruch abläuft. Alle diese Vorgänge unterliegen unterschiedlichen Kinetiken.

Der Frage nach der Deformation von Tropfen unter definierten Bedingungen ging schon in den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts Taylor [1932; 1934] nach. Generell gilt, dass die am Tropfen angreifenden äußeren (deformierenden) Spannungen größer sein müssen als die formerhaltenden Spannungen, um eine Deformation zu erreichen. Weiterhin müssen die deformierenden Spannungen ausreichend lang andauern. Zwei Jahrzehnte später erarbeitete Hinze [1955] bei den angreifenden bzw. formerhaltenden Spannungen und den unterschiedlichen Strömungsformen eine Differenzierung. Sie liegt den folgenden Ausführungen zugrunde.

### 2.4.1 Formerhaltende Spannungen

Bei den formerhaltenden Spannungen wird zwischen den Spannungen, die an der Grenzfläche wirken und denen, die im Tropfen bzw. in der kontinuierlichen Phase wirken, unterschieden. Formerhaltende Spannungen ergeben sich aus der Grenzflächenspannung zwischen disperser und kontinuierlicher Phase und der Rheologie der Grenzfläche. Bei niedermolekularen Emulgatoren wie z. B. SDS können die rheologischen Effekte vernachlässigt werden [Erni et al., 2005], so dass die formerhaltende Spannung proportional zur Grenzflächenspannung  $\gamma$  ist, welche wiederum in

Abhängigkeit des Kapillardrucks  $p_k$  beschrieben werden kann. Der Kapillardruck für Tropfen ergibt sich nach der Young–Laplace-Gleichung zu<sup>1</sup>:

$$p_k = \gamma \cdot \frac{2}{r} \quad (1)$$

Im Tropfeninneren und in der kontinuierlichen Phase wirken hauptsächlich viskose Kräfte. Hierbei kann zwischen der Fließgrenze, die am Anfang der Deformation entgegen steht, und der dynamischen Viskosität, die im weiteren Verlauf der Deformation entgegen steht, differenziert werden. Die viskosen Spannungen der dispersen Phase können nach Walstra [1983] wie folgt abgeschätzt werden:

$$\sigma_\eta = \frac{\eta_d \cdot \left( \frac{\sigma}{\rho_d} \right)^{1/2}}{r} \quad (2)$$

Die Fließgrenze und die Grenzflächenspannung wirken somit generell einer Deformation des Tropfens entgegen. Bei einer geringeren tropfendeformierenden Spannung als der Fließgrenze kommt es zu einer näherungsweise elastischen Verformung des Tropfens (Hook'sches Gesetz). Wie die Deformation abläuft, hängt auf Seiten der formhaltenden Spannungen hauptsächlich von den Fließeigenschaften der dispersen Phase, aber auch von den Fließeigenschaften der kontinuierlichen Phase ab.

### 2.4.2 Tropfen deformierende und zerkleinernde Spannungen

Beim mechanischen Emulgieren wird Energie in die kontinuierliche Phase eingetragen, was zum Zerkleinern der dispersen Phase führen kann. Entscheidend für das mechanische Emulgieren ist, welche Art von Strömung in den Maschinen erzeugt wird. Die Geometrie, die Eigenschaften der Substanzen und die Betriebsweise der Apparate bestimmen die Strömungsform. Abhängig von der Strömungsform werden unterschiedliche Tropfen deformierende Spannungen erzeugt.

---

<sup>1</sup> Die Formelzeichen sowie wichtige ergänzende Gleichungen sind am Ende der Arbeit in der Nomenklatur zusammengestellt.

Bei den deformierenden Spannungen gibt es mikroskopisch, d. h. in der Skalengröße der Moleküle gesehen, nur Dehn- und Scherspannungen, die wirken können. Diese können jedoch makroskopisch, d. h. in einem Volumen in unterschiedlichen Strömungen auftreten.

Mikroskopisch kann die örtlich auf ein Fluidelement wirkende Spannung durch den dreidimensionalen Geschwindigkeitsgradienten  $G$  beschrieben werden. Die Schubspannung  $\tau$ , die sich aus dem einzelnen Geschwindigkeitsgradienten ergibt, wird für newtonsche Flüssigkeiten nach der folgenden Formel berechnet, wobei die Viskosität der kontinuierlichen Phase als Proportionalitätsfaktor dient.

$$\tau = \eta_c \cdot G \quad ( 3 )$$

Der Spannungstensor kann in seine Hauptdiagonale und die restlichen Einträge unterteilt werden. Auf der Hauptdiagonalen stehen die Geschwindigkeitsgradienten in Ableitungsrichtung  $\frac{dv_i}{di}$ , welche als Dehnung bezeichnet werden. Die restlichen

Einträge sind Geschwindigkeitsgradienten in orthogonaler Ableitungsrichtung  $\frac{dv_i}{dj}$ , welche als Scherung bezeichnet werden. Mit Hilfe der Viskosität kann aus dem Spannungstensor ein Verzerrungstensor errechnet werden [Oertel et al., 2008].

Der Spannungstensor gibt somit an, welche deformierenden oder verkleinernden Spannungen wirken. Wenn der Spannungstensor örtlich und zeitlich aufgelöst bekannt ist, können die auf einen Tropfen wirkenden Spannungen für eine Anlage zum Emulgieren wiedergegeben werden.

### 2.4.3 Dimensionslose Beschreibung

Um eine Aussage darüber treffen zu können, ob es zum Tropfenaufbruch kommt, werden die deformierenden Kräfte mit den erhaltenden Kräften ins Verhältnis zueinander gesetzt. Als charakteristische dimensionslose Größe hat sich hierfür die Weber-Zahl  $We$  etabliert [Walstra, 1983; Becher, 1988]. Die Weber-Zahl ist der Quotient der angreifenden bzw. deformierenden Spannungen zu den kapillaren Spannungen,

wobei die angreifenden Spannungen  $\sigma$  und der Tropfendurchmesser  $d$  ins Verhältnis zur Grenzflächenspannung  $\gamma$  gesetzt werden.

$$\text{We} = \frac{\text{defomierende Spannungen}}{\text{formerhaltende Spannungen}} \quad (4)$$

$$\text{We} = \frac{\sigma \cdot d}{\gamma} \quad (5)$$

Ab einer kritischen Tropfengröße  $d_{krit}$  kann der Tropfen nicht mehr aufgebrochen werden. Für diesen Fall lässt sich aus der oberen Gleichung die kritische Weber-Zahl  $\text{We}_{krit}$  ableiten. Sobald die Weber-Zahl die kritische Weber-Zahl überschreitet, kann es zu einem Tropfenaufbruch kommen.

Mit der Weber- und Reynolds-Zahl  $\text{Re}$  (Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften) können weitere dimensionslose Größen definiert werden, welche zur Beschreibung der Tropfendeformation bzw. des Aufbruchs geeignet sind. Die Kapillar-Zahl  $\text{Ca}$  setzt die We-Zahl zur Re-Zahl und somit die viskosen Spannungen zur Grenzflächenspannung ins Verhältnis.

$$\text{Ca} = \frac{\text{We}}{\text{Re}} = \frac{\eta \cdot v}{\gamma} \quad (6)$$

Insbesondere beim Zerstäuben von Flüssigkeiten hat sich die Ohnesorge-Zahl  $\text{Oh}$  etabliert. Mit der Ohnesorge-Zahl wird der dämpfende Viskositätseffekt der Flüssigkeit im Tropfen berücksichtigt.

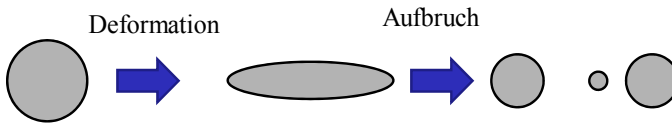
$$\text{Oh} = \frac{\sqrt{\text{We}}}{\text{Re}} = \frac{\eta}{\sqrt{\rho \cdot \gamma \cdot d}} \quad (7)$$

Mit diesen dimensionslosen Kennzahlen können sowohl die Deformation als auch der Aufbruch des Tropfens beschrieben werden. Allerdings müssen weiterhin die angreifenden Spannungen ausreichend lang wirken, um einen Tropfen aufzubrechen. Zur Berechnung der Zeit, die der Tropfen mindestens belastet werden muss, um ihn aufzubrechen, hat Walstra die unten stehende Formel angeführt [Walstra, 1993]. Ent-

scheidende Variablen sind hierbei die Viskosität der dispersen Phase  $\eta_d$  sowie die deformierende Spannung  $\sigma$ .

$$t_{\text{det,krit}} = \frac{\eta_d}{\sigma - p_k} \quad (8)$$

Mit diesen dimensionslosen Größen und der Kenntnis der Spannungsverhältnisse kann generell der Zustand, ab dem es zum Zerkleinern der Tropfen kommt, beschrieben werden. Hierbei werden jedoch die dahinter liegenden Kinetiken der Deformation nicht berücksichtigt.



Die Bedingungen, unter denen ein Tropfen bei unterschiedlichen Re-Zahlen deformiert wird, werden in der Literatur ausführlich dargestellt. Darüber hinaus werden die Kinetiken der Deformation für einzelne Strömungsformen angegeben [Stone et al., 1986; Kaufmann, 2002; Müller-Fischer et al., 2009]. Ebenso werden dort unterschiedliche Aufbruchmechanismen für den Aufbruch eines Tropfens charakterisiert und sowohl hinsichtlich der Art und Weise des Aufbruchs, als auch bezüglich der Kinetik beschrieben [Stone et al., 1986; Kaufmann, 2002]. Allerdings wurden die zugrunde liegenden Untersuchungen an Modellsystemen bei langen Verweilzeiten in den jeweiligen Strömungen durchgeführt, die nur bedingt auf reale Systeme übertragbar sind. Auch über die Interaktionen von Dehnung und Scherung als auch von Deformation und Aufbruch ist wenig bekannt.

Eine weitere generelle Schwierigkeit ist, dass sowohl der Spannungstensor in den Geräten, als auch das viskose Verhalten der Fluide mikroskopisch und mit der zeitlichen Auflösung nicht bekannt sind. Zwar können heute im Einzelfall mit hohem Rechenaufwand die Spannungstensoren örtlich und zeitlich mit Simulationen detailliert ermittelt werden, jedoch sind diese Simulation aufgrund der Komplexität des Prozesses stark mit Annahmen behaftet. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit auf eine makroskopische Beschreibung der Zerkleinerung zurückgegriffen.

### 2.4.4 Zerkleinerungswirksame Strömungsformen

Bei den Strömungen werden allgemein laminare, turbulente und kavitierende Strömungen unterschieden [vgl. Schubert, 2005]. Diese sowie ihre Auswirkungen auf die Zerkleinerung werden im Nachfolgenden kurz erläutert.

#### Laminare Strömung

Laminare Strömungen sind Strömungen, in denen sich die einzelnen Fluidschichten parallel zueinander bewegen. Aus diesem Grund handelt es sich häufig um eine stationäre Strömung, in welcher der Stoff- und Wärmetransport senkrecht zur Strömungsrichtung ausschließlich diffusiv erfolgt. Laminare Strömungen treten häufig bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten auf, wobei als Extrembeispiel in diesem Zusammenhang die Schleichströmung genannt sei, bei der es zu keiner Ablösung der Strömung kommt. Allerdings gibt es laminare Strömungen, wie die laminare Karmansche Wirbelstraße, die nicht statisch zu beschreiben sind und somit turbulent erscheinen, jedoch nur große Wirbel ausbilden, die in sich wiederum laminar sind [Oertel et al., 2008].

In der Literatur werden empirische Ansätze beschrieben [Cogswell, 1972], um den Spannungstensor von laminaren einphasigen Dehn- oder Scherströmungen zu erhalten. Ebenfalls kann heute mit einfachen numerischen Strömungssimulationen der Spannungstensor mit hoher örtlicher und zeitlicher Auflösung bestimmt werden. Damit ist der Spannungstensor und somit die deformierende Spannung bei laminaren Strömungen unter Vernachlässigung der Interaktionen zwischen disperser und kontinuierlicher Phase gut bestimmbar. Dennoch können auf diesem Wege mit den deformierenden Spannungen aus den oben genannten Gründen keine exakten Tropfengrößen oder Tropfengrößenverteilungen errechnet werden. Aus diesem Grund werden auch heute noch makroskopische Ansätze gewählt, um die Tropfengröße zu berechnen.

Bei den makroskopischen Betrachtungen fällt auf, dass die kritische Weber-Zahl in laminaren Dehn- und Scherströmungen und Mischströmungen vom Viskositätsverhältnis  $\lambda$  zwischen disperser und kontinuierlicher Phase für einzelne Tropfen abhängig ist [Rumscheidt et al., 1961; Grace, 1982]. Bei reiner Dehnung ist die kritische

WeberZahl nahezu unabhängig vom Viskositätsverhältnis  $\lambda$  und geht für Werte ( $\lambda > 10$ ) gegen die kritische Webe-Zahl 0,1. In reinen Scherströmungen können Tropfen jedoch nur bis zu einem maximalen Viskositätsverhältnis von circa 3,6 aufgebrochen werden. Anschließend werden die angreifenden Spannungen durch Rotation des Tropfens abgebaut [Bentley et al., 1986a]. Armbruster [1990] konnte zeigen, dass dies nicht nur für einzelne Tropfen gilt, sondern auch auf Emulsionen übertragen werden kann. Dazu wird die Viskosität der dispersen Phase ins Verhältnis zur Emulsionsviskosität gesetzt. Mit der Kenntnis der kritischen Weber-Zahl kann bei bekanntem Spannungstensor und bekannter Viskosität die Tropfengrößenverteilung berechnet werden.

### Turbulente Strömung

Der Begriff der Turbulenz wurde zum ersten Mal von Hagen [1839] qualitativ sowie von Reynolds [1883] quantitativ beschrieben (siehe Abbildung 2.1). Makroskopisch kann Turbulenz als ein sichtbarer Austausch und als instationäre, wirbelartige Zufallsbewegungen beschrieben werden [Zierep, 1997]. Turbulenz ist somit un stetig, scheinbar regellos, zufällig und chaotisch, und eine Vorhersage der Bewegung eines Fluidelements oder Wirbels ist nicht möglich. Eine turbulente Strömung ist somit in zeitlicher und örtlicher Auflösung regellos [Pope, 2008; Lesieur, 2008], womit sich das Paradoxon ergibt, für etwas, das zunächst als regellos erklärt wird, Regeln definieren zu wollen.

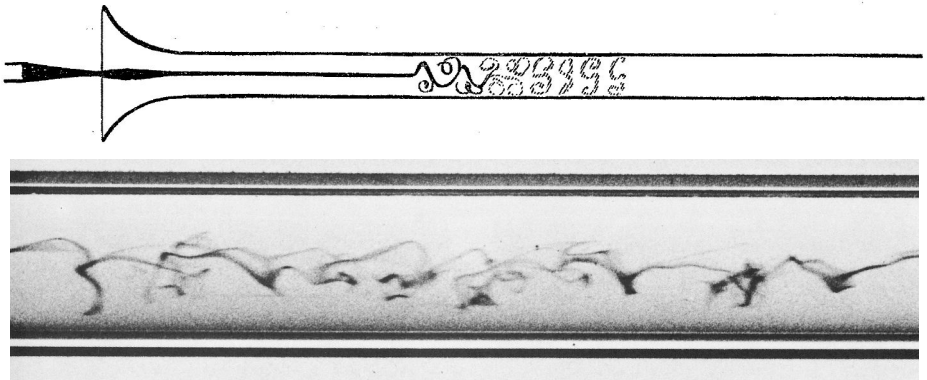


Abbildung 2.1: Turbulente Strömung in einem Rohr, oben dargestellt von Reynolds [1883], unten Aufnahme aus Van Dyke [2005].

Eine Strömung, die von einer laminaren in eine turbulente Strömung umschlägt oder umgekehrt, durchläuft einen transienten Bereich. Da dieser Bereich jedoch nicht klar zur laminaren bzw. zur turbulenten Strömung abgegrenzt werden kann, wird in dieser Arbeit der Einfachheit halber nur von laminaren oder turbulenten Strömungen gesprochen.

Das wohl bekannteste Modell zur makroskopischen Beschreibung von Turbulenz kommt von Kolmogorov aus dem Jahre 1958. In diesem Modell wird von einer isotropen und homogen verteilten Turbulenz ausgegangen und der Verlauf der Turbulenz als eine Wirbelkaskade beschrieben: Bei der Entstehung von Turbulenz bilden sich große Wirbel, die sehr viel Energie gespeichert haben. Diese großen Wirbel zerfallen in kleinere Wirbel, wodurch sich die Energie auf die kleineren Wirbel verteilt und somit der einzelne Wirbel deutlich weniger Energie enthält. Dieser Zerfall ist jedoch nach unten durch die Kolmogorov-Länge  $\lambda_0$  limitiert, ab welcher die Wirbelenergie durch Reibung in Wärme dissipiert.

Als Tropfenaufbruchmechanismen in turbulenten Strömungen werden in der Literatur zwei Fälle unterschieden. Zum einen gibt es den Fall, dass der Wirbel, in dem sich der Tropfen befindet, deutlich größer ist als der Tropfen selbst, was als turbulent viskoser Mechanismus bezeichnet wird. In diesem Fall wird der Tropfen wie im laminaren Fall



geschert. Falls der Tropfen in der gleichen Größenordnung wie die Wirbel liegt (zweiter Fall), entstehen durch die Trägheitskräfte an der Grenzfläche Druckdifferenzen, die zu bauchigen Tropfendehformationen führen, welche wiederum zu einem Aufbruch der Tropfen beitragen können [Kolmogorov, 1949; Hinze, 1955; Schubert, 2005].

Aufbauend auf dem Modell von Kolmogorov wurden in den folgenden Jahrzehnten unterschiedliche Modelle entwickelt, um die Tropfenzerkleinerung in Turbulenz am einzelnen Tropfen [Rodriguez-Rodriguez et al., 2006; Gordillo et al., 2006] und im Kollektiv zu beschreiben [Hinze, 1955; Davies, 1985; Vankova et al., 2007] (siehe Anhang 10.2). Die Modelle unterscheiden sich hauptsächlich in den Geräten und Stoffsystemen, für die sie entworfen wurden, und damit verbunden in den Annahmen über die turbulente Strömung. Die Variation des Aufbruchmechanismus wurde erreicht durch das gezielte Einstellen von unterschiedlichen Reynolds-Zahlen, Viskositäten der Phasen, Dichten der Phasen, Grenzflächenspannungen und Dispersionsphasenanteilen.

Die Notwendigkeit von unterschiedlichen Modellen liegt hauptsächlich darin begründet, dass die Turbulenz nicht isotrop und homogen verteilt in Apparaten auftritt. In diesen Modellen wird anstelle der Spannungstensorberechnung häufig die dissipierte Energie mit empirischen Gleichungen bestimmt (siehe Anhang 10.2). Mit dieser und weiteren physikalischen Größen wird eine teils modellgestützte, teils empirische Gleichung aufgestellt, mit der die Tropfengröße vorhergesagt wird. Da mit dem Kolmogorov-Modell aber nur vorhergesagt werden kann, welcher Tropfen nicht mehr aufgebrochen wird, nicht aber wie klein die Tropfen beim Aufbruch werden, kann mit diesem Modell nur eine obere Partikelgröße berechnet werden.

### Kavitierende Strömung

Das Entstehen und Kollabieren von Blasen in Flüssigkeiten wird als Kavitation bezeichnet. Generell werden die drei Kavitationsarten Dampfkavitation (harte Kavitation), Gaskavitation (weiche Kavitation) und Pseudokavitation unterschieden [Riedel, 1973]. Bei der harten Kavitation entstehen die Blasen durch Absinken des statischen Drucks unter den Dampfdruck, wodurch das Fluid teilweise verdampft und sich Dampfblasen bilden. Bei der weichen Kavitation wird durch Absinken des statischen

Drucks die Löslichkeit von Gasen gesenkt, so dass diese Blasen bilden. Wenn in einer Flüssigkeit bereits Blasen vorliegen, führt das Absinken des Drucks zum Wachstum dieser Blasen, was als Pseudokavitation bezeichnet wird. Sobald der Druck wieder über den Dampfdruck steigt, kommt es zu einem schlagartigen Kondensieren der Flüssigkeit und somit im Extremfall zum Kollabieren der Blasen, was zu hohen Druckschwankungen führt [Treiber, 1979].

Kavitierende Strömungen, d. h. Strömungen, in denen Kavitation auftritt, sind in technischen Anwendungen häufig eine große Herausforderung, da Kavitation zu starken Schäden an den Anlagen, insbesondere an den Ventilen, führen kann. Andererseits können die hohen lokalen Druckgradienten gezielt zum Emulgieren oder Vermischen genutzt werden. Das Auftreten von Kavitation kann heute mit numerischen Strömungssimulationen gut vorhergesagt werden [Baldyga et al., 2008; Wang et al., 2009]. Welche Spannungen aus der Kavitation resultieren und welcher Mechanismus somit zum Tropfenauflösung führt, ist bis heute nicht endgültig geklärt. In der Literatur existieren unterschiedliche Erklärungsansätze [Freudig, 2004] wie Mikroturbulenzen bzw. -jets [Bechtel, 1999], kritische Eigenschwingungen [Kurzahls, 1977] und Tropfenablösungen vom großen Tropfen [Behrend, 2002]. Weiterhin ist auch der Einfluss von Zweiphasengemischen wie Emulsionen auf die Kavitation noch nicht endgültig geklärt.

Dass die Kavitation beim Emulgieren eine Rolle spielt, ist allerdings nachgewiesen [Riedel, 1973; Kurzahls, 1977; Karbstein, 1994; Behrend, 2002]. Riedel [1973] konnte weiterhin zeigen, dass ein Anheben des Drucks, bei dem die Kavitation stattfindet (häufig mit Gegendruck bezeichnet), sich bis zu einem gewissen Grenzwert positiv auf das Emulgierergebnis auswirkt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass es beim Kollabieren zu einem schnelleren und höheren Druckanstieg kommt, wodurch sich die Intensität der Kavitation erhöht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es für laminare und turbulente Strömungsformen durchaus aussagekräftige makroskopische Modelle gibt, mit denen die zu erreichende Tropfengrößenverteilung berechnet werden kann. Allerdings ist wenig über das Zusammenwirken der Strömungsformen bekannt und beschrieben. Dies führt gerade in technischen Anwendungen häufig zu Problemen, da in der Praxis unter-

schiedliche Strömungsformen parallel oder seriell auftreten. Weiterhin sind die Zusammenhänge mit den Zeitdimensionen häufig nur grob beschrieben, was zum Abschätzen des zeitlichen Verhaltens nicht ausreicht.

### **2.4.5 Emulsionsstabilisierung**

Beim Erzeugen von Tropfen entstehen neue Grenzflächen, welche stabilisiert werden müssen, um die neu erzeugten Tropfen zu erhalten. Falls diese Stabilisierung nicht gelingt, kann generell durch Veränderungen des Prozesses oder der Stoffzusammensetzung die Stabilisierung der Tropfen verbessert werden. So kann die Kollisionswahrscheinlichkeit durch eine gezielte Wahl von Strömungen aber auch durch eine Viskositätserhöhung der kontinuierlichen Phase niedrig gehalten werden. Weiterhin kann die Stabilisierung sowie die Wahl eines Emulgators, der eine schnellere Belegungskinetik im Stoffsystem aufweist oder stärker sterisch oder elektrostatisch den Tropfen abschirmt, verbessert werden. Die Reduktion des Anteils an disperser Phase reduziert die Kollisionswahrscheinlichkeit, so dass bei einem Dispersphasenanteil von unter einem Prozent die Koaleszenz vernachlässigt werden kann [Danner, 2001].

### **2.4.6 Emulgiervfahren**

Nachdem beschrieben wurde, welche aus Strömungen resultierenden Spannungen die Tropfen zerkleinern können, wird im Folgenden auf die Verfahren und deren Apparate eingegangen, welche die Spannungen erzeugen. Hierbei werden allgemein die vier Obergruppen Rotor-Stator-, Hochdruck-, Ultraschall- und Membransysteme unterschieden [Schubert, 2005].

#### Rotor-Stator-Systeme

Rotor-Stator-Systeme sind die am weitesten verbreiteten und ältesten Systeme zum Herstellen von Emulsionen. Sie zeichnen sich durch ein rotierendes und ein statisches Bauteil aus. Die einfachste Variante eines Rotor-Stator-Systems ist der Rührer in einem Behälter. Weiterentwicklungen der Rotor-Stator-Systeme sind Zahnkranzdispersionemaschinen und Kolloidmühlen, die sich dadurch auszeichnen, dass sie deutlich definierte Beanspruchungen ermöglichen. Rotor-Stator-Systeme sind sehr verbreitet, da sie geringe Investitionskosten haben, kostengünstig im Unterhalt, vielfältig im

Einsatz und einfach in der Bedienung sind. Weiterhin ermöglichen sie lange Verweilzeiten der Emulsion in den Apparaten und somit in den Strömungen, welches auch das Emulgieren mit langsam stabilisierenden Emulgatoren ermöglicht. Ein Nachteil von Rotor-Stator-Systemen besteht darin, dass die Energie häufig stark inhomogen eingetragen wird, was zu breiten Tropfengrößenverteilungen oder langen Prozesszeiten führt. Weiterhin sind häufig nur niedrige spezifische Energieeinträge realisierbar [Schubert, 2005].

In Rotor-Stator-Systemen sind entweder laminare Scherströmungen, turbulente Strömungen oder Kombinationen von diesen für den Tropfenaufbruch verantwortlich [Karbstein, 1994].

### Hochdruckhomogenisatoren

Hochdruckhomogenisatoren sind in der chemischen und pharmazeutischen Industrie sowie in der Lebensmittelindustrie weit verbreitet. Sie werden insbesondere dann eingesetzt, wenn sehr hohe spezifische Energieeinträge benötigt werden, da diese meistens nur mit Hochdruckhomogenisatoren zu realisieren sind [Schuchmann et al., 2004b]. Hochdruckhomogenisatoren bestehen im Wesentlichen aus einer Hochdruckpumpe und einer Zerkleinerungseinheit. Als Hochdruckpumpen werden üblicherweise Kolbenpumpen eingesetzt, die einen Homogenisierdruck zwischen 50 und 10.000 bar erzeugen. Bei einem Druck von bis zu 500 bar kommen auch Membrankolbenpumpen zum Einsatz. Im Labormaßstab werden meistens Einkolbenpumpen verwendet, die typischerweise Volumenströme bis zu 100 L/h liefern, die durch den einen Kolben stark pulsieren. In der Produktion werden hingegen häufig bis zu acht Kolben parallel geschaltet, so dass näherungsweise konstante Volumenströme von bis zu 50.000 L/h realisierbar sind.

Über die sich an die Pumpe anschließende Zerkleinerungseinheit wird der statisch aufgebaute Druck entspannt und in kinetische Energie umgewandelt. Die Auswahl an Zerkleinerungseinheiten ist vielfältig, kann aber in die beiden Kategorien Ventile und Blenden unterteilt werden. Homogenisierventile sind Zerkleinerungseinheiten, in denen bewegliche Bauteile eine Querschnittsverringering erzeugen. Hauptvorteil ist bei den Ventilen daher, dass der Druck unabhängig vom Volumenstrom eingestellt

werden kann, was insbesondere bei schwankenden Produktionsströmen ein konstanteres Homogenisierergebnis ermöglicht [Schubert, 2005]. Blenden [EN ISO 5167-2, 2003; EN ISO 5167-1, 2003] sind hingegen Zerkleinerungseinheiten, die keine beweglichen Bauteile enthalten. Einfachste Ausführung der Blende ist die einfache Lochblende, die aus einer geraden Bohrung besteht.

In Zerkleinerungseinheiten werden die Tropfen aufgrund unterschiedlicher, durch die kontinuierliche Phase übertragener Spannungen deformiert und aufgebrochen. Welche Spannungen für die Zerkleinerung zur Verfügung stehen, wird von der Geometrie der Zerkleinerungseinheit, dem Stoffsystem und den daraus resultierenden Strömungszuständen beeinflusst [Treiber et al., 1976; Grace, 1982; Bentley et al., 1986b; Walstra, 1989; Stang, 1998; Kaufmann, 2002; Tesch, 2002]. Welche Spannungen für die eigentliche Tropfendehnung und -zerkleinerung genutzt werden können, wird von den Stoffeigenschaften (wie Viskositäten der Phasen, Grenzflächenbau, Aktivität des grenzflächenaktiven Materials) bestimmt. An einfachen Lochblenden kann dies relativ leicht untersucht werden, weshalb im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Schwerpunkt auf einfache Lochblenden (siehe Abbildung 2.2) gelegt wird.

In allen Zerkleinerungseinheiten werden die Tropfen im Einlaufbereich in einer laminaren Dehnströmung, die teilweise von einer laminaren Scherströmung überlagert wird, zu Filamenten deformiert. Abhängig von der Geometrie sind die Dehn- und die Scherströmung unterschiedlich stark ausgeprägt. Je nach Stoffeigenschaften und Dehnraten kann es bereits in diesen Strömungen zum Tropfenaufbruch kommen. Bei typischen Homogenisierungsbedingungen werden die Filamente allerdings erst in der sich anschließenden turbulenten oder kavitierenden Strömung im Auslaufbereich der Zerkleinerungseinheit aufgebrochen [Stang, 1998; Tesch, 2002; Aguilar et al., 2008]. Ursache für den eigentlichen Aufbruch können die Störungen der Strömung am Umschlagpunkt zwischen laminarer und turbulenter Strömung, die in turbulenter Strömung übertragenen Reynolds-Spannungen und lokale Kavitationserscheinungen (wie Druckschwankungen und Mikrojets) sein [Kolb et al., 2001; Budde et al., 2002; Schubert, 2003; Schuchmann et al., 2004b]. Die Kavitationserscheinung kann durch einen Gegendruck mit z. B. einer weiteren Zerkleinerungseinheit beeinflusst werden. Der optimale Gegendruck liegt in der Regel zwischen 10 und 20 % des Hauptdrucks

[Kessler, 2002b; Freudig, 2004]. Von besonderer Bedeutung ist hierbei, dass die zerkleinerungswirksamen Spannungen an den Filamenten angreifen, bevor diese teilweise oder vollständig relaxieren [Walstra, 1998]. Bei Lochblenden bedeutet dies, dass der Turbulenzumschlag sehr nahe am Blendenaustritt stattfinden muss [Freudig, 2004; Aguilar et al., 2008]. Deformation und Aufbruch werden maßgeblich vom Viskositätsverhältnis  $\lambda$  zwischen der dispersen und der kontinuierlichen Phase bestimmt [Walstra, 1998; Kaufmann, 2002; Aguilar et al., 2004]. Insbesondere für höhere Viskositätsverhältnisse  $\lambda$  ist die Dehnströmung im Ventileinlauf vorteilhaft, da die aus der Turbulenz und der Kavitation resultierenden Spannungen an den Filamenten besser wirken und somit feine Tropfen bei möglichst geringem Energieeintrag hergestellt werden können [Grace, 1982; Bentley et al., 1986b; Walstra, 1993; Stang, 1998; Walstra, 1998; Kaufmann, 2002].

Am weitesten verbreitet in der industriellen Homogenisation ist heute das Flachventil (siehe Abbildung 4.4). Flachventile (Radialdiffusoren) bestehen im Wesentlichen aus einem Ventilsitz und einem einstellbaren Ventilstempel. Durch eine zentrische Zulaufbohrung im Ventilsitz wird die Rohemulsion mit Hilfe einer Hochdruckpumpe zugeführt. Das Fluid wird anschließend um  $90^\circ$  umgelenkt und durchströmt einen Radialspalt zwischen Ventilstempel und Ventilsitz. Die Strömungsformen in Flachventilen wurden bisher unter Konstant-Halten der dimensionslosen Kennzahlen an vergrößerten Flachventilen untersucht [Innings et al., 2005]. Fraglich ist bei diesem Scale-up allerdings, inwiefern insbesondere die Kolmogorov-Länge im Gegensatz zu den anderen dimensionslosen Kennzahlen skalierbar ist.

Ältere Flachventile sind durch einen flachen Ventilsitz und Stempel gekennzeichnet. Diese Ausführungsart ist strömungstechnisch jedoch ungünstig, da der Bereich mit der kleinsten Spaltweite (das „Land“) besonders lang ausgeführt ist, woraus hohe Druckverluste resultieren. Bei neueren Ventilen ist der Ventilsitz konisch ausgeführt, wodurch der Strömungswiderstand herabgesetzt wird. Zusätzlich bildet sich im Einlaufbereich des Ventils eine länger anhaltende Dehnströmung aus, die das Homogenisierungsergebnis zusätzlich verbessert. Darüber hinaus ist der Ventildurchmesser bei einer kleineren erreichbaren Homogenisiererspaltweite vergrößert, wodurch für hohe Durchsätze eine weitere Steigerung der Homogenisierereffizienz erreichbar ist [Tetrapak

Deutschland, 2006; Köhler et al., 2008b]. Mit diesen Modifizierungen können bei gleichem Druck erheblich kleinere Tropfendurchmesser im Vergleich zu älteren Flachventilen erzielt werden [Freudig, 2004].

Bei einfachen Lochblenden können sechs geometrische Größen verändert werden (siehe Abbildung 2.2). Als Durchmesser können der Einlaufdurchmesser  $B_{d1}$ , der kleinste Öffnungsquerschnitt („Halsteil“)  $B_{d2}$  und der Auslaufdurchmesser  $E_d$  verändert werden. Weiterhin können die Länge der Blende  $B_{l2}$ , der Anströmwinkel  $\alpha$  und der Ausströmwinkel  $\beta$  verändert werden. Typische Werte für die unterschiedlichen geometrischen Größen sind im Anhang 10.1 aufgeführt.

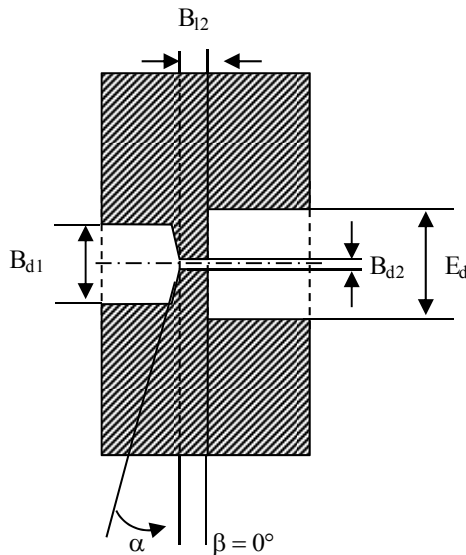


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer einfachen Lochblende und die möglichen veränderbaren Größen.

Für niederviskose Pflanzenöl-in-Wasser-Emulsionen mit schnell stabilisierenden Emulgatoren gibt es einige Voruntersuchungen über den Einfluss der Geometrie auf das Emulgierergebnis an einfachen Lochblenden. Stang [1998] hat bei mittleren Blendenlängen  $B_{l2}$  zwischen 1 und 2,6 mm und Blendendurchmessern  $B_{d2}$  von 0,5 mm bei

Variation des Einlaufdurchmessers  $B_{d1}$  zwischen 10 und 60 mm keinen signifikanten Einfluss auf das Zerkleinerungsergebnis gefunden. Der Zulaufdurchmesser  $B_{d1}$  hat somit im bisher untersuchten Bereich ( $B_{d1}/B_{d2} \geq 10$ ) keinen wesentlichen Einfluss auf das Homogenisierungsergebnis. Freudig [2004] hat den Einfluss des Blendendurchmessers  $B_{d2}$  zwischen 0,5 und 1 mm, der Blende  $B_{l2}$  zwischen 0,5 und 2 mm und des Anströmwinkels  $\alpha = 0 - 60^\circ$  und Ausströmwinkels  $\beta = 0 - 85^\circ$  variiert und keine signifikanten Einflüsse gefunden.

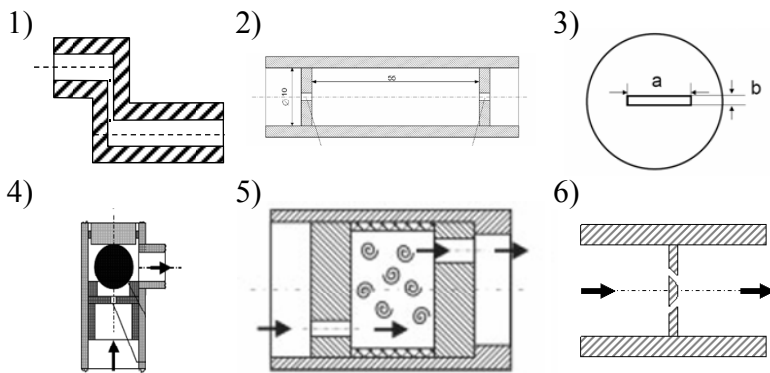


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von Modifikationen einfacher Lochblenden (aus [Muschiolik et al., 1995; Stang, 1998; Kolb, 2001; Tesch, 2002; AiF FV 12405 N, 2002; Freudig, 2004; Aguilar et al., 2008]).

Einfache Lochblenden weisen in der Regel eine [Stang, 1998] oder mehrere [Aguilar et al., 2008] Bohrungen auf und werden axial durchströmt. Abbildung 2.3 zeigt den schematischen Aufbau von Modifikationen der einfachen Lochblende (1 [Aguilar et al., 2008], 2 [Freudig, 2004], 3 [AiF FV 12405 N, 2002], 4 [Muschiolik et al., 1995], 5 [Kolb, 2001] und 6 [Freudig, 2004]). Die einfache Bauweise der Blenden ermöglicht eine Fertigung in normalen Werkstätten.

Bezüglich einer Zerkleinerung von Milchtropfen wurden unterschiedliche Blenden untersucht und festgestellt, dass eine Umlenkung der Strömungsführung eine deutliche Verbesserung der Zerkleinerung von Milchtropfen ermöglicht (siehe Abbildung 2.3, 1). Weiterhin wurde eine Doppellende entwickelt (siehe Abbildung 2.3, 2),



welche die Vorteile von Schlitz- (3) und Gegenstrahlblenden (6) verbindet [AiF FV 12405 N, 2002; AiF FV 14073 N, 2008; Karasch et al., 2008].

Weitere Modifikationen von Blenden stammen von der Firma Microfluidics mit zwei patentierten Interaktionskammern [Cook et al., 1985]. Die genaue Bauweise der Interaktionskammern ist nicht bekannt. Allerdings werden die Kammern von Microfluidics wie folgt beschrieben: Die Interaktionskammer vom Typ Z (siehe Abbildung 2.4 links) lenkt den Strahl mehrfach um und stellt somit eine Umlenkblende dar. Bei der Interaktionskammer vom Typ Y (siehe Abbildung 2.4 rechts) wird der Volumenstrom im Einlauf in zwei Ströme aufgeteilt. Diese Ströme werden getrennt verjüngt, umgelenkt und aufeinander gelenkt. Dieser Typ kann somit als eine Gegenstrahlblende gesehen werden. Die beschriebenen Interaktionskammern homogenisieren viele Stoffsysteme wie auch Milch (siehe Abbildung 10.11) sehr effizient. Allerdings sind die Mechanismen des Tropfenabruchs in diesen Kammern noch nicht geklärt, da die genaue Geometrie nicht bekannt ist. Damit ist ein Scale-up dieser Düsen noch nicht möglich, was z. B. den Einsatz in der Milchindustrie begrenzt.

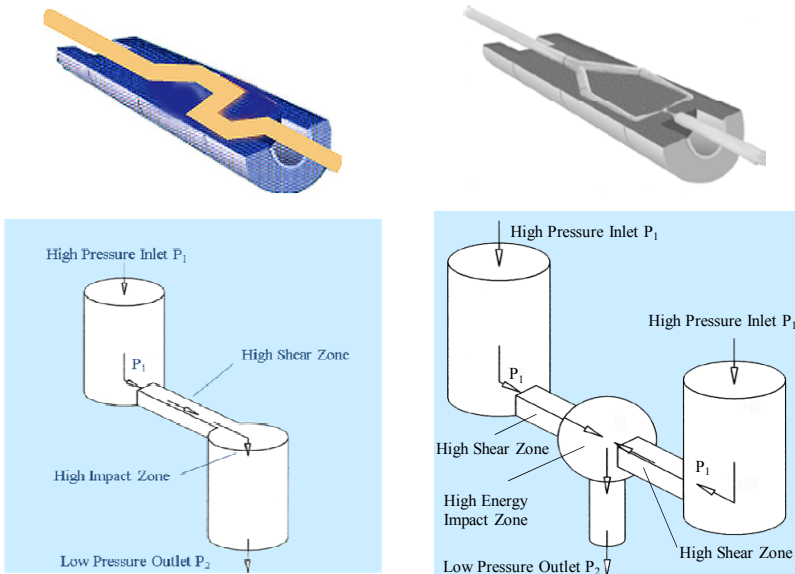


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Z- (links) und der Y- (rechts) Interaktionskammer von Microfluidics®.

### Membranen und mikrostrukturierte Systeme

Membranen (von lateinisch membrana "Häutchen") werden in der Industrie weit verbreitet zum Filtern eingesetzt. Diese Membranen bestehen üblicherweise aus Polymeren oder Keramiken und haben unregelmäßige Poren. Mit diesen Membranen können jedoch auch Emulsionen hergestellt werden [Schubert et al., 1998; Schröder, 1999; Lambrich, 2005], wobei dabei zwei Verfahren unterschieden werden können. An Membranen wird beim primären Tropfenaufbruch, was häufig auch als konventionelles Membranemulgieren bezeichnet wird, eine disperse Phase durch die Membran in eine kontinuierliche Phase gedrückt, wobei Tropfen entstehen. Alternativ können mit Membranen Voremulsionen weiter zerkleinert werden (sekundärer Tropfenaufbruch), was als Premix-Membran-Emulgieren bezeichnet wird [Suzuki et al., 1996; Badolato, 2007].

Eine Weiterentwicklung der Membranen stellen mikrostrukturierte Systeme dar, in denen die Poren bzw. Löcher nicht wie in Membranen unregelmäßig und zufällig erzeugt, sondern ganz gezielt hergestellt werden. Zwar können somit noch gezielter die Tropfen aufgebrochen und somit noch engere Tropfengrößenverteilungen hergestellt werden, jedoch sind bis heute keine hohen Volumenströme bei vertretbaren Kosten erreichbar [Kobayashi et al., 2005; Köhler, 2007].

### 2.4.7 Energiedichtekonzept

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurden die Aufbruchmechanismen und die Maschinen, welche die dazugehörigen Strömungen erzeugen können, dargestellt. Nicht betrachtet wurde die Vergleichbarkeit der Systeme bezüglich ihrer Tropfenzerkleinerungseffizienz, um somit einen allgemeingültigen Vergleich der Maschinen, eine Optimierung des Prozesses und ein Scale-up zu ermöglichen.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde Mitte der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts das Energiedichtekonzept entwickelt [Karbstein, 1994]. Das Energiedichtekonzept besagt, dass die zu erreichende Tropfengröße mit der Energiedichte  $E_V$  (volumenspezifische Energie) korreliert. Die Energiedichte ist das Verhältnis von eingetragener Energie  $E$  zum Volumen  $V$ , in welches die Energie eingetragen wird und somit eine über ein Volumen gemittelte Spannung. Leichter zu ermitteln ist im Prozess jedoch häufig die eingetragene Leistung  $P$  der Emulgierapparate, die ins Verhältnis zum Volumenstrom  $\dot{V}$  gesetzt wird.

Für Hochdruckhomogenisatoren ist die Energiedichte entsprechend Gleichung 9 mit dem Volumenstrom und der Druckdifferenz vor und nach der Blende bzw. dem Ventil zu berechnen.

$$E_V = \frac{E}{V} = \frac{P}{\dot{V}} = \frac{\Delta p \cdot \dot{V}}{\dot{V}} = \Delta p \quad (9)$$

Die Energiedichte ist somit eine Spannung, die über ein Volumen gemittelt wurde und die zum Tropfenaufbruch zur Verfügung steht. Welcher Anteil dieser Spannung zum Tropfenaufbruch genutzt werden kann, hängt von der Strömungsform ab. Generell

ergibt sich somit folgender Zusammenhang, wobei  $a$  und  $b$  strömungs- bzw. stoffabhängige Konstanten sind:

$$x \approx a \cdot E_V^b \quad (10)$$

Mit dem Energiedichtekonzept können unterschiedliche Maschinen verglichen werden [Schuchmann et al., 2004a]. Hochdruckhomogenisatoren zeichnen sich hierbei generell durch sehr hohe realisierbare spezifische Energien aus. Das ist von Bedeutung, wenn z. B. sehr kleine Tropfen erzeugt werden sollen oder wenn im Stoffsystem sehr hohe formerhaltende Spannungen überwunden werden müssen [Karbstein, 1994].

## 2.5 Das Emulsionssystem Milch

Die in der Arbeit an Modellsystemen ermittelten Prozessfunktionen werden u. a. am Stoffsystem Kuhmilch überprüft. Milch ist ein weißliches Drüsensekret von Säugetieren zur Ernährung von deren Neugeborenen. In den nachfolgenden Kapiteln wird ausschließlich auf die Kuhmilch eingegangen, wobei diese kurz als Milch bezeichnet wird. Heute wird davon ausgegangen, dass in Abhängigkeit unterschiedlicher Einflüsse wie Ernährung, Jahreszeit usw. die Kuhmilch aus bis zu 2.000 unterschiedlichen Komponenten bestehen kann [Töpel, 2004]. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch nicht zwischen diesen vielen Komponenten differenziert, sondern die Bestandteile in die zwei Gruppen der kontinuierlichen wässrigen Phase mit all deren Komponenten und der dispersen fettigen oder öligen Phase unterteilt. Das Fett besteht aus Mono-, Di- und Triglyceriden und macht einen Anteil von 3,5 – 4,5 Vol.-% in der Milch aus. Die hochschmelzenden Fette bilden unterhalb einer Temperatur von circa 40°C eine feste Schale um die Tropfen [Kessler, 2002a], weshalb die Milch bei niedrigen Temperaturen eine Suspension ist. Beim Homogenisieren wird die Milch so hoch erhitzt, dass eine Öl-in-Wasser-Emulsion entsteht und die Fettpartikel geschmolzen vorliegen. Den Hauptbestandteil der Milch stellt Wasser mit bis zu 90 Vol.-% dar. In der wässrigen Phase sind neben Vitaminen, Mineralien und Aminosäuren insbesondere Milchproteine enthalten. Diese Proteine bilden einerseits um die Fetttropfen eine Fettkugelmembran und liegen andererseits kolloidal in der wässrigen Phase vor. Bei den

Milchproteinen spielen die Caseine eine Hauptrolle, da sie hauptsächlich für die Stabilisierung der Tropfen nach dem Tropfenaufbruch verantwortlich sind.

Der herkömmliche Milchverarbeitungsprozess, im Weiteren als konventioneller Milchverarbeitungsprozess bezeichnet, besteht hauptsächlich aus einer thermischen Behandlung (beispielsweise Pasteurisieren) und dem Homogenisieren [Gaulin, 1899]. Die thermische Behandlung hat die Reduktion der Keimzahl, insbesondere pathogener Keime, und die Herstellung einer mikrobiologisch länger haltbaren Milch zum Ziel. Ziel des Homogenisierens ist die Reduktion der Tropfengröße unter einen bestimmten Wert, damit eine physikalische Stabilität gegen Aufrahmen bis zum Verbrauch sichergestellt werden kann. Mit heutigen Homogenisatoren sind Tropfengrößen von unter 1  $\mu\text{m}$  mit standardisierten Prozessparametern erreichbar, wodurch sich eine physikalische Stabilität gegen Sedimentation von über sechs Monaten ergibt. Zusätzlich wird Milch homogenisiert, um Produkteigenschaften wie den Farbeindruck der Milch, den Geschmack, die Kremigkeit und die Konsistenz der Milch den Wünschen der Kunden anzupassen.

### Konventioneller Milchverarbeitungsprozess

Gegenwärtig existieren auf dem Markt die etablierten Verfahren des Voll- und Teilstromhomogenisierens (siehe Abbildung 2.5). Beim Vollstromhomogenisieren wird die angelieferte Milch aus den Vorratsbehältern mit Förderpumpen mit einem Druck zwischen 5 und 10 bar in die Prozessanlage gefördert. Anschließend wird die Milch von ca. 5°C Lagertemperatur mit Röhren- oder Plattenwärmeübertragern auf typische Temperaturen von circa 65°C erhitzt [Kessler, 2002a] und anschließend mit Separatoren in eine fettreiche Phase (Rahm; Fettgehalte zwischen 11 und 42 %) und eine fettarme Phase (Magermilch, Fettgehalte um die 0,3 %) getrennt. In Abbildung 2.5 ist nur ein Separator angedeutet, wobei häufig zwei Separatoren verschaltet werden, um die Trennleistung zu erhöhen. Anschließend wird die Milch mit Mixern auf den für das Endprodukt gewünschten Fettgehalt standardisiert. Die standardisierte Milch wird mit Hochdruckhomogenisatoren homogenisiert. Abschließend wird die Milch thermisch behandelt, abgekühlt und abgefüllt. Dieser Prozess wird in dieser Art und Weise seit über 100 Jahren durchgeführt, wobei das Standardisieren erst gegen Mitte des letzten Jahrhunderts entwickelt wurde.

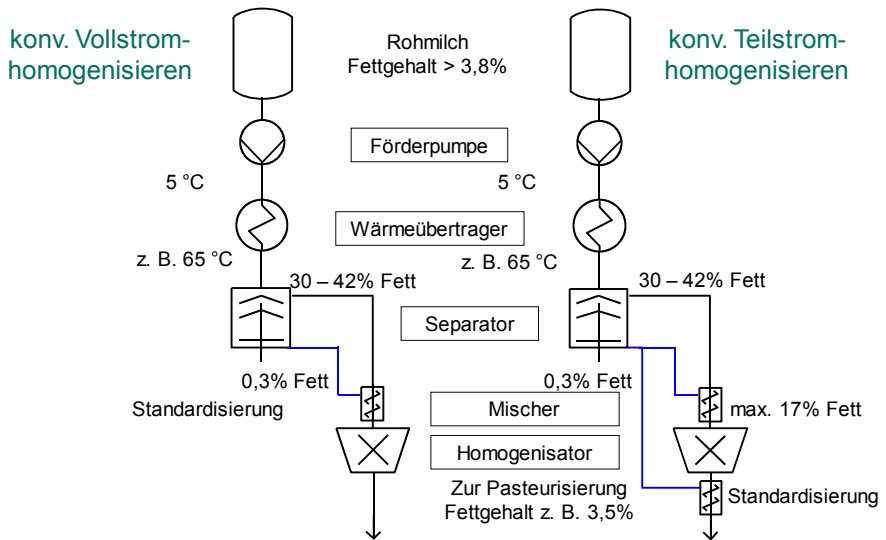


Abbildung 2.5: Vergleich der konventionellen Milchverarbeitungsprozesse: Voll- versus Teilstromhomogenisierung

Mit der Energiekrise in den 1960er Jahren wurde in der Milchwirtschaft der Prozess des Teilstromhomogenisierens entwickelt. Bei diesem Verfahren ist der Prozess bis zum Separator mit dem Vollstromhomogenisieren identisch. Der wichtigste Unterschied liegt darin, dass der Rahm vor dem Homogenisator mit Magermilch nur auf Fettgehalte bis zu 17 % verdünnt und erst nach dem Homogenisator der Fettgehalt standardisiert wird. Dies erlaubt eine signifikante Reduktion des zu homogenisierenden Volumenstroms, wodurch eine Energieersparnis von bis zu 72 % ermöglicht wird.

Aufgebrochene Fetttropfen müssen durch adsorbierende grenzflächenaktive Moleküle (hier Milchproteine aus der entrahmten Milch) stabilisiert werden. Sie bauen hierbei eine sekundäre Fettkugelmembran auf. Können die Tropfen nicht ausreichend schnell und gut stabilisiert werden, kommt es im Auslauf aus der Homogenisiereinheit zum Zusammenfließen von Tropfen (Koaleszenz). Zudem kann beim Homogenisieren von Rahm aufgrund der hohen lokalen Konzentration von Fetttropfen eine gleichzeitige Adsorption von Caseinen in den sekundären Fettkugelmembranen mehrerer Tropfen beobachtet werden, wodurch sich Caseinbrücken zwischen den Tropfen bilden [Og-

den et al., 1976; Darling et al., 1978]. Diese Aggregate können auch in einem zweiten Homogenisierschritt (zweistufige Homogenisation, Stand der Technik) nicht vollständig aufgelöst werden [Kessler, 2002b]. Die zweite Homogenisierstufe übernimmt darüber hinaus den Aufbau eines Gegendrucks und intensiviert die lokale Turbulenz und Kavitationserscheinungen und damit die primäre Tropfenzerkleinerung [Kurzahls et al., 1979]. Das optimale Verhältnis des Drucks der zweiten zur ersten Homogenisierstufe (Thoma-Zahl,  $Th$ ) liegt für Milch zwischen 0,15 und 0,25 [Kurzahls et al., 1979; Kessler, 2002b]. Trotz zweistufiger Fahrweise bei optimaler Thoma-Zahl kommt es bereits ab Fettgehalten von  $> 13\%$  bei Flachventilen zu erhöhten Aggregationsgraden, die sich ab 17 Vol.-% Fett in einem starken Anstieg der maximalen Tropfengröße ( $x_{90,3}$ ) bemerkbar machen (Abbildung 2.6). Diese großen Tropfen sind für eine Instabilität der Produkte während der Lagerung verantwortlich. Zur Homogenisierung von Milch werden heute in der Regel Hochdruckhomogenisatoren mit zwei in Reihe geschalteten Flachventilen eingesetzt [Kessler, 2002b]. Eine Alternative hierzu stellt die Lochblendentechnik dar (siehe Kapitel 2.4.6), mit welcher Milch auch mit einem Fettgehalt von bis zu 25 % homogenisiert werden kann [Karasch et al., 2008; Köhler et al., 2008b].

Das energiesparende Teilstromhomogenisieren kann nach dem heutigen Stand der Technik mit den etablierten Flachventilen nicht vollständig technisch umgesetzt werden und ist auf Fettgehalte von bis zu 17 % limitiert. Mischschritte vor und nach der Homogenisation sind daher unvermeidbar. Aggregation und Koaleszenz führen dazu, dass beim Homogenisieren von Rahm mit Fettgehalten  $> 30\%$  nach dem heutigen Stand der Technik der Fettkugeldurchmesser mit steigendem Homogenisierdruck nicht ab-, sondern zunimmt [AiF FV 12405 N, 2002; Freudig, 2004].

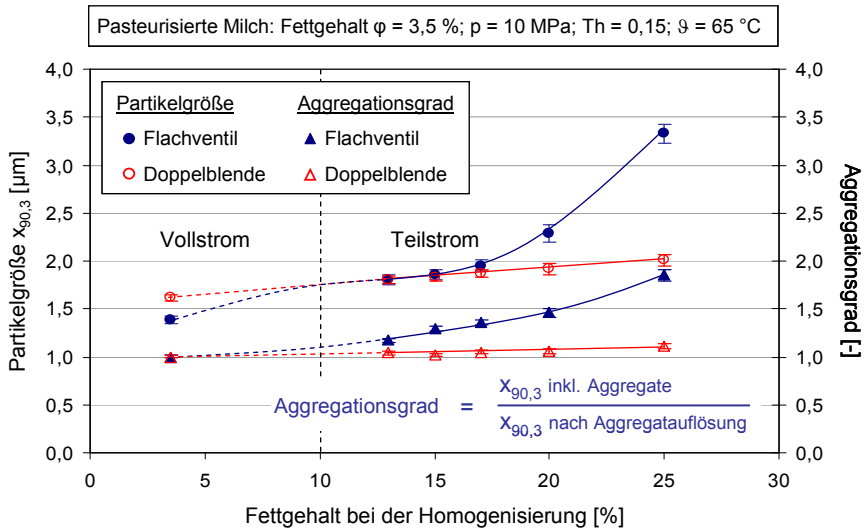


Abbildung 2.6: Partikelgröße  $x_{90,3}$  und Aggregationsgrad in Abhängigkeit vom Fettgehalt des homogenisierten Teilstroms für die Homogenisation von Milch mit einem Zielfettgehalt von 3,5 Vol.-% mit zwei Flachventilen und einer Doppelblende im Vergleich [AiF FV 14073 N, 2008; Karasch et al., 2008; Köhler et al., 2008b].

Um die Effizienz des Homogenisierens von Milch zu steigern, müssen die formerhaltenden Kräfte, insbesondere die Viskosität und die Grenzflächenspannung, minimiert werden. In der Milch haben die Tropfen eine hochschmelzende Hülle aus Fetten, die zunächst durch Temperaturerhöhung geschmolzen werden muss, was zu einer deutlichen Reduktion der Viskosität führt. Mit steigender Temperatur sinkt die Viskosität der Tropfen weiter, weshalb sie sich leichter deformieren und zerkleinern lassen. Gleichzeitig beginnt eine thermische Schädigung der für die Stabilisierung notwendigen Proteinmoleküle. Es kommt vermehrt zu Aggregation und Koaleszenz. Als optimale Homogenisiertemperaturen werden daher 60 – 70 °C angegeben [Kessler, 2002b]. Die Homogenisierung von Milch stellt damit einen der ältesten Schmelzemulgierprozesse dar.



## 2.6 Schmelzemulgieren

Mahlen ist heute der Stand der Technik, um feste, spröde Materialien bis in den Nanometerbereich zu zerkleinern [Mende et al., 2002; Schilde et al., 2009]. Schwierigkeiten ergeben sich jedoch beim Zerkleinern von nicht spröden Materialien, wie Wachsen, Fetten oder Harzen. Um die Sprödigkeit zu erhöhen, kann das Material zwar gekühlt werden, jedoch ist dieser Kühlprozess häufig sehr kostenintensiv. Nicht spröde, klebrige Materialien haben häufig Schmelztemperaturen, die knapp oberhalb der Raumtemperatur liegen, weshalb sie sich besonders für das Schmelzemulgieren eignen, da nur geringe Temperaturerhöhungen vonnöten sind.

Gegenüber dem Mahlen hat das Schmelzemulgieren den weiteren großen Vorteil, dass annähernd kugelförmige Partikel hergestellt werden. Die beim Mahlen hergestellten Partikel haben vielfach scharfe Kanten und die Form weicht häufig stark von der einer Kugel ab. Die Viskosität von Suspensionen mit runden Partikeln unterscheidet sich häufig signifikant von der mit nicht runden Partikeln, was in Anwendungen gezielt genutzt werden kann, um z. B. dünnere Filme von den so hergestellten Materialien zu erzeugen. Damit werden Gewichts- und Energieeinsparungen z. B. beim Lackieren in der Automobilindustrie ermöglicht. Weitere Vorteile des Schmelzemulgierens gegenüber den Mahlverfahren liegen in den kurzen Prozesszeiten, den Energieeinsparnissen im Prozess und den neuen Produkteigenschaften (z. B. rheologische Eigenschaften) [Schuchmann et al., 2004b].

Die Grundidee des Schmelzemulgierens besteht darin, ein Material, das bei Raumtemperatur in einem festen Aggregatzustand vorliegt, über den Schmelzpunkt zu erhitzen. Diese flüssige Phase wird in eine kontinuierliche Phase emulgiert und die erhaltenen Emulsionen zu einer Suspension abgekühlt.

Der Prozess des Schmelzemulgierens startet mit dem Aufschmelzen des zu zerkleinernden Materials (siehe Abbildung 2.7). Typische Schmelztemperaturen  $T_M$  der verwendeten Materialien liegen zwischen 25 und 250 °C. Parallel wird eine kontinuierliche Phase, häufig Wasser, erhitzt und ein Emulgator zugemischt. Aus den beiden Phasen wird mit geringem mechanischem Energieeintrag, z. B. mit einem Rührer, eine Rohemulsion hergestellt. Diese Rohemulsion wird anschließend mit Hochdruckho-

mogenisatoren zu einer Feinemulsion verarbeitet, wobei typische Tropfengrößen von bis zu 1 µm entstehen. Abschließend wird die Emulsion abgekühlt, wodurch eine Suspension mit feinen runden oder bei Scherung ovalen Partikeln entsteht.

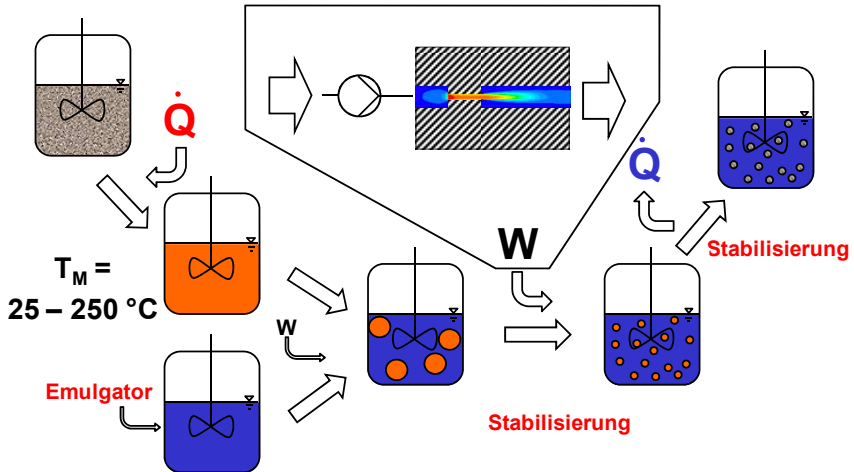


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Schmelzemulgierens.

Die größte Herausforderung beim Schmelzemulgieren stellt jedoch die Wahl des passenden Emulgators dar. Anforderungen, die an den Emulgator gestellt werden, sind: Erstens muss die Emulsion sowohl bei hohen als auch niedrigen Temperaturen stabilisiert werden. Zweitens muss insbesondere beim Hochdruckemulgieren eine schnelle Belegung der Grenzfläche durch den Emulgator gewährleistet sein, damit die in Hochdruckhomogenisatoren erzeugten kleinen Tropfen stabilisiert und damit die hohen spezifischen Energieeinträge genutzt werden können. Und drittens muss der Emulgator die abgekühlte Suspension stabilisieren. Dass die Eigenschaften des Emulgators eine Herausforderung darstellen, ist aus der Milchverarbeitung schon lange gut bekannt. Die Milchproteine, die natürlichen Emulgatoren der Milch, denaturieren bei hohen Temperaturen, so dass sie ihre Funktion verlieren und die Produktqualität sinkt.

## 2.7 Pickering-Emulsionen

Typischerweise werden Emulsionen mit Emulgatoren stabilisiert. Vor über 100 Jahren entdeckte Ramsden [1903], dass auch kleine Partikel Grenzflächen stabilisieren können. Diese Entdeckung wurde wenige Jahre später von Pickering [1907] veröffentlicht, wonach sich der Begriff „Pickering-Emulsionen“ für partikelstabilisierte Emulsionen etablierte. Pickering-Emulsionen werden heute in der pharmazeutischen, kosmetischen und chemischen Industrie eingesetzt, da sie sich sowohl bezüglich des rheologischen Verhaltens als auch der Stabilität von herkömmlichen Emulsionen deutlich unterscheiden. In der Ölindustrie stellen Pickering-Emulsionen hingegen eine Herausforderung dar. Kleine Partikel, z. B. Sandpartikel, können Wassertropfen im Öl stabilisieren und so die Aufreinigung des Öls erschweren. Mit dieser Problematik und der Möglichkeit, kleine Partikel bis in den Nanometermaßstab immer gezielter herstellen und modifizieren zu können, hat in den letzten Jahren das wissenschaftliche Interesse an dieser Thematik deutlich zugenommen [Aveyard et al., 2003; Binks, 2007].

Auch das industrielle Interesse an dieser Thematik ist deutlich gestiegen, da Pickering-Emulsionen besondere Eigenschaften aufweisen. Hierbei ist besonders hervorzuheben, dass sie sehr stabil gegen mechanische, chemische und thermische Beanspruchungen sein können. Weiterhin weisen Pickering-Emulsionen im Vergleich zu Emulsionen, die mit Emulgatoren stabilisiert wurden, häufig eine deutlich höhere Viskosität auf. Angesichts der sich verdichtenden Hinweise, dass niedermolekulare Emulgatoren bei Menschen Allergien auslösen (allergenes Potential) oder sogar gesundheitsgefährdend sein können [Muermann et al., 2005], steigt das Interesse an Pickering-Emulsionen, da diese eine Reduktion des benötigten Emulgatoranteils erlauben. Für das Verfahren, aber auch für die Anwendung, ist noch interessant, dass in speziellen Fällen z. B. über eine Änderung des pH-Wertes eine Phaseninversion bei Pickering-Emulsionen erreicht wird, so dass z. B. aus einer W/O-Emulsion eine O/W-Emulsion entsteht [Abend et al., 1998].

Die Grundvoraussetzung, um Pickering-Emulsionen zu erhalten, sind Partikel, die von beiden Medien benetzt werden [Binks et al., 1999] und die leicht flokkulieren [Briggs, 1921; Binks et al., 1999; Binks et al., 2008]. Der in der wässrigen Phase gemessene

Kontaktwinkel  $\Theta$  der Partikel an der Grenzfläche der zwei Medien charakterisiert die Benetzbarkeit der Partikel durch die beiden Medien (siehe Abbildung 2.8). Bei einem Kontaktwinkel von  $\Theta = 90^\circ$  befindet sich das Partikel mittig in der Phasengrenzfläche. Sind die Partikel stärker hydrophob ( $\Theta > 90^\circ$ ), wird sich der größere Anteil der Partikel in der öligen Phase befinden und es entstehen bevorzugt W/O-Emulsionen. Umgekehrt begünstigen hydrophile Partikel O/W-Emulsionen.

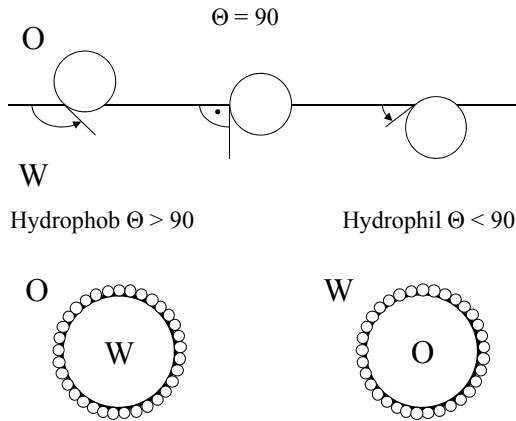


Abbildung 2.8: Darstellung des Einflusses des Kontaktwinkels auf den Emulsionstyp (nach [Binks et al., 1999]).

Das oben angesprochene leichte Flokkulieren kann mit Hilfe des Zeta-Potentials  $\zeta$  erklärt werden. Das Zeta-Potential ist das elektrische Potential an der Abscherschicht eines bewegten Partikels. Bei keinem messbaren Zeta-Potential (0 mV) besteht keine nach außen messbare Oberflächenladung, woraus resultiert, dass keine abstoßenden oder anziehenden elektrostatischen Kräfte vorliegen [Müller, 1996]. Eine mögliche Erklärung für die Notwendigkeit des leichten Flokkulierens beim Herstellen von Pickering-Emulsionen ist, dass die Partikel an der Grenzfläche sehr eng aneinander liegen müssen, um diese möglichst vollständig auszufüllen.

Sowohl das Zeta-Potential als auch der Kontaktwinkel können durch chemische Modifikation der Oberflächen oder durch Zugabe von Substanzen in das umgebende Medium beeinflusst werden. In der Literatur wird beschrieben, welchen Einfluss

Emulgatoren [Binks et al., 2007], multivalente Ionen [Wu et al., 1994; Binks et al., 1999; Frith et al., 2008] oder Veränderungen im pH-Wert [Binks et al., 2005; Wolf et al., 2007] auf die Qualität von Pickering-Emulsionen haben.

### Herstellung von Pickering-Emulsionen

Pickering-Emulsionen werden heute industriell fast ausschließlich durch Rotor-Stator-Systeme hergestellt [Xu et al., 2005]. Das liegt darin begründet, dass Rotor-Stator-Systeme geringe Anschaffungskosten haben sowie flexibel in der Handhabung sind. Weiterhin lassen sich in diesen lange Aufenthaltsdauern von Emulsionen in den zerkleinerungswirksamen Strömungen und eine lange hydrodynamische Stabilisierungszeit erreichen [Schubert, 2005]. Allerdings ist der spezifische Energieeintrag von Rotor-Stator-Systemen limitiert [Braisch et al., 2009], weshalb sich meistens Tropfenrößen oberhalb von 1  $\mu\text{m}$  ergeben [Schuchmann et al., 2004a; Köhler, 2007].

Beim Verarbeiten von Flüssigkeiten mit Partikeln tritt das Problem der Abrasion auf. Gerade anorganische Partikel, wie Silica-Partikel, können in Anlagen durch die Abrasion hohe Schäden anrichten und damit Standzeiten von Anlagen (Kolbenpackungen an den Pumpen, Blenden und Ventilen) drastisch reduzieren. Dieses Phänomen verstärkt sich noch, wenn mit hohem Druck gearbeitet wird [Sauter et al., 2008]. Hochdruckhomogenisation ist heute jedoch die typische Lösung, um höhere spezifische Energieeinträge als mit Rotor-Stator-Systemen zu realisieren. Typische Betriebszeiten von Kolbenpackung und Ventilen liegen für die reine Homogenisation von Milch bei ca. 700 h, können aber beispielsweise für kakaohaltige Milchmodengetränke auf unter 100 h fallen. Beim Homogenisieren von Milch müssen selbst bei angepasster Materialwahl die Homogenisierventile alle 2.000 bis 10.000 Betriebsstunden gewechselt werden [APV, 2008; Eisner, 2008].

Ein weiteres Problem, welches mit dem Einsatz von Hochdruckhomogenisatoren zur Herstellung von Pickering-Emulsionen einhergeht, ist, dass die Vorgänge der Tropfenzerkleinerung und -stabilisierung im Bereich von Mikrosekunden ablaufen. Das führt dazu, dass dieser Prozess häufig durch Koaleszenz oder die Bildung von großen Agglomeraten bestimmt ist, da die Tropfen durch die Partikel nicht schnell genug stabilisiert werden können [Kessler, 2002a; Köhler et al., 2008b].

## 2.8 Strömungssimulation

Numerische Strömungssimulationsrechnungen werden heute verstärkt zur Apparate- und Prozessoptimierung genutzt, da sie schneller und preisgünstiger zum Ergebnis führen können und darüber hinaus ermöglichen, messtechnisch nur schwer zugängliche lokale Strömungsverhältnisse zu ermitteln. Damit können experimentell erhaltene Ergebnisse interpretiert und Geometrien von Strömungsmaschinen in kurzer Zeit zielführend optimiert werden.

Programme zur Simulation von Strömungen basieren auf der räumlichen und zeitlichen Diskretisierung physikalischer Modelle zur Stoff-, Wärme- und Impulsübertragung. Zur Beschreibung des Fluidverhaltens kann ein kontinuumsmechanischer (makroskopischer) Ansatz oder ein (mikroskopischer) Einzelpartikelansatz gewählt werden. Ein Beispiel für den Einzelpartikelansatz ist die Lattice-Boltzmann-Methode (LBM), bei der für einzelne Partikel bzw. Fluidelemente die Wechselwirkungen zu den umliegenden Partikeln berechnet werden und somit das Strömen eines gesamten Volumens simuliert werden kann. Diese Methode zeichnet sich dadurch aus, dass sie gerade für sehr inhomogene und schwer makroskopisch zu beschreibende Stoffsysteme gute Ergebnisse liefert. Allerdings stoßen diese Ansätze, sobald große Anlagen bzw. Prozesse simuliert werden sollen, schnell an die Rechenkapazität heutiger Computersysteme, was entweder starke Vereinfachungen der Geometrie und Modelle erzwingt oder die Berechnungen sogar unmöglich macht.

Grundlage der meisten kontinuumsmechanischen Ansätze sind die Navier-Stokes-Gleichungen. Ein Beispiel für einen makroskopischen Ansatz stellt die Finite-Volumen-Methode (FVM) dar. Hauptherausforderung in der heutigen Strömungssimulation ist, dass eine analytische Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen für ein größeres zu simulierendes Volumen meistens nicht berechnet werden kann [Paschedag, 2004]. Die Grundidee der FVM besteht nun darin, das gesamte Volumen in viele kleine einzelne Volumina (das Rechengitter) zu unterteilen. In diesen können die Navier-Stokes-Gleichungen mit geringem Aufwand gelöst und iterativ über die Wechselwirkungen der einzelnen Volumina im Rechengitter die Strömung im gesamten Volumen berechnet werden. Mit diesem Ansatz können große Anlagen gut be-

geschrieben werden, weshalb für diese Arbeit auf die FVM-Methode zurückgegriffen wird.

### 2.8.1 Navier-Stokes-Gleichungen

Die grundlegenden Arbeiten zur kontinuumsmechanischen Beschreibung von Strömungen stammen von M. Navier [1823] und G. Stokes [1845], weshalb die wichtigsten Gleichungen unter dem Namen Navier-Stokes-Gleichungen (NSG) bekannt geworden sind. Diese Gleichungen ergeben sich aus den Massen- und Impulserhaltungsgleichungen und sind im Folgenden unter der Annahme inkompressibler, newtonscher Fluide angegeben. Die Energieerhaltung wird berücksichtigt, sobald thermische Effekte eine entscheidende Rolle spielen.

Die Gleichung für die Impulserhaltung besteht aus den instationären und konvektiven Kräften, der Volumen- und Druckkraft. Mit diesen vier Termen wird das ideale Fluid (ohne Reibung, Euler-Gleichung) wiedergegeben. Im letzten Term der folgenden Gleichung werden die Reibungskräfte eingeführt, mit denen das reale Fluid beschrieben werden kann [Oertel et al., 2008].

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) - \vec{F} + \nabla p - \mu \cdot \Delta \vec{v} = 0 \quad (11)$$

Massenerhaltungssatz (Kontinuitätsgleichung):

$$\nabla \vec{v} = 0 \quad (12)$$

Energieerhaltungssatz:

$$\rho \left( \frac{\partial e}{\partial t} + \vec{v} \nabla e \right) = \lambda \cdot \Delta T \quad (13)$$

Mit diesen Gleichungen können alle Strömungen realistisch mit nur geringen Fehlern beschrieben werden, wenn das Rechengitter für die FVM-Simulation fein genug ist, so dass in den einzelnen Zellen eine laminare Strömung vorliegt. Wenn nur diese Gleichungen mit einem entsprechend feinen Gitter zum Einsatz kommen, spricht man von Direkter Numerischer Simulation (DNS). Um jedoch eine sowohl zeitlich als auch örtlich aussagekräftige Diskretisierung zu gewährleisten, müssen häufig sehr feine Netze mit entsprechend vielen Zellen erstellt werden, welches die Berechnungen

bzw. das Speichern der entstehenden Datenmengen häufig unwirtschaftlich oder gar unmöglich macht.

Um das Problem der feinen Rechengitter zu lösen, wird häufig auf den Ansatz von Reynolds zurückgegriffen, in welchem die diskreten Größen als eine statistische Größe angesehen werden. In den Navier-Stokes-Gleichungen werden nach diesem Ansatz z. B. die diskreten Geschwindigkeiten durch den zeitlichen Geschwindigkeitsmittelwert und die entsprechende Geschwindigkeitsabweichung ersetzt. Dieser Ansatz hat sich in der Literatur als „Reynolds Average Navier-Stokes“-Gleichungen (RANS) etabliert und bringt den Vorteil, dass sowohl die zeitliche als auch örtliche Diskretisierung mit einem signifikant größeren Rechengitter gelingt. In Spezialfällen kann sogar die an sich hochgradig instationäre und anisotrope Turbulenz stationär und in zweidimensionalen Rechengittern beschrieben werden.

Die Turbulenz kann nach dem Modell von Kolmogorov als eine Wirbelkaskade beschrieben werden. Wird die in Wirbeln enthaltene Energie  $E(k')$  über der Wellenzahl  $k'$ , d. h. dem Reziproken der Wellenlänge, aufgetragen, ergibt sich folgendes Diagramm:

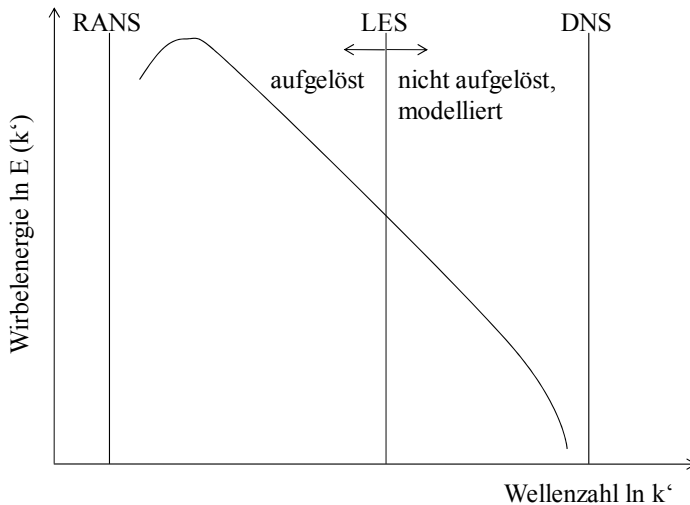


Abbildung 2.9: Auflösung der Wirbelgröße in den einzelnen Modellen in Abhängigkeit von der Wellenzahl  $k'$ .



Als Mittelweg zwischen der Beschreibung des Fluids mit DNS und RANS hat sich in den letzten Jahren die Large Eddy Simulation (LES) etabliert (siehe Abbildung 2.9). Hierbei wird die Turbulenz in einen nicht aufgelösten Bereich der kleinsten Wirbel unterteilt, in dem mit Turbulenzmodellen das Fluidverhalten beschrieben wird. Im aufgelösten Bereich der großen Wirbel des Rechengitters werden hingegen die Navier-Stokes-Gleichungen direkt gelöst (DNS). Die Spektralmethoden (SM) haben im Gegensatz zur LES den Vorteil, dass die Wellenzahl  $k'$  und damit die Diskretisierung variiert werden kann, so dass die Diskretisierung den Bedürfnissen angepasst wird. Mit dieser Methode kann die Turbulenz daher sehr gut aufgelöst werden, weshalb die SM häufig zu Untersuchungen von transienten Strömungen und deren Umschlag genutzt werden.

Mit der zeitlichen Mittelung der Kontinuitätsgleichung des Impulses (siehe Gleichung 14) entstehen zwei neue Terme, die als Reynolds-Normal- und -Schubspannung  $\tau'$  bezeichnet werden (stationärer Fall).

$$\rho(\overline{(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v}}) - \overline{\vec{F}} + \nabla \overline{p} - \nabla \overline{\tau} - \nabla \tau' = 0 \quad (14)$$

$$\tau' = -\rho \begin{pmatrix} \overline{v'_x v'_x} & \overline{v'_x v'_y} & \overline{v'_x v'_z} \\ \overline{v'_y v'_x} & \overline{v'_y v'_y} & \overline{v'_y v'_z} \\ \overline{v'_z v'_x} & \overline{v'_z v'_y} & \overline{v'_z v'_z} \end{pmatrix} \quad (15)$$

Die Reynolds-Normalspannung ersetzt den Term  $\mu \cdot \Delta \vec{u}$  in der laminaren Strömung. Die Reynolds-Schubspannung wird als neue Variable eingeführt. Durch diesen neu hinzugekommenen Term der Reynolds-Schubspannung liegen mehr Variablen als Gleichungen vor, was allgemein als Schließungsproblem der Turbulenz bezeichnet wird. Um die Reynolds-Schubspannung zu berechnen, werden weitere Gleichungen benötigt, wobei sich unterschiedliche Ansätze entwickelt haben, die allgemein unter dem Begriff der Turbulenzmodelle zusammengefasst werden können.

### 2.8.2 Turbulenzmodelle

Die meisten Turbulenzmodelle basieren auf der Annahme von Kolmogorov [1958], dass die Turbulenz isotrop und homogen verteilt ist. Allgemein wird bei den Turbu-

lenzmodellen zwischen Modellen unterschieden, die das Wirbelviskositätsprinzip von Boussinesq verwenden, und solchen, die eine andere Lösung des Schließungsproblems nutzen [Speziale, 1991]. Mit dem Ansatz von Boussinesq [1877] können die einzelnen Terme der Reynolds-Schubspannung folgendermaßen umgeschrieben werden [Paschedag, 2004]:

$$-\overline{\rho v_i' v_j'} = \mu_t \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \delta_{ij} \frac{2}{3} \cdot \rho \cdot k \quad (16)$$

Der Teil  $-\delta_{ij} \frac{2}{3} \cdot \rho \cdot k$  in Gleichung 16 wird eingeführt, um Effekte an Wänden, wo die turbulente Viskosität  $\mu_t$  sehr klein ist, zu berücksichtigen. In dieser Gleichung tritt zum ersten Mal die turbulente kinetische Energie  $k$  auf, die ein Maß für die Turbulenz darstellt und mit folgender Gleichung definiert ist:

$$k = \frac{1}{2} (v_x'^2 + v_y'^2 + v_z'^2) \quad (17)$$

Im Allgemeinen wird an dieser Stelle unterschieden, wie viele Gleichungen benötigt werden, um die Reynolds-Schubspannung zu bestimmen. Ansätze mit null, einer und zwei Gleichungen haben sich etabliert. Lösungsansätze mit mehr Gleichungen haben sich nicht durchsetzen können, da der steigende Rechenaufwand nicht mit dem Zuzugewinn an Qualität der Lösung zu rechtfertigen ist.

Im Weiteren wird das bekannteste 2-Gleichungssystem, das RNG-k- $\varepsilon$ -Modell, dargestellt, da dieses in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. Das k- $\varepsilon$ -Modell hat den Vorteil, dass die Entstehung, der Transport und die Senke der Turbulenz simuliert werden. Anders als bei den Ansätzen mit nur einer Gleichung muss dabei die Mischungsweglänge  $l$  nicht bekannt sein. Das Standard-k- $\varepsilon$ -Modell hat als Variablen die turbulente kinetische Energie  $k$  und die Dissipationsrate  $\varepsilon$ . Für beide Variablen wird jeweils eine Gleichung aufgestellt, die die Entstehung, den konvektiven und dissipativen Transport und die Dissipation darstellen [Oertel et al., 2008].

Bei einigen Berechnungen, z. B. bei großen Rohrerweiterungen, kommt es im Standard-k- $\varepsilon$ -Modell zu großen Ungenauigkeiten. Als Folge dieser Ungenauigkeiten

wird die turbulente kinetische oder dissipierte Energie und der Punkt, an dem sich ein Freistrahler wieder an die Wand anlegt, unterschätzt [Zhou et al., 1994]. Dies kann möglicherweise damit erklärt werden, dass dieses Turbulenzmodell die auftretenden Kelvin-Helmholtz-Instabilitäten der Scherschicht zum laminaren Bereich nicht dreidimensional auflösen kann. Allerdings ist dies noch nicht endgültig geklärt [Schäfer et al., 2008]. Um die Unterschätzung zu dämpfen, wurden unterschiedliche Dämpfungsfunktionen entwickelt.

Das Renormalizations-Group-Verfahren (RNG) stellt eine der bekanntesten Dämpfungsfunktionen dar, um Fehler insbesondere in der turbulenten Unterschicht an der Wand zu reduzieren. Allerdings wird auch mit diesem Modell die Turbulenz noch um ca. 20 % unterschätzt [Thangam et al., 1992; Zhou et al., 1994; Ehlers, 1998; Anwar et al., 2007]. Dieses Modell stellt jedoch eine verbreitete Methode dar, um die Strömungen in Homogenisatoren zu simulieren [Freudig, 2004; Floury et al., 2004a; Floury et al., 2004b].

## **2.9 Grundlagen des Simultanen Emulgierens und Mischens**

Dieses Kapitel stellt die Idee des neu entwickelten „Simultanen Emulgierens und Mischens“ (SEM) dar und zeigt auf, welchen grundlegenden Einfluss ausgewählte Parameter auf das Emulgierergebnis haben sollten. Anschließend wird dargestellt, welche wirtschaftlichen Vorteile mit dem SEM verbunden sind.

Die Grundidee des Simultanen Emulgierens und Mischens ist es, zwei Grundoperationen (Unit Operations) der Verfahrenstechnik zu kombinieren und damit Synergien zu nutzen. Unabhängig davon, wie das SEM geometrisch gelöst wird, müssen ein Hauptstrom, der die zerkleinernde Strömung erzeugt und damit das Emulgieren ermöglicht, und ein Mischstrom, der dem Hauptstrom zugemischt wird, vereint werden. Um die zwei Grundoperationen in einem Bauteil kombinieren zu können, sind mikrostrukturierte Bauteile notwendig, wie sie aus der Mikroverfahrenstechnik bekannt sind und angewendet werden. Sie bieten den Vorteil, Prozessparameter in einem lokal eng begrenzten Raum gezielt steuern zu können.

Technisch prinzipiell zur SEM-Technik ähnliche Geometrien sind Wasserstrahlpumpen [Prandtl et al., 1934] sowie der Micro-Jet [Penth, 2000]. Als Vorarbeiten zur SEM-Technik sind das Patent von Soavi [Soavi et al., 1976], die Arbeiten von Aguilar et al. [2006] und Kempa et al. [2006] sowie die HPPF-Düse zum Dispergieren hoch abrasiver Nano-Partikelaggregate [Sauter et al., 2008] zu nennen.. All diesen Düsen ist gemein, dass sie mit einem oder mehreren Hauptstrahlen eine energiefreisetzende Strömung in einem eng begrenzten Raum erzeugen, indem sie einen zweiten Strahl einbringen, der emulgiert, desagglomeriert, desaggregiert, zerkleinert oder homogen verteilt werden soll.

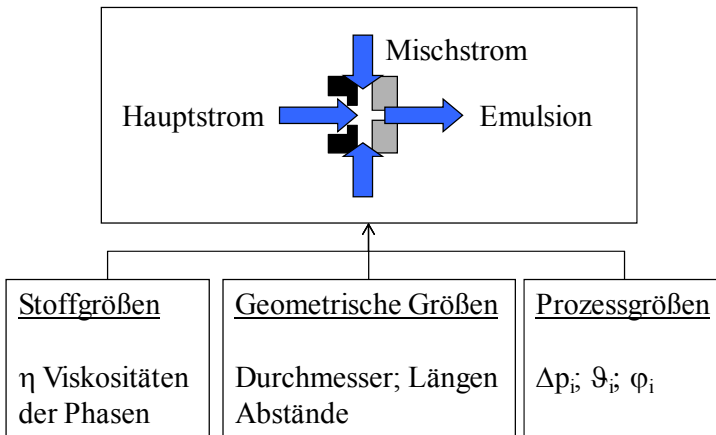


Abbildung 2.10: Prinzip des Simultanen Emulgierens und Mischens und Beispiele der untersuchten Größen.

Die Eigenschaften der mit dem Simultanen Emulgieren und Mischen hergestellten Emulsion, wie beispielsweise die Tropfengrößenverteilung, können sowohl über geometrische Größen als auch über Prozess- und Stoffgrößen beeinflusst werden. Als geometrische Größen können unterschiedliche Durchmesser, Längen und Abstände, als Stoffgrößen z. B. die Viskositäten  $\nu$  der Phasen und die Grenzflächenspannung  $\gamma$  und als Prozessgrößen der Druck  $p$ , die Temperatur  $\vartheta$  und der Dispersphasenanteil  $\varphi$  unterschieden werden.

2.9.1 Betriebsweisen

Der Dispersphasenanteil  $\varphi$  kann zwischen 0 und 100 % sowohl im Haupt- als auch im Mischstrom variieren. Aus den beiden Volumenströmen ergibt sich der Dispersphasenanteil des emulgierten Produkts. Zu unterscheiden sind dabei die Betriebsweisen, bei denen mit den reinen Phasen ( $\varphi = 0$  und 100 %) gearbeitet wird und jenen, die eine Rohemulsion, auch Premix genannt, von ( $0 \% < \varphi < 100 \%$ ) verwenden. Als Premix kann sowohl eine O/W- als auch eine W/O-Emulsion zum Einsatz kommen. In Abbildung 2.11 sind die sich ergebenden sieben Betriebsweisen (BW) zur Herstellung einer O/W-Emulsion dargestellt, bei denen keine Phaseninversion stattfindet.

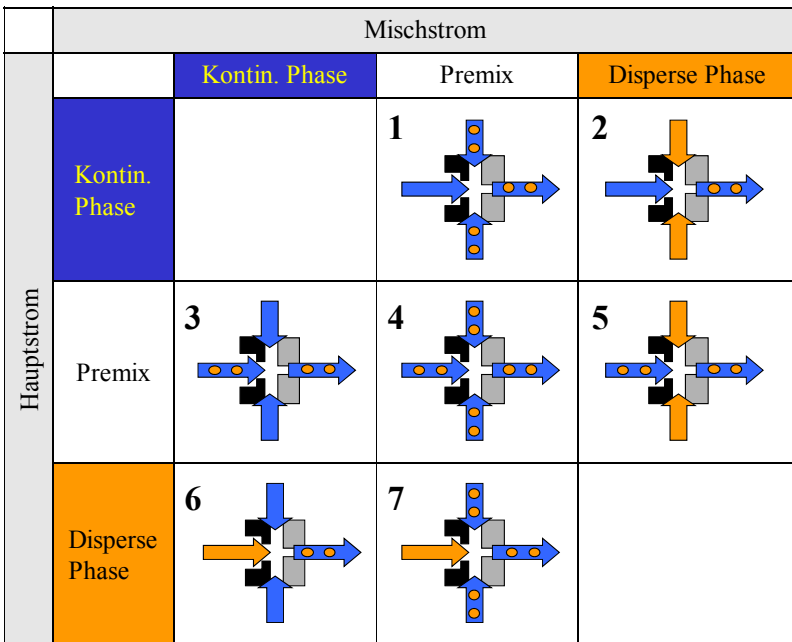


Abbildung 2.11: Mögliche Betriebsweisen (BW) beim SEM zum Herstellen von O/W-Emulsionen.

Die Betriebsweisen, bei denen sowohl der Haupt- als auch der Mischstrom die gleiche Phase enthalten, werden in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet, da es sich hierbei um reines Mischen handelt und keine Emulsion entsteht.

Für die Beschreibung der sieben unterschiedlichen Betriebsweisen ist die Differenzierung beim Herstellungsprozess der Emulsion bzw. des Tropfens zwischen dem primären und sekundären Tropfenaufbruch notwendig (s. Kapitel 2.3). Entsprechend wird im Folgenden auch beim SEM zwischen dem Simultanen primären Emulgieren und Mischen (SpEM) und dem Simultanen Homogenisieren und Mischen (SHM), was dem sekundären Tropfenaufbruch entspricht, differenziert.

Die Betriebsweisen, bei denen der Haupt- und Mischstrom unterschiedliche, aber reine Phasen enthält (BW 2 und 6), ermöglichen ein Simultanes primäres Emulgieren und Mischen (SpEM). Diese Betriebsweisen haben den Vorteil, dass keine Rohemulsion in einem vorangegangenen Schritt hergestellt werden muss. Dies kann somit z. B. zu einem deutlich einfacheren und kürzeren Prozess führen. Weiterhin ist es möglich, Phasen, die nicht mit hohem Druck oder hohen Temperaturen belastet werden dürfen, mit den zerkleinerungswirksamen Spannungen nach einer Hochdruckblende zu homogenisieren.

Bei Betriebsweise 2 wird mit der kontinuierlichen Phase der zerkleinerungswirksame Hauptstrom erzeugt und die disperse Phase seitlich zugemischt. Dies hat oft den Vorteil, dass mit niederviskosen Phasen, also meistens der kontinuierlichen Phase, höher turbulente Strömungen erzeugt werden können [Reynolds, 1883]. Höhere Turbulenz führt zu einem besseren Tropfenaufbruch. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich niederviskose Medien im Allgemeinen leichter pumpen lassen, was die technische Realisierung gerade bei der Hochdruckpumpe deutlich erleichtert. Diese Vorteile bei Betriebsweise 2 wenden sich bei Betriebsweise 6 gerade zu einem Nachteil. Beiden Betriebsweisen ist gemein, dass nur die Strömung nach der Zerkleinerungseinheit und somit hauptsächlich die Turbulenz zum Zerkleinern genutzt werden kann und die Grenzflächen bei der Zerkleinerung komplett neu mit Emulgatormolekülen belegt werden müssen.

In den Betriebsweisen 1, 3 und 4 werden ausschließlich schon existierende Tropfen zerkleinert, womit sie die reinen SHM-Betriebsweisen darstellen. In Betriebsweise 3 wird ein Premix über den Hauptstrom zerkleinert und anschließend mit der kontinuierlichen Phase vermischt. Die aus der Literatur bekannten zerkleinerungswirksamen Strömungen in Zerkleinerungseinheiten wie Dehn-, Scher-, kavitierende und turbulente Strömung [Tesch, 2002] treten auch bei dieser Betriebsweise 3 auf. Diese Betriebsweise wird in der vorliegenden Arbeit besonders hervorgehoben, da sie die Einzige ist, bei welcher der Mischstrom nicht an der Zerkleinerung beteiligt sein muss, sondern auch nur zur Tropfenstabilisierung genutzt werden kann. In dieser Betriebsweise kann der Emulgator sowohl mit dem Haupt- als auch Mischstrom zugegeben werden.

Bei Betriebsweise 1 wird mit der kontinuierlichen Phase eine zerkleinerungswirksame Strömung erzeugt, in der ein zugemischter Premix zerkleinert wird. Dies birgt den großen Vorteil, dass wieder nur die kontinuierliche und somit überwiegend niederviskose Phase über die Hochdruckbereiche der Anlage gefördert werden muss (HPPF-Düse [Sauter et al., 2008]). Der Premix kann den Emulgator beinhalten, so dass die Grenzflächen vorbelegt sein können. Unvorteilhaft an der Betriebsweise ist, dass mit dem Hauptstrom die zur Zerkleinerung nötige Turbulenz erzeugt werden muss und die Emulsion damit für hohe Energieeinträge bei konstantem Druck stark verdünnt wird.

Als letzte reine SHM-Betriebsweise ist die Betriebsweise 4 zu nennen, bei der sowohl über den Hauptstrom als auch über den Mischstrom ein Premix gefördert wird. Diese Betriebsweise hat den Nachteil, dass der über den Hauptstrom geförderte Teil der Emulsion die zerkleinerungswirksamen Strömungen vor, in und nach der Zerkleinerungseinheit erfährt, wohingegen die Tropfen des Mischstroms nur in der Turbulenz nach der Blende zerkleinert werden. Dies führt zu unterschiedlichen Belastungen der Tropfen in den beiden Strömen, welche in verschiedenen Tropfengrößenverteilungen resultieren können.

Bei den Betriebsweisen 5 und 7 findet sowohl primärer als auch sekundärer Tropfenaufruch statt. Beide Betriebsweisen ermöglichen es, mit nur einer Rohemulsionsherstellung eine Emulsion mit zwei unterschiedlichen Dispersphasen herzustellen.

Bei Betriebsweise 5 wird ein Premix über den Hauptstrom zerkleinert und über den Mischstrom die reine disperse Phase seitlich zugemischt. Hier erfährt der Premix die zerkleinerungswirksamen Strömung sowohl vor als auch nach der Zerkleinerungseinheit; der Mischstrom mit der 100 %-igen dispersen Phase jedoch wird nur durch die Strömung nach der Zerkleinerungseinheit zerkleinert. Bei Betriebsweise 7 wird die disperse Phase über den Hauptstrom zerkleinert und die Emulsion zugemischt. Hierbei werden beide Ströme nur durch die Strömung nach der Zerkleinerungseinheit zerkleinert.

Bei allen Betriebsweisen, bei denen die disperse Phase über den Mischstrom der Anlage zugeführt wird (BW 1, 2, 4, 5 und 7), muss diese möglichst früh nach der Zerkleinerungseinheit zugemischt werden, damit die zerkleinerungswirksame Strömung lange auf die Tropfen wirken kann. Bei der BW 4 entsteht nun der Konflikt, dass die Tropfen des Hauptstroms möglichst gut zerkleinert werden sollen, indem der Mischstrom die Zerkleinerung wenig stört und somit die zerkleinerungswirksame Strömung auf den Hauptstrom voll wirken kann, andererseits aber möglichst viel der zerkleinerungswirksamen Strömung für den Mischstrom genutzt werden soll.

Insgesamt können somit vier Hauptbetriebsweisen unterschieden werden (BW 1, 2, 3 und 6), mit deren Kombination sich die anderen Betriebsweisen ergeben. In dieser Arbeit werden daher in den meisten Fällen nur die vier Hauptbetriebsweisen 1, 2, 3 und 6 untersucht.

### **2.9.2 Prozessintensivierung (PI)**

Die Prozessintensivierung stellt eines der aktuellen Paradigmen der Prozessentwicklung dar. Hauptziel der Prozessintensivierung ist eine Reduktion der Anlagengröße, welche z. B. mit mikroverfahrenstechnischen Bauteilen ermöglicht wird. Hieraus ergeben sich weitere Ziele, wie die Energie- und Investitionskostenreduktion, höhere Produktqualität und -ausbeute und einfachere, umweltfreundlichere und sicherere Prozesse [Stankiewicz et al., 2004]. Geschichtlich gesehen hat die PI schon immer eine große Rolle gespielt, jedoch findet der Begriff PI erst mit den Arbeiten von Colin Ramshaw [1983] bei ICI auf dem Feld der ‚HiGee Destillation‘ stärkere Verbreitung.



Heute unterscheidet Strohrmann [2009] bei der Prozessintensivierung zwischen der Prozessintegration und der Prozessverstärkung. Unter Prozessintegration versteht er das Zusammenfassen von zwei oder mehr Unit-Operations in einem Apparat, woraus weniger Prozessstufen resultieren, wie es beim Simultanen Emulgieren und Mischen der Fall ist. Nachteil der Prozessintegration besteht darin, dass mit der Kopplung von zwei Grundoperationen Freiheitsgrade verloren gehen. Bei der Prozessverstärkung wird beispielsweise die Wärme- und Stoffübertragung intensiviert, was zu einer deutlichen Verkleinerung der Apparatdimensionen führt.

Als Vorteil aus der Prozessintensivierung können sich sowohl geringere Fixkosten durch geringere Investitionen als auch geringere variable Kosten ergeben. Als Zukunftstechnologie gilt die Prozessintegration aber hauptsächlich aufgrund der Möglichkeit neue Produkte, Produkteigenschaften und bessere Prozesse zu entwickeln [Hüther et al., 2005; Strohrmann, 2009].

### 3 ZIELSETZUNG DER ARBEIT

Allgemeines Ziel dieser Arbeit ist das Aufzeigen von Potentialen des Simultanen Emulgierens und Mischens zur Prozessintensivierung, wobei der Schwerpunkt auf dem Einfluss von geometrischen Größen, Stoff- und Prozessparametern auf die Tropfengrößenverteilung der damit hergestellten Emulsion oder Suspension liegt.

Hierzu werden die folgenden grundlegenden Fragen geklärt:

- Mit welcher der Betriebsweisen des SEM kann unter welchen Randbedingungen eine gewünschte Emulsion hergestellt werden?
- Welche Randbedingungen müssen eingehalten werden, um mit den einzelnen Betriebsweisen die gewünschte Emulsion herstellen zu können?
- Welche Möglichkeiten bestehen, die unterschiedlichen Betriebsweisen zu vergleichen und damit den Prozess des Emulgierens mit dem SEM zu optimieren?
- Welche wirtschaftlichen Vorteile ergeben sich aus der Herstellung von Emulsionen mit der vorgestellten SEM-Technik?

An drei Beispielen soll gezeigt werden, wie die SEM-Technik eingesetzt werden kann, um eine Prozessintensivierung durch effizientere Prozesse zu erreichen oder neue Produkte zu entwickeln.

Erstes Anwendungsbeispiel ist das Homogenisieren von Milch, bei dem die folgenden Fragen beantwortet werden:

- Welche Möglichkeiten gibt es, die heute bestehenden Limitierungen beim Homogenisieren zu überwinden und so die Zerkleinerung von Milchtropfen zu verbessern?
- Welchen Einfluss haben die Anlagen- und Prozessparameter wie Geometrie und die Temperatur beim Homogenisieren von Milch mit der SEM-Blende?
- Ist es möglich, anstatt einfacher Lochblenden auch Flachventile in der SHM-Technik zu nutzen?

- Welche allgemeinen Vor- und Nachteile ergeben sich für den Milchverarbeitungsprozess aus der SEM-Technik?

Milch ist eines der ältesten Produkte, das schmelzemulgiert wird. Von der Milchverarbeitung ist bekannt, dass die Milchemulgatoren sehr sensitiv gegenüber unterschiedlichen Prozessparametern sind. Generell ist beim Schmelzemulgieren die Auswahl des Emulgators eine schwierige und folgenreiche Entscheidung, womit sich folgende Fragen ergeben:

- Ist ein Emulgator für das Schmelzemulgieren überhaupt notwendig?
- Welchen Einfluss haben Prozessparameter wie die Temperatur auf das Homogenisiererergebnis beim Schmelzemulgieren allgemein?
- Welche der Betriebsweisen des SEM können beim Schmelzemulgieren sinnvoll eingesetzt werden?
- Welche Vor- und Nachteile ergeben sich mit dem SEM für den Schmelzemulgierprozess?

Eine Alternative zum Stabilisieren von Emulsionen mit niedermolekularen Emulgatoren stellen Nano-Partikel dar. Am dritten Beispiel, den Pickering-Emulsionen, sollen die Vor- und Nachteile beim Arbeiten mit Nano-Partikeln in der SEM-Blende erläutert werden. Hierbei wird folgenden Fragen nachgegangen:

- Welche Stoffbedingungen müssen erfüllt sein, um die Vorteile der SEM-Blende nutzen zu können?
- Welche Partikelkonzentration ist notwendig, um stabile Pickering-Emulsionen herstellen zu können?
- Welche Betriebsweisen des SEM sind zum Herstellen von Pickering-Emulsionen geeignet?

## 4 MATERIAL UND METHODEN

Dieses Kapitel stellt die in dieser Arbeit angewandte Methodik zur Herstellung und Charakterisierung der Emulsionen und die dabei genutzten Materialien zusammen. Weiterhin werden die zur Numerischen Strömungssimulation eingesetzten Methoden beschrieben.

### 4.1 Materialien und Anlagen

#### 4.1.1 Kontinuierliche und disperse Phasen

Bei den für diese Dissertation durchgeführten Versuchen wurden ausschließlich O/W-Emulsionen hergestellt. Wenn während der Versuche W/O-Emulsionen produziert wurden, wurde dies vermerkt, die Proben aber nicht weiter charakterisiert.

Für die Versuche mit den Modellsystemen wurde als kontinuierliche wässrige Phase demineralisiertes Wasser verwendet, in dem gegebenenfalls Emulgatoren gelöst waren. Als disperse Phase wurde in den Modellsystemversuchen wie in einigen vorausgegangen Arbeiten anderer Autoren [Tesch, 2002; Tesch et al., 2002] Pflanzenöl (Floreol Haagen GmbH, Saarbrücken) eingesetzt. Die dynamische Viskosität  $\eta$  des im gemessenen Bereich newtonschen Mediums beträgt ca. 60 mPa s bei Raumtemperatur.

Bei den Versuchen mit Milch wurde Magermilch (UHT) mit einem Fettgehalt von 0,3 Vol.-% Fett (Mibell, EDEKA oder Neuburger Milchwerke GmbH & Co. KG, Deutschland) und nicht homogenisierter Rahm (Sahne) mit 32 Vol.-% Fett (Molkereigenossenschaft Schrozberg, bezogen von Alnatura, Deutschland) und 42 Vol.-% (geliefert von der Firma Campina, Heilbronn) verwendet.

Für die Schmelzemulsionen wurden drei unterschiedliche Wachse als disperse Phase untersucht: Bienenwachs (weiß, CAS-Nr.: 8006-40-4, Charge 219106574, Carl Roth GmbH & Co., Karlsruhe), welches ein Naturprodukt ist, was zur Folge hat, dass es in der Zusammensetzung schwankt und grenzflächenaktive Substanzen enthält (Schmelztemperatur  $T_M = 62-65$  °C) und die Alkyl-Keten-Dimer-Wachse (AKD-

Wachs) Basoplast 80<sup>®</sup> und 90<sup>®</sup> (CAS-Nr.: 84989-41-3, BASF SE, Deutschland), welche einen Schmelzpunkt von  $T_M = 60\text{ °C}$  und  $65\text{ °C}$  haben.

In den Versuchen zur Herstellung von Pickering-Emulsionen wurde als disperse Phase ein Maiskeimöl (Mazola<sup>®</sup>, Unilever Deutschland Holding GmbH) verwendet, welches ein stark gereinigtes Öl ist und somit wenig grenzflächenaktive Substanzen enthält. Die dynamische Viskosität  $\eta$  des im gemessenen Bereich newtonschen Mediums beträgt ca.  $55\text{ mPa s}$  bei Raumtemperatur. Als kontinuierliche Phase der Emulsionen wurde demineralisiertes Wasser eingesetzt, dessen pH-Wert mit Salzsäure und Natronlauge eingestellt wurde.

### 4.1.2 Emulgatoren und Partikel

Im Modellstoffsystem wurde das anionische Tensid SDS (Natriumlaurylsulfat, Handelsname Texapon K1296, CAS-Nr.: 151-21-3, Henkel KgaA, Düsseldorf) als Standardemulgator eingesetzt, da es ein kleines Molekulargewicht ( $M = 288,4\text{ g/mol}$ ) hat und somit die Grenzflächenspannung in ca.  $1\text{ s}$  [Schröder, 1999, S. 100] auf eine Grenzflächenspannung von  $3\text{ mN/m}$  absenkt. Daher wird davon ausgegangen, dass SDS als Emulgator ideal geeignet ist, die neu geschaffenen Grenzflächen schnell zu stabilisieren und somit Koaleszenzerscheinungen zu unterbinden. Alternativ wurde als lebensmittelzugelassener Emulgator Tween 20 (Polyoxyethylen-(20)-Sorbitanfettsäureester, E 432, CAS-Nr.: 20-9005-65-6, Carl Roth GmbH & Co., Karlsruhe) verwendet, der die Grenzflächenspannung nach ca.  $10\text{ s}$  auf  $6\text{ mN/m}$  reduziert [Schröder, 1999, S. 100].

Die in den Versuchen verwendeten Silica-Nano-Partikel hatten einen Nominal-Durchmesser von  $x = 200\text{ nm}$  und  $12\text{ nm}$ . Als Partikel mit einem Nominal-Durchmesser von  $200\text{ nm}$  wurden AngstromSphere (Blue Helix Ltd, Crawley, UK) verwendet, welche nachweislich runde Partikel sind [Frith et al., 2008] und sich leicht in Wasser dispergieren lassen. Als Partikel mit einem Durchmesser von  $12\text{ nm}$  wurden Ludox HS-40 (Grace Davison, USA) eingesetzt. Um das Zeta-Potential der Silica-Partikel einzustellen, wurde der Nano-Partikelsuspension zusätzlich  $3\text{ mM}$  Lanthanchlorid (CAS-Nr.: 10025-84-0, Carl Roth GmbH & Co, Karlsruhe) zugesetzt,

was oberhalb der kritischen Flokkulationskonzentration der Silica-Partikel ist [Frith et al., 2008].

### 4.1.3 Aufbau der Versuchsanlagen

#### Versuchsanlage I

Ein Teil der Versuche wurde an einer Anlage am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) auf dem Campus Nord des KIT durchgeführt (siehe Abbildung 4.1). Die Versuchsanlage ist aufgebaut aus einer Membrankolbenpumpe, einer SPS-Recheneinheit zur Steuerung, Regelung und Datenerfassung und je nach Bedarf eingebauten Thermostaten zur Temperierung der unterschiedlichen Stoffströme. Die Membrankolbenpumpe besteht aus sechs Pumpenköpfen, die mit einer Antriebswelle  $120^\circ$  phasenverschoben angetrieben werden. Wie in Abbildung 4.1 gezeigt, werden die Pumpenköpfe a, b und c zur Förderung eines Stoffstroms und die Pumpenköpfe d, e und f zur Förderung eines zweiten Stoffstroms zusammengefasst. Durch die Phasenverschiebung um  $120^\circ$  ergibt sich für die jeweils drei Pumpenköpfe eine pulsationsarme Förderung. Beim Fördern zweier Stoffströme, z. B. Rahm und Magermilch, erfahren beide Stoffströme durch die gemeinsame Antriebswelle eine synchrone Pulsation. Die Daten der Messgeräte werden in der Steuerungs- und Regelungseinheit zusammengeführt. In dieser Anlage werden beide Volumenströme aus den jeweiligen Vorlagebehältern durch die Membrankolbenpumpe auf Betriebsdruck komprimiert, wobei der Rahmvolumenstrom zusätzlich mit einer Vordruckpumpe zur Membrankolbenpumpe gefördert wird. Im Anschluss an die Pumpe können die zwei Volumenströme jeweils mittels Mikrowärmeübertragern auf die benötigte Temperatur erhitzt werden. In der Zerkleinerungseinheit (meistens ein Typ der SEM-Blende) werden beide Fluidströme zusammengeführt. Vor dem Austritt kann bei Bedarf der Gesamtstrom über einen Mikrowärmeübertrager abgekühlt werden.

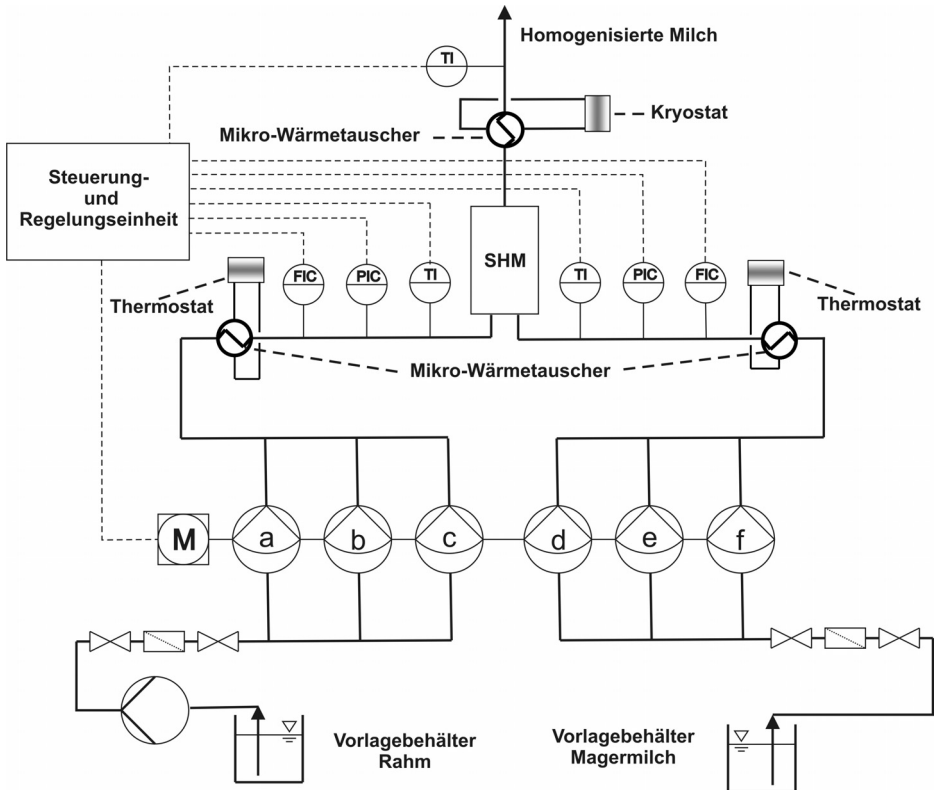


Abbildung 4.1: Fließbild der Versuchsanlage (Standort: IMVT, Campus Nord des KIT) [Köhler et al., 2007].

### Versuchsanlage II

Der Großteil der Versuche wurde an Anlagen auf dem Campus Süd des KIT im Bereich der Lebensmittelverfahrenstechnik (LVT) durchgeführt. In Abbildung 4.2 ist das Fließbild der Anlagen dargestellt.

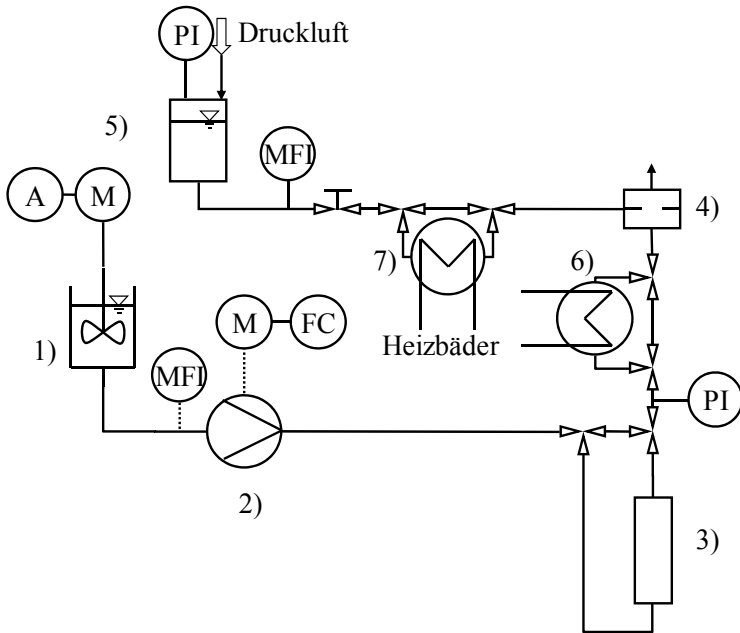


Abbildung 4.2: Fließbild der Anlage auf dem Campus Süd des KIT.

Grundsätzlich wurde ein Vorlagebehälter (1) für den Hauptstrom genutzt, der bei Bedarf temperiert wurde und in dem gerührt werden konnte. Der Volumenstrom vom Vorlagebehälter zur Hochdruckpumpe (2) wurde bei Bedarf mittels Massendurchflussmesser (MFI, CMF010, Micro Motion Inc.) gemessen. Bei den Hochdruckpumpen wurden je nach Einsatzbereich entweder die Einkolbenpumpe des Typs APV 2000 (SPX, APV Deutschland GmbH) mit einem Frequenzumrichter oder die Einkolbenpumpe des Microfluidizer M-110Y (Microfluidics Corp., Newton, USA) oder eine Zweikolbenpumpe (Übersetzungsverhältnis: 316:1, Dunze GmbH, Deutschland) genutzt. Da es sich bei allen drei Pumpen um Ein- bzw. Zweikolbenpumpen handelt, unterlag der Druck immer Schwankungen. Im Rahmen der Messgenauigkeit ergaben sich jedoch keine signifikanten Unterschiede in der Tropfengrößenverteilung beim Einsatz unterschiedlicher Pumpen. Der Druck wurde mit einem Rohrfeder-Manometer zwischen der Pumpe und der Zerkleinerungseinheit gemessen. Bei Versuchen, bei denen nur geringe Druckschwankungen auftreten sollen, wurde ein Pulsati-



onsdämpfer (3, HD Puffergefäß,  $V = 0,62 \text{ L}$ , max. Druck = 4.000 bar, Uhde High Pressure Technologies GmbH, Hagen) zwischen Hochdruckpumpe und Manometer geschaltet. Nach dem Manometer und vor der Zerkleinerungseinheit konnte bei Versuchen, bei denen die Temperatur eingestellt werden musste, ein (Kreuzstrom-) Mikrowärmeübertrager (6, Institut für Mikroverfahrenstechnik, Campus Nord, KIT) zwischengeschaltet werden. Es kann abgeschätzt werden, dass der Volumenstrom des Heizmediums aus dem Thermostat das 50- bis 100- fache des Volumenstroms des aufzuheizenden Fluids für die Homogenisierung beträgt. Aus der Wärmebilanz ergibt sich für das Heizmedium des Thermostats unter vernachlässigbaren Wärmeverlusten eine hinreichend kleine, gemessene Temperaturdifferenz zwischen Vor- und Rücklauf. Im Rahmen der Messungenauigkeit der Thermofühler kann angenommen werden, dass die Temperatur des zu homogenisierenden Fluids nach der Erwärmung ungefähr der Temperatur des Rücklaufs des Temperiergeräts entspricht. Aus diesem Grund wurde die Temperatur des Hauptstroms nach dem Mikrowärmeübertrager nicht mehr gemessen. Abschließend wurde der von den Pumpen komprimierte Hauptstrom über die Zerkleinerungseinheit entspannt.

Der Mischstrom wurde in einem Behälter (5) vorgelegt, bei dem bei Bedarf mit Druckluft ein Druck aufgebracht werden konnte. In einigen Versuchen wurde ein offener Behälter genutzt, in dem mit einem Blattrührer gerührt wurde, um einen Premix stabil zu halten. Auch der Mischstrom konnte mit einem wie im Hauptstrom baugleichen Massendurchflussmesser gemessen werden. Mit einer Mikrostellerschraube (Präzisionsventil) konnte der Volumenstrom zusätzlich eingestellt werden. Bevor der Mischstrom in die Zerkleinerungseinheit (4) gemischt wurde, konnte er ebenfalls über einen baugleichen Mikrowärmeübertrager des IMVT (7) temperiert werden.

### Verwendung der Versuchsanlagen

Alle Versuche, die in Kapitel 5 dargestellt werden, wurden unter Verwendung der Anlage II durchgeführt, wobei immer (außer in Kapitel 5.1.1) mit dem Pulsationsdämpfer gearbeitet wurde. Die Milchversuche wurden im Rahmen einer Kooperation durchgeführt, so dass die Anlage I für Versuche zur Verfügung stand (außer bei Versuchen mit den Flachventilen, diese wurden auf dem APV 2000 durchgeführt). Bei

den Schmelzemulgierversuchen wurde die Anlage II mit der Microfluidics-Pumpe ohne Pulsationsdämpfer verwendet, da dieser nicht temperierbar ist.

Bei Versuchen zur Herstellung von Pickering-Emulsionen wurde die Anlage II mit der Microfluidics-Pumpe ohne Pulsationsdämpfer und ohne Wärmeübertrager genutzt, da Schäden bzw. Ablagerungen an den Bauteilen nicht auszuschließen waren. Die Verwendung der Einkolbenpumpe des Mikrofluidizers führt insbesondere bei niedrigem Druck und wenigen Hüben pro Minute zu hohen Schwankungen im Volumenstrom des Hauptstroms, woraus ein instabiler Prozess z. B. bezüglich der Mischungsqualität resultieren kann.

### 4.1.4 Zerkleinerungseinheiten

Einfache Lochblenden: In einem Großteil der Versuche wurden einfache Lochblenden, wie sie in der institutseigenen Werkstatt gefertigt werden können, verwendet. In Abbildung 4.3 ist eine schematische Darstellung der modularen Blende dargestellt.

Die einfachen Lochblendenmodule bestehen aus einem Einlauf- und einem Auslaufbauteil, welches im Innendurchmesser  $E_d$  variiert werden kann. Eingesetzt werden Blenden mit unterschiedlichen Durchmessern bzw. Halsteilen  $B_{d2}$ . Wenn im Einlaufbauteil der Einlaufdurchmesser  $E_d$  auf 4 oder 8 mm vergrößert wird, wird dementsprechend der Blendendurchmesser  $B_{d1}$  angepasst. Falls nicht anders gekennzeichnet, wird der Einlauf- und Auslaufdurchmesser  $E_d = 2$  mm und der Blendeneinlaufdurchmesser  $B_{d1} = 1,5$  mm verwendet, welches somit die Standardkonfiguration für die Arbeit darstellt. Im Folgenden werden in den Diagrammen nur noch die Größen genannt, die generell variiert werden können.

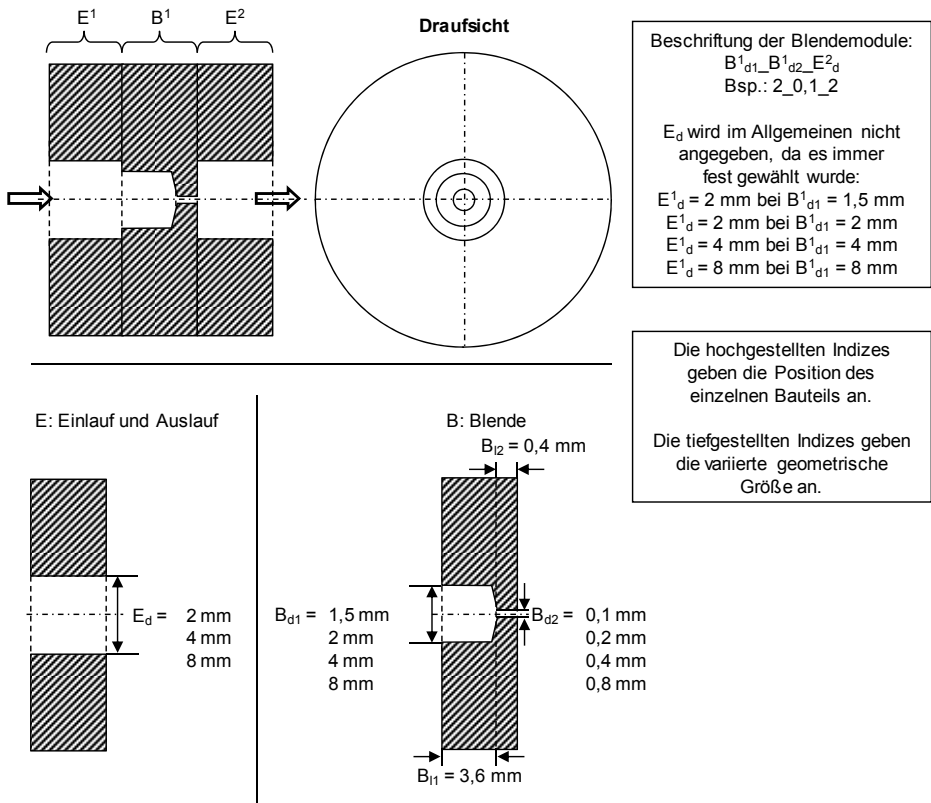


Abbildung 4.3: Skizze der modularen Blenden.

Die Einlauf- und Auslaufwinkel  $\alpha$  und  $\beta$  (siehe Abbildung 2.2) aller verwendeten Blenden werden in dieser Arbeit nicht weiter angegeben, da diese immer konstant gehalten wurden. Der Einlaufwinkel  $\alpha$  betrug  $36^\circ$  und der Auslaufwinkel  $\beta = 0^\circ$ .

APV 2000 Flachventil: Weiterhin wurde das am APV 2000 der Firma APV standardmäßig montierte Flachventil verwendet, welches in Abbildung 4.4 dargestellt ist. Dieses wurde eingesetzt, um einen Vergleich mit dem Stand der Technik zu ermöglichen

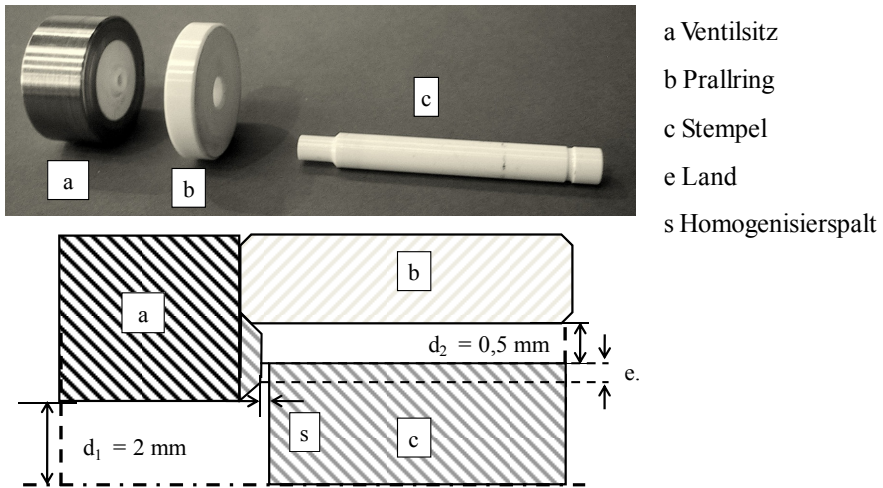


Abbildung 4.4: Foto und Skizze des verwendeten Flachventils vom APV 2000.

Das Flachventil zeichnet sich dadurch aus, dass das zu homogenisierende Medium axial einströmt, mit dem Stempel und dem Ventil Sitz radial und danach mit dem Prallring und Stempel wieder axial umgelenkt wird. Mit dem Abstand zwischen dem Ventil Sitz und dem Stempel des Ventils (Homogenisierspalt) kann der Druck unabhängig vom Volumenstrom eingestellt werden. Der parallele Bereich zwischen Stempel und Sitz wird auch als „Land“ bezeichnet.

Umlenkblenden: Von den Flachventilen ist bekannt, dass eine Dehnung im Einlauf und ein kurzes Land (siehe Abbildung 4.4) das Homogenisierergebnis verbessert [Köhler et al., 2008b]. Aus diesem Grund wurde eine Umlenkblende (Kürzel U, Blende 1769) und eine Umlenkblende mit zusätzlicher Dehnung (Kürzel UD, Blende 1770) konstruiert (siehe Abbildung 4.5).

In diesen Blenden strömt die Rohemulsion durch einen runden Kanal ein, wird dann in einen rechteckigen Kanal umgelenkt und fließt nach erneuter Umlenkung durch einen runden Kanal aus. Hierbei unterscheiden sich die beiden Blenden darin voneinander, dass der rechteckige Kanaldurchmesser bei der U-Blende konstant bleibt und

bei der UD-Blende sich dieser ungefähr vom Einlaufdurchmesser auf 0,25 mm verjüngt.

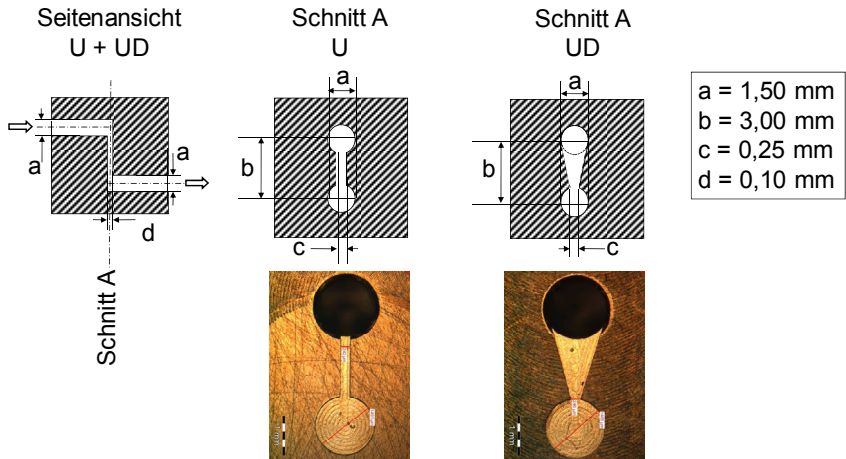


Abbildung 4.5: Skizze und mikroskopische Aufnahme der Umlenkblende (U) und der Umlenkdehnblende (UD).

Zerkleinerungseinheiten von Microfluidics (Microfluidics Corp., Newton, USA): In den hier beschriebenen Versuchen wurden sowohl eine Y-Interaction Chamber (F20Y 75 $\mu\text{m}$  Ceramic, Seriennummer #5880) als auch eine Back Pressure Modul Z-Interaction Chamber (H30Z 200 $\mu\text{m}$ , Seriennummer #1955) verwendet. Beide Kammern sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Im Neuzustand hatte die Interaktionskammer mit der Seriennummer #5880 eine Durchflussrate von 290 ml/min bei 10 000 PSI (690 bar) und das Back Pressure Modul mit der Seriennummer #1955 eine Durchflussrate von 430 ml/min bei 5 000 PSI (345 bar).

#### 4.1.5 Typen des SEM und deren Geometrien

In der vorliegenden Arbeit wurden drei grundsätzlich verschiedene Typen des SEM verwendet. Der erste Typ wurde am Institut für Mikroverfahrenstechnik des Forschungszentrums Karlsruhe (Campus Nord des KIT) als ein komplettes Bauteil gefe-

tigt. Auf dem Campus Süd des KIT wurde der zweite Typ, und zwar ein modularer Blendenblock, hergestellt, um unterschiedliche Parameter einfacher verändern zu können. Abschließend wurde an einem dritten Typ überprüft, inwieweit die Idee des SEM auch auf die Flachventiltechnik übertragbar ist.

### Typ I-SEM-Blende

Für die ersten Prototypen wurde eine Kombination aus einem T-förmigen Mikromischer und einer Homogenisierblende gewählt und am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) auf dem Campus Nord des KIT gefertigt. Abbildung 4.6 zeigt sowohl die eigentliche Homogenisierblende (Schlitzblende) als auch deren Auslaufgebiet, das gleichzeitig die Mischzone darstellt. Die I-SEM-Blende zeichnet sich dadurch aus, dass alle Strukturen rechtwinklig sind, da sie mit Mikrofräsern hergestellt wurden. Weiterhin wurde die gesamte Geometrie in einem Bauteil gefertigt. Insgesamt wurden fünf Bauteile in dieser Arbeit untersucht, bei denen nur die Distanz zwischen Blendenbohrungsausgang (siehe Abbildung 4.6, 2) und Zumischung mit  $l = 0, 1, 3, 5$  und  $7$  mm variiert wurde. Der komprimierte Hauptstrom wird über den Einlaufkanal vor der Blende (1) über die Blendenbohrung entspannt und verlässt die Geometrie über den Auslaufkanal (3). Der Mischstrom wurde über zwei Auslaufkanalflächen in einem rechten Winkel zugemischt. Die T-förmige Zumischung ermöglicht hohe lokale Turbulenz und damit eine schnelle Vermischung [Horn et al., 2001].

Die Mischgeometrie (Mischeinlassbreite und -länge) der I-SEM-Blende wurde, basierend auf Ergebnissen von Strömungssimulationsrechnungen, mit dem Ziel optimiert, dass der Großteil der aus der Blende austretenden Flüssigkeit zentral in die Mischstrahlen eintritt und nicht seitlich an eine der Wände gedrückt wird.

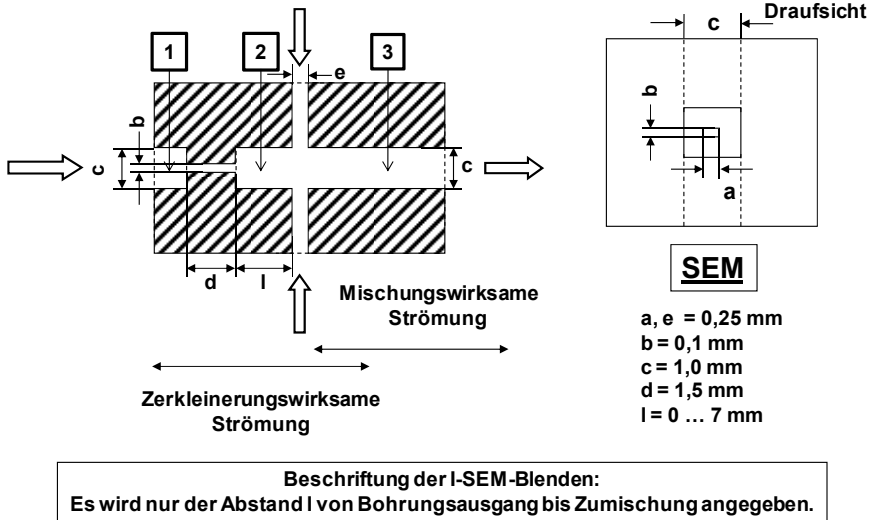


Abbildung 4.6: Skizze der I-SEM-Blende.

In der I-SEM-Blende wurde ein Mischungsverhältnis von Haupt- zu Mischstrom von 1:10 bei einem Druckverhältnis von 10:1 angestrebt, um Rahm mit prozesstypischen Fettgehalten aus dem Separator direkt im Hauptstrom einsetzen zu können, ohne weitere Mischschritte zu benötigen. Das Flächenverhältnis des Blendenausgangs zum Ausgang der Zumischung wurde in Vorversuchen durch Strömungssimulationsrechnungen optimiert und lag beim Durchsatz der Laboranlage bei  $0,025 \text{ mm}^2 / 0,5 \text{ mm}^2$ . Mit den Stoffströmen Rahm (32 Vol.-% Fett) und Magermilch (0,3 Vol.-% Fett) konnte auf diese Art und Weise Milch mit einem Fettanteil von ca. 3,5 Vol.-% in einem einzigen Prozessschritt hergestellt werden. Die Druckdifferenz zwischen Hauptstromeingang und Ausgang wurde zwischen 50 und 300 bar variiert. Der Volumenstrom der Magermilch verteilte sich auf zwei gegenüber liegende Zumischstellen und der Zumischdruck lag im Bereich von 5 – 30 bar.

Wie die oben stehenden Ausführungen zeigen, wurde diese Geometrie ausschließlich für die Betriebsweise 3 (siehe Abbildung 2.11) optimiert. Allerdings kann die Geometrie auch für andere Betriebsweisen genutzt werden.

Typ II-SEM-Blende

Mit den aus den Versuchen gewonnen Erkenntnissen mit der I-SEM-Blende wurde auf dem Campus Süd des KIT eine modulare SEM-Blende entwickelt, die im Weiteren als II-SEM-Blende bezeichnet wird. Diese zeichnet sich durch einen modularen Aufbau aus, so dass beliebige Strukturen montiert werden können (siehe Abbildung 4.7).

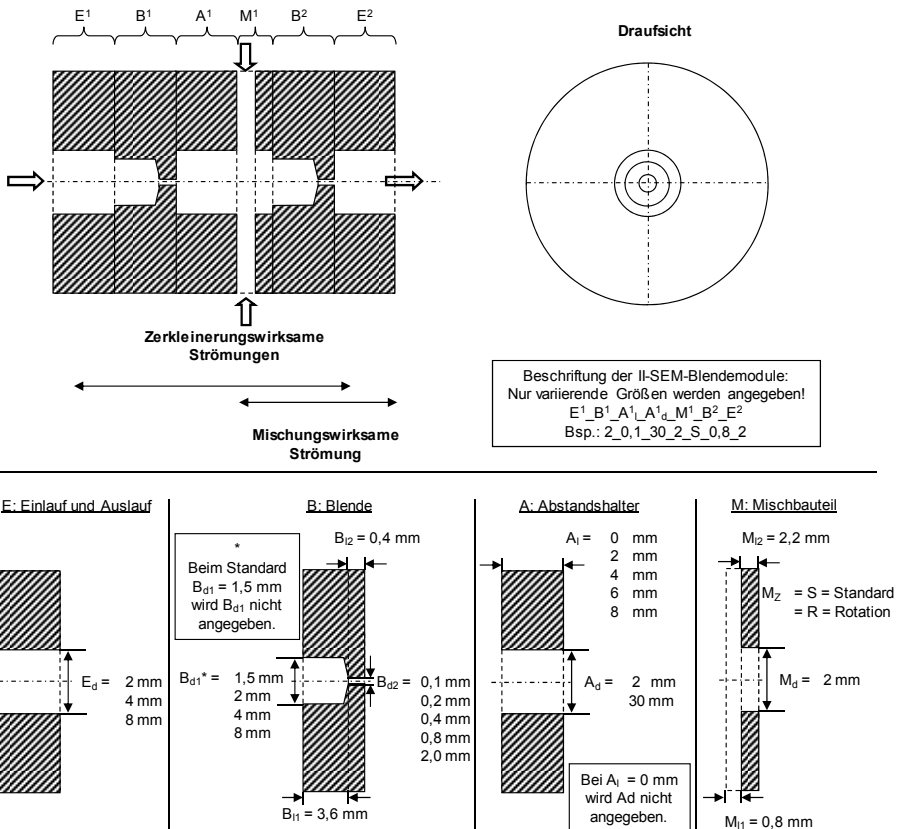


Abbildung 4.7: Skizze der modularen II-SEM-Blenden.

Jede II-SEM-Blende hat ein Einlauf- und Auslaufbauteil (E), das jeweils nur im Durchmesser ( $E_d$ ) variiert werden kann. Anschließend wird immer eine Blende (B)



eingebaut, die aus einer breiten Bohrung ( $B_{d1}$ ) und der eigentlichen Blendenbohrung ( $B_{d2}$ ) besteht. Anstelle der einfachen Lochblenden können auch modifizierte Lochblenden verwendet werden, um die Zerkleinerung auf das Stoffsystem hin zu optimieren [Aguilar et al., 2008]. Bei den II-SEM-Blenden folgt ein Abstandsstück (A), das die Distanz bis zum Mischstück bestimmt. Mit diesem kann der Abstand von  $A_1 = 0$  bis 8 mm variiert werden. Anschließend kommt das eigentliche Mischstück, über das der Mischstrom dem Hauptstrom zugeführt wird. Hierbei kann zwischen einer orthogonalen (Standard-) und orthogonalen rotierenden (Rotations-) Zumischung variiert werden, bei der durch eine tangentialen Zumischung der Mischstrom in Rotation versetzt wird. Abhängig vom Bedarf kann eine weitere Blenden-, Abstandsstück- und Mischstück-Kombination ergänzt werden. Abschließend kann mit einer letzten Blende ein Gegendruck erzeugt werden, welcher gerade in der Milchindustrie eine entscheidende Rolle spielt (siehe Kapitel 2.5). Die modulare II-SEM-Blende wird mit einem Auslaufbauteil (E) beendet.

Hauptunterschied zwischen den beiden SEM-Blenden ist, dass bei der II-SEM-Blende das Unterdruckgebiet nach der Blende genutzt werden kann, um den Mischstrom einzusaugen. Bei der I-SEM-Blende wird hingegen der Unterdruck nur in sehr geringem Maße genutzt, so dass immer mit einem gewissen Druck zugemischt werden muss.

## 4.2 Methoden

### 4.2.1 Batchweise Herstellung von Pickering-Emulsionen

Pickering-Emulsionen wurden zum Vergleich mit den Ergebnissen aus den Hochdruckemulgierversuchen ebenfalls mit einem Rotor-Stator-System hergestellt. Als Rotor-Stator-System wurde ein Ultraturrax T25 mit einer S 25 N – 10 G Dispergiereinheit (Durchmesser 7,5 mm, IKA<sup>®</sup> Werke GmbH & Co. KG, Deutschland) verwendet. Die Emulsionen wurden in einem 200 mL-Schnappdeckelglas bei einer Umdrehungszahl von 13.500 UpM für zwei Minuten homogenisiert.

### 4.2.2 Partikelgrößenmesstechnik

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Bestimmung der Qualität der Emulsion neben der optischen Begutachtung hauptsächlich die Partikelgrößenmesstechnik genutzt. Zur Messung der Partikel- und Tropfengrößenverteilungen standen sowohl der Beckman Coulter LS 230 als auch der LS 13320 (beide Coulter Electronics GmbH, Krefeld) zur Verfügung. Beide Geräte funktionieren nach dem Prinzip der Laserbeugung mit der Polarized Intensity Differential Scattering (PIDS)-Technik und liefern somit im Messbereich von 0,04 - 2000  $\mu\text{m}$  die gleichen Messergebnisse bei einer identischen Probe.

Tabelle 4-1: Verwendete optische Modelle für die unterschiedlichen Substanzen.

Stoffsystem	Kontinuierliche Phase	Disperse Phase	
	Real-Anteil	Real-Anteil	Imaginär-Anteil
Modellsystem	1,333	1,473	0
Milch	1,329	1,45	0,0001
Schmelzemulsionen	1,333	1,474	0
Pickering-Emulsionen	1,333	1,465	0

Als Kenngröße zur Charakterisierung der erhaltenen Partikel- und Tropfengrößenverteilungen wurde der  $x_{90,3}$ -Wert gewählt, da er ein Maß für die größten Tropfen in der Verteilung darstellt. Der  $x_{90,3}$ -Wert ist definiert als die Partikelgröße, bei der 90% des Dispersphasenvolumens der Tropfen kleiner sind, und stellt damit das 90%-Quantil der Volumenverteilung dar [DIN ISO 9276-2, 2009]. Die Verteilungen wurden mit dem  $x_{90,3}$ -Wert und nicht mit dem  $x_{100,3}$ -Wert charakterisiert, da dieser weniger sensitiv gegenüber Ausreißern ist und trotzdem noch ein Maß für die großen Tropfen in der Verteilung darstellt. Weiterhin können mit dem  $x_{90,3}$ -Wert zuverlässige Ergebnisse bezüglich der Vorhersage des Aufräumens der Dispersphase in einer Probe erreicht werden.

Die großen Tropfen sind für die meisten Anwendungen von großem Interesse, da oft nur wenige große Partikel die Qualität der Emulsion z. B. durch Aufräumen stark reduzieren. Außerdem können in vielen Modellen zur Beschreibung der Tropfenzerkleinerung nur die größten Tropfen berechnet werden (siehe Kapitel 2.4.4).

In den Fällen, in denen die Phasengrenzfläche eine Rolle spielt oder eine weitere charakteristische Größe der Verteilung betrachtet werden soll, wird der Sauterdurchmesser  $x_{1,2}$ , in der Literatur auch  $d_{3,2}$  genannt, von den Verteilungen angegeben. Diese Größe ist der Mittelwert der Oberflächenverteilung und somit ein Maß für die spezifische Grenzfläche im System.

Bei jeder Messung treten Störgrößen („Fehler“) auf. Dabei können systematische und stochastische Störgrößen in Versuchen unterschieden werden [vgl. Casties et al., 2000, S. 66ff]. In der vorliegenden Arbeit wird davon ausgegangen, dass keine systematischen Störgrößen die Ergebnisse relevant beeinflussen. Allerdings treten stochastische Störgrößen auf, bei denen zwischen den stochastischen Störgrößen der Charakterisierung der Probe, wie z. B. Unregelmäßigkeiten bei der Probenentnahme oder schlechte Vermischung im Gerät, und den restlichen Fehlern, die von der Vorbereitung des Versuchs bis zur Probenentnahme entstehen, differenziert wird. Um die Fehler bei der Charakterisierung der Proben einzugrenzen, wurden durch Wiederholung der Messungen (mindestens zweimal) Schätzwerte für jede Probe ermittelt. Um alle restlichen stochastischen Fehler quantifizieren zu können, wurden die Versuche, bei denen Fehlerbalken (Standardabweichung) angegeben sind, mindestens dreimal komplett, d. h. vom Ansetzen der Proben über den Aufbau der Anlagen und die Durchführung der Versuche bis hin zur Probenentnahme, durchgeführt.

In den Diagrammen, in denen in doppellogarithmischer Darstellung die Tropfengröße über der Energiedichte aufgetragen ist, werden die Kennwerte mit einer linearen Ausgleichsgerade verbunden, da laut Energiedichtekonzept (siehe 2.4.7) bei reiner Zerkleinerung ein linearer Abfall zu erwarten ist. In allen anderen Diagrammen werden Ausgleichsgeraden genutzt, um dem Betrachter ein leichteres Verständnis zu ermöglichen.

### Milch

Standardmäßig müssen die Proben zur Messung verdünnt werden, um die zur Messung benötigte Partikel-Konzentration zu erreichen (Einzelstreuung). Bei Kuhmilch, sowohl bei Rohmilch als auch bei homogenisierter Milch, kann dazu prinzipiell Wasser eingesetzt werden, da dies der Molke als kontinuierliche wässrige Phase chemisch als auch physikalisch sehr ähnlich und somit keine Destabilisierung der Probe zu erwarten ist. Charakteristisch an der Messung ist, dass die Hauptfraktion der Partikel von Rohmilch eine Größe von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  aufweist. Auffällig ist jedoch eine zweite Fraktion bei ca. 0,1  $\mu\text{m}$ , die auf eine zweite Partikelfraktion, die Caseinmizellen, hinweist. Dieser zweite Peak ist jedoch nicht mehr detektierbar, wenn die Milch vor der Messung mit einer Lösung von SDS und EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure, Titrierkomplex II, Cas Nr.: 60-00-4, Carl Roth GmbH & Co., Karlsruhe) verdünnt wird. Zur Herstellung der SDS-EDTA-Lösung wurde in demineralisiertem Wasser jeweils 0,5 Gew.-% der beiden Substanzen gelöst. EDTA ist ein Komplexbildner, der mit Calcium einen Komplex bildet. Wird er beispielsweise zu Milch hinzugegeben, löst er das Calcium aus den Caseinaggregaten und zerstört so deren Struktur. Bei Zugabe von EDTA werden sowohl freie Caseinaggregate in der Molke als auch die an der Oberfläche der Milchfettpartikel adsorbierten Caseinaggregate aufgelöst. Als Folge verschwindet die Fraktion mit der Partikelgröße bei ca. 0,1  $\mu\text{m}$ , die durch die Caseinmizellen (-aggregate) gebildet wurde. Auch die Caseinaggregate in der Milchfettkugelgrenzfläche werden aufgelöst, was eigentlich die Fettkugeln destabilisieren und eine Aggregation derselben auslösen sollte. Der Verlust an Grenzfläche stabilisierendem Material wird jedoch durch das SDS kompensiert, so dass die Milchfettpartikel weiterhin stabil bleiben. Daher kann mit diesem Verfahren die reine Milchfettpartikelgröße bestimmt werden, ohne eine Verfälschung durch in Milch immer vorhandenen Caseinmizellen zu haben [Köhler et al., 2008b].

Bei der Hochdruckhomogenisation von Milch kommt es – je nach Prozessführung – oft zu einer Aggregation der gerade zerkleinerten Fettkugeln, da manche Caseinaggregate nicht nur an einem sondern gleichzeitig an mehreren Fetttropfen adsorbieren und so Brücken zwischen den Tropfen aufbauen. Da bei der Zugabe von SDS-EDTA-Lösung vor der Messung alle Caseinmizellen zerstört werden – auch

diejenigen an den Fettpartikelgrenzflächen, werden auch Agglomerate aus den Fettpartikeln aufgelöst [Strawbridge et al., 1995]. Da sich die Struktur von Fettpartikeln durch eine SDS-EDTA-Lösung nicht verändern kann, lässt sich die Reduktion der Partikelgrößen nur durch das Zerstören von Fettkugelagglomeraten erklären.

Die vorgestellte Probenpräparation und Messmethodik erlaubt es damit, nicht nur die in Kuhmilch immer vorhandenen unterschiedlichen Partikelfractionen (Caseinaggregate bzw. -mizellen und Butterfettpartikel) zu unterscheiden, sondern auch mögliche Aggregationserscheinungen, die bei der Verarbeitung der Rohmilch zu homogenisierter Milch auftreten, zu detektieren. Letzteres ist eine wichtige Basis, um den Prozess optimieren zu können [AiF FV 14073 N, 2008].

### Messen der Tropfengrößenverteilungen von Pickering-Emulsionen

Beim Messen der Tropfengrößenverteilung von Pickering-Emulsionen tritt das Problem auf, dass die verfügbaren Laserbeugungsgeräte die Lichtbeugungstheorie für nur 2-phasige Stoffsysteme implementiert haben. Bei Pickering-Emulsionen liegen jedoch drei Phasen (kontinuierliche und disperse Phase und Partikel) vor. Zur Gegenkontrolle der Tropfengröße wurden lichtmikroskopische Aufnahmen gemacht, die mit den Ergebnissen der Laserbeugung gut übereinstimmen. Bei den Emulsionen mit den 12 nm Silica-Partikeln liegen weiterhin die Partikel unterhalb der Messgrenze des Geräts, weshalb sie nicht detektiert werden können. Damit wird der Einfluss der Partikel in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt und die Tropfengrößenverteilungen mit einem Laserbeuger ermittelt.

#### **4.2.3 Weitere eingesetzte Messgeräte**

Die weiteren zur Charakterisierung der Partikel und Emulsionen herangezogenen Methoden und Geräte sind in folgender Tabelle dargestellt:

Messgröße	Gerät	Hersteller
Zeta-Potential $\zeta$ [mV]	AcoustoSizer II	Colloidal Dynamics, USA
	Dielektrizitätskonstante $\epsilon' = 3,8$ ; Konzentration = 3 Gew.-%; Density Ratio = 2	
	Delsa Nano	Coulter Electronics GmbH, Krefeld
	angelegte Zellspannung = 60 V	
Viskosität $\eta$ [mPa s]	Rheostress RS 150	HAAKE, Deutschland
	Platte/Platte PP35-Ti; Spalt = 0,2 mm, Zeit der Messung = 3 min, Schergradientrampe linear 0,0 - 10,0 Pa, Temperaturen +/- 0,1 °C	
Erstarrungstemperatur $T_E$ [°C]	DSC 2920 Modulated	TA Instruments, USA
Grenzflächenspannung $\gamma$ [mN/m]	DCAT 11, Wilhelmy-Platte	DataPhysics Instruments GmbH, Deutschland

#### 4.2.4 Statistische Versuchsplanung

Ziel der statistischen Versuchsplanung ist mit möglichst wenigen Versuchen den Wirkzusammenhang zwischen Einflussfaktoren (Versuchsparametern) und Zielgrößen möglichst genau zu ermitteln. Bei der Gestaltung der statistischen Versuchsplanung (Versuchsdesign) wurde die Software Design Expert® 7.1.6 (Stat-Ease, Inc. USA) eingesetzt. Diese Software erlaubt die statistische Auswertung von Versuchsergebnissen, sofern das Versuchsdesign gemäß den Vorgaben der Software gewählt wurde. Da aus technischen und zeitlichen Gründen nicht alle Versuchsparameter untersucht werden konnten, wurden die Versuche auf verfahrenstechnisch gut steuerbare, gut messbare und theoretisch gut erforschte Variablen reduziert. In den meisten Fällen ergibt sich somit in der Arbeit ein univariates Design.

Die statistische Versuchsplanung wurde im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt, sobald es Abhängigkeiten der Partikelgröße  $x_{90,3}$  von zwei unabhängigen, aber interagierenden Variablen bzw. Prozessparametern, wie z. B. dem Druck und Volumenstrom, zu

untersuchen galt. Für das Verstehen bzw. Optimieren der Prozessbedingungen steht im Design Expert® die Response Surface Methodology (RSM) zur Verfügung, mit der die Abhängigkeit der zu untersuchenden Größe von zwei Faktoren unmittelbar beschrieben werden kann. Im Design Expert® wurde das Central Composite – Design (circumscribed,  $\alpha = 1,41421$ , rotatable) gewählt, da dieses den Einfluss auf die Zielgröße am exaktesten abbildet. Die Fit-Funktion mit der geringsten Abweichung (dem größten Bestimmtheitsmaß  $R^2$ ) wurde ausgewählt und ist im Anhang 10.16 angegeben.

### **4.2.5 Durchführung der numerischen Strömungssimulationen**

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte des Simulationsprozesses dargestellt und diskutiert.

#### Erstellen des Rechengitters

In dieser Arbeit wird die Finite-Volumen-Methode angewendet, um das Fluid in den gegebenen Symmetrien zu simulieren. Um die gesamte Geometrie und darin die kleinen Volumina (das so genannte Rechengitter) zu erstellen, wurde die kommerziell erhältliche CAD-Software Gambit® 2.3.16 (ANSYS Germany) verwendet.

Mit Gambit wurden sowohl tridiagonale als auch hexagonale Netze erstellt, um die Unabhängigkeit der Lösung vom Netz zu zeigen. Für die verwendeten Geometrien wurden Netze mit bis zu 600.000 Zellen erzeugt, womit die mittlere Zelllänge unter der Kolmogorov-Länge liegt. Daher können die Netze als fein genug für die simulierten Geometrien betrachtet werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das gleiche Strömungssimulationsergebnis auch mit Simulationen von bis zu 300.000 Zellen erreicht wird, was zusätzlich die ausreichende Feinheit der Netze bestätigt.

Da stationäre RANS-Modelle verwendet wurden und ein Großteil der Geometrien achsensymmetrisch waren, konnten die meisten Simulationen zweidimensional mit Symmetrieachse durchgeführt werden, was eine sehr hohe Genauigkeit (kleine Zellkantenlänge) ermöglicht. Bei einigen Simulationen lag keine Achsensymmetrie vor, weshalb diese flächensymmetrisch und dreidimensional simuliert wurden.

### Numerische Strömungssimulation

Die Numerische Strömungssimulation wurde mit der kommerziell verfügbaren Software Fluent<sup>®</sup> 6.3.26 (ANSYS Germany) durchgeführt.

Mathematisches Modell: Die Simulation der Turbulenz wurde mit dem Wirbelviskositätsmodell Renormalization-group (RNG)- $\kappa$ - $\epsilon$ -Modell mit Standardwerten der Software Fluent<sup>®</sup> 6.3.26 modelliert ( $C_\epsilon = 0,0845$ ;  $C_{\epsilon 1} = 1,42$ ;  $C_{\epsilon 2} = 1,68$ ; Wall Pr Number =  $0,85$ ; Standard-Wall Function).

Diskretisierungs- und Lösungsmethode: Die in dem mathematischen Modell enthaltenen Differentialgleichungen erster Ordnung wurden mit den Standard-Relaxationsfaktoren modelliert und die Geschwindigkeit mit der „Simple“-Methode mit dem Druck gekoppelt. Als Solver wurde der implizite, druck- und zellbasierte Green-Gauss-Algorithmus gewählt, wobei mit den absoluten Werten der Geschwindigkeit gerechnet wurde.

Rand- und Anfangsbedingungen: Die Strömung wurde einphasig, inkompressibel und isotherm mit einem newtonschen Fluid simuliert. Als Standardfluid wurde Wasser bei einer Temperatur von  $\vartheta = 20\text{ °C}$  mit den konstanten Werten der Dichte  $\rho = 998,2\text{ kg/m}^3$ , der spezifischen Wärmekapazität  $c_p = 4182\text{ J/(kg K)}$ , der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda = 0,6\text{ W/(m K)}$  und der dynamischen Viskosität  $\eta = 0,001003\text{ kg/(m s)}$  verwendet.

Durch die Beschränkung in der Größe des Rechengitters muss das zu untersuchende Gebiet mit Randbedingungen klar definiert werden. In dieser Arbeit werden Inlets (Bereiche, an denen die Flüssigkeit in das Netz „fließt“), Outlets (Bereiche, an denen die Flüssigkeit das Netz „verlässt“), Symmetrieachsen bzw. -ebenen und Wände verwendet. Bei der Definition der Randbedingungen ist darauf zu achten, dass diese keinen falschen Einfluss auf die Simulation haben, was wie folgt sichergestellt wurde:

Von der zurückspringenden Stufe ist z. B. gut bekannt, dass das anströmende Fluid einen ganz entscheidenden Einfluss auf die Turbulenz hat [Kaiktsis et al., 1991; Kaiktsis et al., 1996]. Tesch [2002] konnte jedoch zeigen, dass es vor einfachen Lochblenden zu einer Einlaufströmung kommt, welche laminar bleibt und in der es zu



keinem Tropfenaufbruch kommt. Daher wird in der vorliegenden Arbeit das Inlet vor der Blende nicht weiter untersucht, sondern als laminar angenommen.

Das Outlet wurde in den Simulationen immer so weit vom Halsteil entfernt gelegt, dass die turbulente kinetische Energie  $k$  auf Anfangswerte abgeklungen war und sich ein laminares Strömungsprofil ausgebildet hatte. Damit konnte gewährleistet werden, dass es keine signifikanten Rückströmungen gab. Die so genannte turbulente Rückfluss-Intensität wurde in allen Fällen mit 4% angenommen. Ansonsten wurden die Standard-Einstellungen von Fluent® 6.3.26 bei den Randbedingungen übernommen.

Abbruchbedingungen: Die Simulationen wurden abgebrochen, sobald in den Residuals keine Änderungen mehr erkennbar waren. Anschließend wurden die Simulationen ausgewertet, wenn keine physikalischen Unstimmigkeiten in den Simulationen festgestellt werden konnten. Bei den meisten Simulationen wurden somit Residuals erreicht, die unter  $10^{-10}$  lagen.

Postprocessing: Im Postprocessing werden die Ergebnisse der Simulation ausgewertet. Zur Auswertung wurden graphische Darstellungen der Geschwindigkeit, des Drucks, der turbulenten kinetischen Energie und der Dissipationsrate sowie die Maxima dieser Werte auf den Schnittebenen, häufig einer Symmetrieebene, genutzt. Mit dieser Methode kann der Fluss durch die Struktur leicht dargestellt werden. Weiterhin wurden die Volumenströme über die In- und Outlets ausgewertet. Eine dritte Möglichkeit ist das so genannte „particle tracking“, wobei Partikel durch das Volumen verfolgt werden und die Daten wie Geschwindigkeit, Konzentration oder Druck aufgezeichnet werden.

## **5 SIMULTANES EMULGIEREN UND MISCHEN**

Das Ziel dieses Kapitels besteht in der Darstellung und Beschreibung der grundlegenden Zusammenhänge des Simultanen Emulgierens und Mischens (SEM). Hierbei wird darauf eingegangen, welche Betriebsweisen beim SEM möglich sind und welche aus Effizienzgründen zu favorisieren sind. Weiterhin wird der grundlegende Einfluss der Geometrie und ausgewählter Parameter auf die Zerkleinerung und Stabilisierung der Tropfen dargestellt und diskutiert. Abschließend wird aufgezeigt, welche Möglichkeiten sich für neue Prozesse ergeben und welche wirtschaftlichen Vor- und Nachteile mit dem SEM verbunden sind.

### **5.1 Tropfenzerkleinerung in einfachen Lochblenden**

In Abhängigkeit der Betriebsweise des Simultanen Emulgierens und Mischens spielen die rund um die Blende in der Emulsion entstehenden Spannungen unterschiedliche Rollen für die Zerkleinerung. Ziel des Kapitels ist es, die wirkenden Mechanismen an den verwendeten Zerkleinerungseinheiten zu verstehen, um in den nachfolgenden Kapiteln differenzieren zu können, ob eine ausreichende Zerkleinerung oder das anschließende Mischen prozessbestimmend ist. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse sollen anschließend Optimierungsvorschläge für die Zerkleinerung erarbeitet werden.

#### **5.1.1 Einfluss geometrischer Größen auf die Zerkleinerung in einfachen Lochblenden**

In den theoretischen Grundlagen wurden sechs geometrischen Größen an einfachen Lochblenden definiert (siehe Abbildung 2.2). Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss dreier geometrischer Größen für sehr kurze Blenden  $B_{12} = 0,4$  mm systematisch untersucht, um auf diesem Weg ein besseres Verständnis der Zerkleinerung zu ermöglichen. Diese sehr kurzen Blenden sind von besonderem Interesse, da bei ihnen nur ein geringer Anteil der Gesamtenergie durch die Wandreibung in der Blende dissipiert wird und somit der Großteil der Energie im Einlauf der Blende bzw. im Freistrah nach der Blende zerkleinerungswirksam werden kann. Für eine gezielte Untersuchung des Zerkleinerungsergebnisses sowie zur Vermeidung von Koaleszenz oder Agglomer-

ration wurden sehr geringe Dispersphasenanteile  $\varphi = 0,25$  Vol.-% und der sehr schnell stabilisierende Emulgator SDS in hoher Konzentration verwendet [Danner, 2001] (siehe Kapitel 4.1.2).

In Abbildung 5.1 ist der Tropfendurchmesser  $x_{90,3}$  über dem Blendendurchmesser  $B_{d2}^1$  (siehe Abbildung 4.3) für unterschiedliche Einlaufdurchmesser  $B_{d1}^1$  und Auslaufdurchmesser  $E_d^2$  für einen Homogenisierdruck von  $\Delta p = 100$  bar aufgetragen.

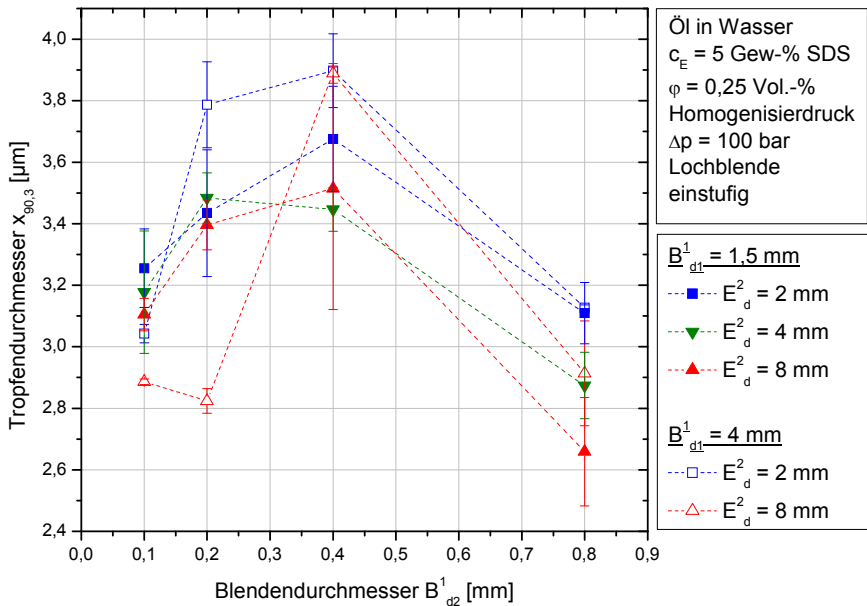


Abbildung 5.1: Tropfendurchmesser  $x_{90,3}$  aufgetragen über den Blendendurchmesser  $B_{d2}^1$  für unterschiedliche Einlaufdurchmesser  $B_{d1}^1$  und Auslaufdurchmesser  $E_d^2$ .

Auffallend ist, dass die größten Tropfen bei einem Blendendurchmesser im Bereich von  $B_{d2}^1 = 0,2 - 0,4$  mm erzielt werden. Sowohl bei kleineren  $B_{d2}^1 = 0,1$  mm als auch größeren Blendendurchmessern von  $0,8$  mm werden kleinere Tropfen und somit bessere Zerkleinerungsergebnisse erreicht. Dieser Verlauf kann ebenfalls beim Sauterdurchmesser beobachtet werden (siehe Anhang 10.4).

Weiterhin ist zwar die Tendenz zu sehen, dass die Kombination von kleineren Einlaufdurchmessern und größeren Auslaufdurchmessern zu kleineren Tropfen führt. Dieser Zusammenhang ist jedoch auf der bisherigen Datenbasis nicht signifikant und kann daher nicht für die weitere Optimierung herangezogen werden. Er steht jedoch im Einklang mit Ergebnissen von Stang [1998, S. 123f], der bei sehr großen Verhältnissen von Einlaufdurchmessern zu Blendendurchmessern keinen Einfluss auf das Homogenisiererergebnis gefunden hat. Prinzipiell besteht somit ein Einfluss der Geometrie auf die lokale Strömung und damit auf den Tropfenaufbruch.

Um den Tropfenaufbruch makroskopisch beschreiben und verschiedene Anlagen miteinander vergleichen zu können, wurde das Energiedichtekonzept eingeführt. Das Energiedichtekonzept differenziert bei der Tropfenzerkleinerung bei den unterschiedlichen Strömungen und kann aufzeigen, wo Strömungen vermutlich überlagert vorliegen [Schuchmann et al., 2004a]. Hierbei wird allerdings die Erfassung der Spannungen, die am Tropfen angreifen, durch die Messtechnik limitiert, da der statische Druck erfasst wird, welcher eine räumlich über das gesamte Volumen der Zerkleinerungseinheit gemittelte Spannung darstellt (siehe Abbildung 5.2). Somit besteht keine Möglichkeit, die Spannungen räumlich oder zeitlich voll aufgelöst im Energiedichtekonzept zu berücksichtigen, weshalb z. B. in der Blende zeitlich aufeinander folgende Strömungen nicht separat untersucht werden können.

Um die Strömungen und damit die resultierenden Spannungen mikroskopisch berechnen zu können, wären Direkte-Numerische-Simulationen (DNS) nötig. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestand nicht die Möglichkeit, eine DNS durchzuführen, weshalb die Strömungen mit der Finite-Volumen-Methode (FVM) simuliert wurden. Die FVM teilt das zu simulierende Volumen in kleine Volumina auf und ermöglicht somit die Darstellung der Spannungen auf einer Zwischenebene zwischen der Mikro- und Makroskala. Mit der FVM können somit die Spannungen in einzelnen kleinen Volumina berechnet werden, wobei auch hierbei über das Volumen der Zelle räumlich gemittelt wird. Diese Spannungen werden im weiteren Verlauf als Meso-Energiedichte oder kurz als  $E_{v,m}$  bezeichnet.

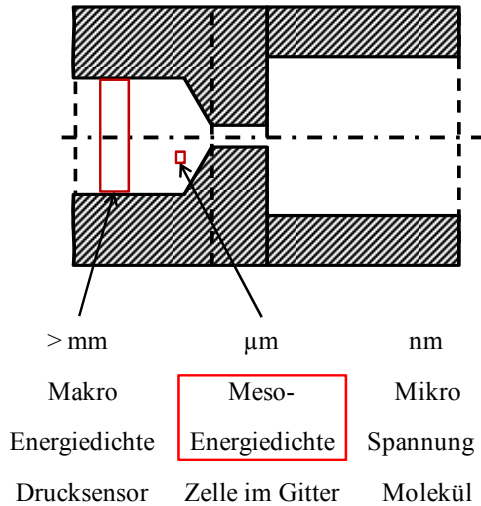


Abbildung 5.2: Graphische Darstellung der Meso-Energiedichte.

Da die numerische Strömungssimulation nur einphasig durchgeführt wurde, können keine Effekte, die durch Kavitation oder an der Grenzfläche zwischen Tropfen und kontinuierlicher Phase auftreten, beschrieben werden. Aus diesem Grund wird im Weiteren nur die Meso-Energiedichte für laminare und turbulente Strömungen angegeben. Im Fall einer laminaren Dehn- oder Scherströmung ergeben die Geschwindigkeitsgradienten multipliziert mit der Viskosität der kontinuierlichen Phase die auf den Tropfen wirkenden Spannungen ( $E_{v,m}$ ; siehe Gleichung 18). Hierbei können negative Meso- $E_v$  entstehen, da beim Relaxieren des Fluidstrahls der Geschwindigkeitsgradient negativ wird. Diese negativen  $E_{v,m}$  stellen eine Relaxation der Strömung dar.

$$E_{V,m} (dv_x / dx) = \eta_k \cdot \frac{dv_x}{dx} \quad ( 18 )$$

Zur Beschreibung der turbulenten Strömung wurde das RNG-k- $\epsilon$ -Modell verwendet. Dieses enthält die zwei Variablen der turbulenten kinetischen Energie k und der Dissipationsrate  $\epsilon$ . Welche der beiden Größen für den Tropfenaufbruch verantwortlich ist oder wie diese interagieren, ist in der Literatur bis heute nicht geklärt. Daher werden beide Größen angegeben, während in der einschlägigen Literatur vorrangig die Dissi-

pationsrate verwendet wird [Kolmogorov, 1958; Vankova et al., 2007]. Die Spannungen bzw. Meso-Energiedichten, die aus der turbulenten kinetischen Energie  $k$  resultieren, ergeben sich als turbulente kinetische Energie  $k$  multipliziert mit der Dichte der kontinuierlichen Phase  $\rho_k$  (siehe Gleichung 19). Die Spannung resultierend aus der turbulenten Dissipationsrate  $\varepsilon$  berechnet sich als die Dichte der kontinuierlichen Phase  $\rho_k$  multipliziert mit der Wurzel aus der Dissipationsrate  $\varepsilon$  multipliziert mit der kinematischen Viskosität der kontinuierlichen Phase  $\nu_k$  [Wengeler, 2007, S. 112].

$$E_{V,m}(k) = \rho_k \cdot k \quad (19)$$

$$E_{V,m}(\varepsilon) = \rho_k \cdot (\varepsilon \cdot \nu_k)^{1/2} \quad (20)$$

Mit diesen Meso-Energiedichten lassen sich die unterschiedlichen Spannungen in einer einzelnen Blende lokal und zeitlich vergleichen. Weiterhin können die auftretenden Spannungen in unterschiedlichen Blenden direkt miteinander verglichen werden.

Beim Vergleich der unterschiedlichen aus den Simulationen erhaltenen Spannungen muss berücksichtigt werden, dass diese generell zeitlich und räumlich im betrachteten Volumenelement stark inhomogen verteilt sind. Da zur Auswertung der Strömungsverhältnisse in der numerischen Strömungssimulation allerdings eine stationäre RANS-Methode – insbesondere das RNG-k- $\varepsilon$ -Modell – verwendet wurde, können keine zeitlichen Verteilungen der Größen untersucht werden. Aus diesem Grund wird im Folgenden die räumliche Verteilung nur zeitlich gemittelt betrachtet.

Im folgenden Diagramm sind die auftretenden Meso-Energiedichten über der Zeit auf der Symmetrieachse der Blende aufgetragen. Der Zeitpunkt Null ist definiert als der Eingang in den Halsteil ( $B_{d2}$ ).

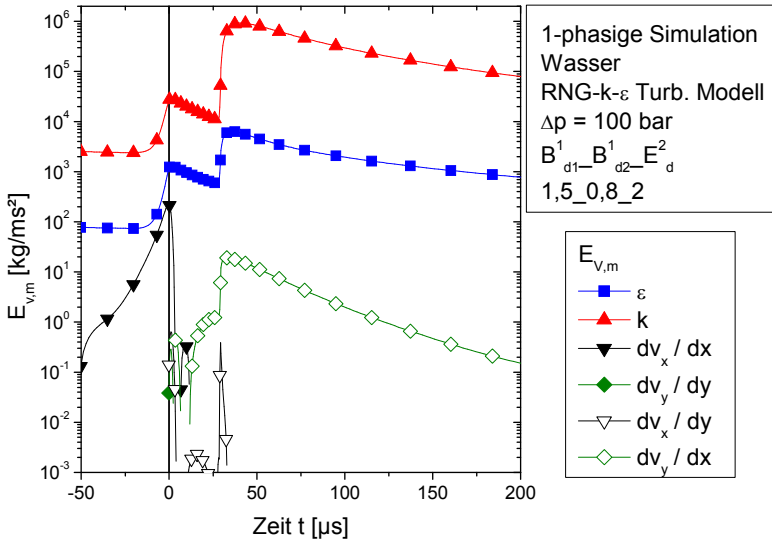


Abbildung 5.3: Verlauf der unterschiedlichen Meso-Energiedichten in der Blende mit dem Blendendurchmesser  $B_{d2} = 0,8$  mm, aufgetragen über die Zeit auf der Symmetrieachse der Blende ( $t = 0$ : Eingang des Hals-teils).

Bei einem großen Blendendurchmesser  $B_{d2} = 0,8$  mm fällt auf, dass die durch Turbulenz entstehenden Meso-Energiedichten die höchsten sind. Die turbulente kinetische Energie  $k$  resultiert in den signifikant größten Meso-Energiedichten über die gesamte Zeit hinweg. Die zweitgrößte, aber schon um bis zu zwei Zehnerpotenzen kleinere Meso-Energiedichte wird durch die Dissipation erzeugt. Direkt am Einlauf erreicht die Dehnung in  $x$ -Richtung ( $E_{v,m} (dv_x/dx)$ ) für kurze Zeit einen mit der turbulenten Dissipation vergleichbaren Wert. Die Scherung in  $y$ -Richtung ist um eine Potenz kleiner als die Dehnung in  $x$ -Richtung, hält dafür jedoch deutlich länger an. Nochmal eine Potenz kleiner sind die Dehnung in  $y$ -Richtung und Scherung in  $x$ -Richtung.

Die Meso-Energiedichten verlaufen bei sehr kleinen Blendendurchmessern  $B_{d2} = 0,1$  mm mit Ausnahme der Dehnung, die etwas stärker ausgeprägt ist, sehr ähnlich (siehe Anhang 10.15).

Da die beschriebenen Versuche mit Pflanzenöl als disperse Phase durchgeführt wurden ( $\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_k} = 60$ ), kann der Tropfenaufbruch durch Scherung vernachlässigt werden (siehe Kapitel 2.4.4). Dies wird dadurch erklärt, dass der Tropfen durch die Scherströmung nicht deformiert wird, sondern zu rotieren beginnt. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf die Scherung nicht weiter diskutiert. Auch die Dehnung in y-Richtung wird wegen der geringen Meso-Energiedichten vernachlässigt. Somit werden nur noch die turbulente kinetische Energie  $k$ , die Dissipationsrate  $\varepsilon$  und die Dehnung in x-Richtung betrachtet.

Mit Hilfe der Meso-Energiedichte können nun auch die auftretenden Spannungen in unterschiedlichen Blenden miteinander verglichen werden.

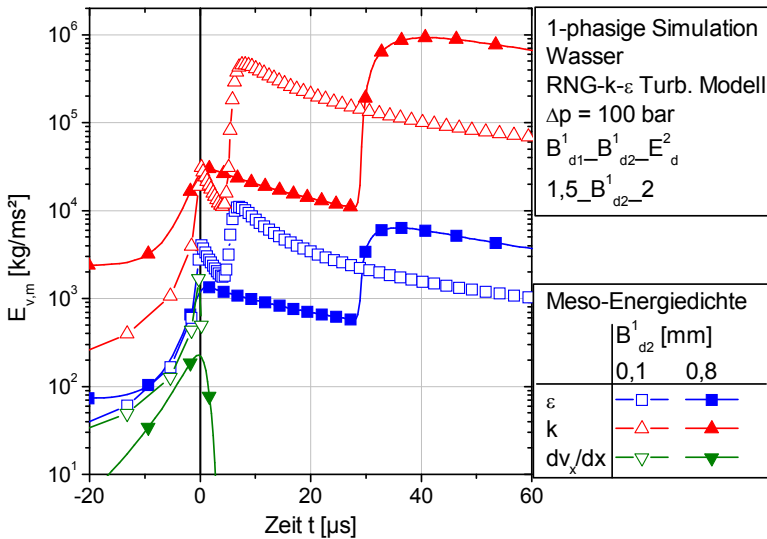


Abbildung 5.4: Vergleich der Meso-Energiedichten in den Halsteilen  $B_{d2}^1 = 0,1$  und  $0,8$  mm aufgetragen über die Zeit auf der Symmetrieachse der Blende ( $t = 0$ : Eingang des Halsteils).

Der Hauptunterschied zwischen den zwei Blendendurchmessern liegt in der Zeit, in der die Vorgänge ablaufen. Dies zeigt die Bedeutung der Kinetiken der Deformation



und des Aufbruchs für das Homogenisiererergebnis. Bei einem Blendendurchmesser von  $B_{d2}^1 = 0,1$  mm erreicht der Fluidstrahl innerhalb von ca.  $10 \mu\text{s}$  nach Blendeneintritt das Maximum der Turbulenz, wohingegen bei einem Blendendurchmesser von  $B_{d2}^1 = 0,8$  mm das Maximum erst nach ca.  $30 \mu\text{s}$  erreicht wird. Weiterhin ist auffallend, dass die Maximalwerte der einzelnen Meso-Energiedichten nur geringfügig variieren und auch die zeitlichen Verläufe sich nicht signifikant verändern.

Den weiteren Betrachtungen liegt die Annahme zugrunde, dass die Meso-Energiedichte genauso wie die herkömmliche Energiedichte mit der Größe der neu entstandenen Tropfen korreliert. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass mit steigender Meso-Energiedichte höhere Spannungen am Tropfen angreifen und damit kleinere Tropfen erreicht werden.

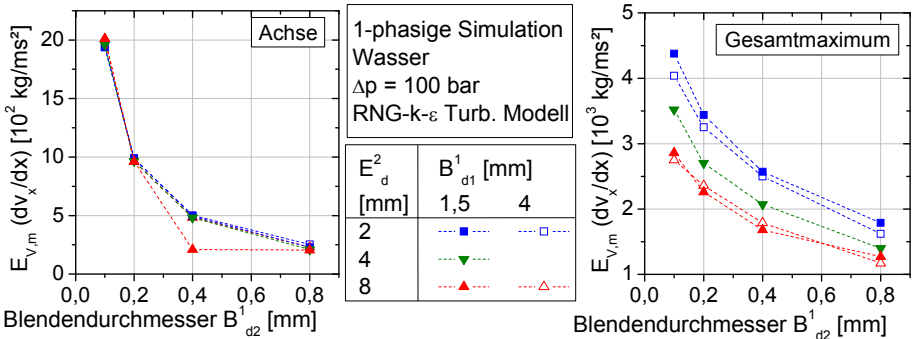


Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Meso-Energiedichte resultierend aus der Dehnrate von den geometrischen Größen; links: auf der Achse; rechts: Maximum der gesamten Geometrie.

Die bisherigen Betrachtungen waren ausschließlich auf die Symmetrieachse bezogen. Das Maximum der Dehnung und Turbulenz befindet sich jedoch nicht auf der Symmetrieachse, sondern an unterschiedlichen Stellen innerhalb des Volumens. Die maximale Dehnung liegt beispielsweise im Bereich des kleinsten Durchmessers nahe der Wand [Freudig, 2004]. Die turbulenten Spannungen können an der gleichen Stelle oder im Freistrah nach der Blende ihr Maximum erreichen. Für eine Beurteilung der räumlichen Verteilung werden daher in den folgenden Diagrammen jeweils das Ma-

ximum der Meso-Energiedichten auf der Symmetrieachse (links) und des gesamten Volumens (rechts) der Blende dargestellt.

Das Maximum der Meso-Energiedichte, resultierend aus der Dehnung, nimmt sowohl auf der Symmetrieachse als auch im gesamten Volumen mit steigendem Blendendurchmesser ab. Allerdings haben sowohl der Einlauf- als auch der Auslaufdurchmesser auf das Maximum der Dehnung auf der Achse keinen Einfluss. Im Maximum der Dehnung des Gesamtvolumens hingegen hat der Auslaufdurchmesser im untersuchten Bereich einen größeren Einfluss auf die Dehnung als der Einlaufdurchmesser.

Mit den aus der Dehnung resultierenden Spannungen kann eine Verbesserung des Homogenisierungsergebnisses bei einer Verkleinerung des Blendendurchmessers  $B_{d2}^1$  von 0,2 auf 0,1 mm erklärt werden. Warum jedoch die Tropfen kleiner werden, wenn der Blendendurchmesser  $B_{d2}^1$  von 0,4 auf 0,8 mm erweitert wird, kann mit den Meso-Energiedichten, die mit der Dehnung berechnet werden, nicht erklärt werden. Da der Verlauf der Tropfengröße in Abhängigkeit des Blendendurchmessers  $B_{d2}^1$  mit der aus der Dehnung resultierenden Spannung nicht erklärt werden kann, werden im Folgenden die Meso-Energiedichten resultierend aus der turbulenten kinetischen Energie  $k$  und Dissipationsrate  $\varepsilon$  näher betrachtet.

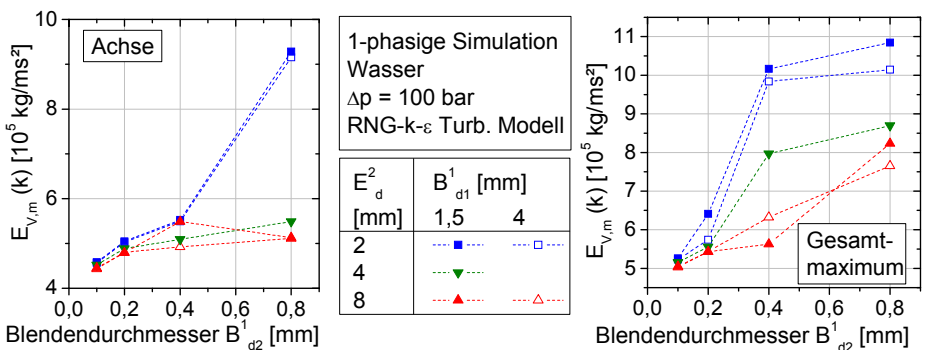


Abbildung 5.6: Abhängigkeit der Meso-Energiedichte, berechnet mit der turbulenten kinetischen Energie  $k$ , von den geometrischen Größen; links: auf der Achse; rechts: Maximum der gesamten Geometrie.

Mit steigendem Blendendurchmesser steigt der Maximalwert der Meso-Energiedichten resultierend aus der turbulenten kinetischen Energie  $k$  sowohl auf der Achse als auch im gesamten Volumen. Weiterhin fällt auf, dass es einen kritischen Blendendurchmesser  $B_{d2}^1$  gibt, ab dessen Überschreitung die turbulente kinetische Energie deutlich ansteigt. Dieser starke Anstieg ist auf der Achse nur beim Blendendurchmesser  $B_{d2}^1 = 0,8$  mm und Auslaufdurchmesser  $E_d^2 = 2$  mm zu sehen. Beim Maximum der Meso-Energiedichte im gesamten Volumen ist dies schon bei kleineren Blenden ( $B_{d2}^1 = 0,4$  mm) zu erkennen. Ein Erklärungsansatz sind Wandeffekte.

Mit der turbulenten kinetischen Energie kann die Verbesserung des Homogenisierungsergebnisses bei größer werdenden Blendendurchmessern erklärt werden (siehe Abbildung 5.1), jedoch nicht bei kleiner werdenden Blendendurchmessern.

In der einschlägigen Literatur [Vankova et al., 2007] wird zum Beschreiben der Tropfenzerkleinerung häufig die Dissipationsrate herangezogen, die im folgenden Diagramm dargestellt ist.

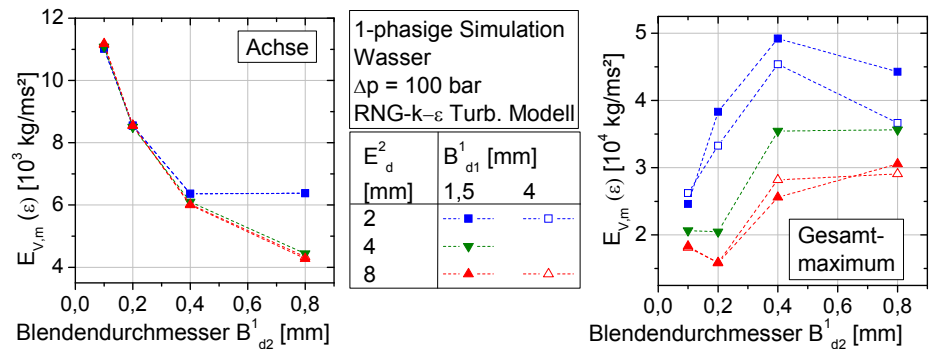


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Meso-Energiedichte, resultierend aus der Dissipationsrate  $\epsilon$  von den geometrischen Größen; links: auf der Achse; rechts: Maximum der gesamten Geometrie.

Die auf der Symmetrieachse ermittelten höheren Werte der Meso-Energiedichten resultierend aus der Dissipationsrate  $\epsilon$  für kleinere Blendendurchmesser  $B_{d2}^1$  können das Entstehen kleinerer Tropfen ähnlich den Meso-Energiedichten resultierend aus der Dehnung erklären. Die im gesamten Volumen ermittelten Meso-Energiedichten ver-

laufen hingegen entgegengesetzt zu den Tropfengrößen, womit diese die kleinsten Tropfen bei Blendendurchmessern  $B_{d2}^1$  von 0,4 mm ergeben würden. Die aus der Dissipation resultierenden Meso-Energiedichten können somit ebenso wenig den Verlauf erklären.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Meso-Energiedichte eine neue Möglichkeit darstellt, die für die Tropfendeformation und den Aufbruch nötigen Spannungen besser zu beschreiben und zu vergleichen. Mit der Meso-Energiedichte wurde weiterhin gezeigt, dass bei Blenden mit sinkendem Blendendurchmesser  $B_{d2}^1$  die Dehnung und mit steigendem Blendendurchmesser die Turbulenz bestimmend für das Homogenisierungsergebnis werden. Allerdings wurden bisher keine Modelle entwickelt, um mit diesen gewonnenen Meso-Energiedichten die Tropfengröße zu berechnen. Aus diesem Grund wird im Weiteren auf die aus der Simulation direkt gewonnenen Größen zurückgegriffen und der Aufbruch mit den aus der Literatur bekannten Modellen (siehe Kapitel 2.4) beschrieben.

Tropfen werden in einer laminaren Dehnströmung für das genutzte Stoffsystem zerkleinert, sobald sowohl die Weber-Zahl den Wert von 0,1 überschreitet als auch die kritische Deformationszeit erreicht wird. Mit den in der Theorie beschriebenen Formeln (siehe Kapitel 2.4.3) und den auf der Symmetrieachse in den Simulationen ermittelten Werten wurde bestimmt, bei welchem Tropfendurchmesser die kritische Weber-Zahl überschritten wird. Dieser Tropfendurchmesser ist im folgenden Diagramm aufgetragen (Weber, siehe Abbildung 5.8). Weiterhin wurde aus dem zeitlichen Verlauf der Spannungen ermittelt, bei welcher Tropfengröße die Überschreitung der kritischen Weber-Zahl lange genug anhält. Dies ist im folgenden Diagramm durch den Begriff „Zeit“ dargestellt.

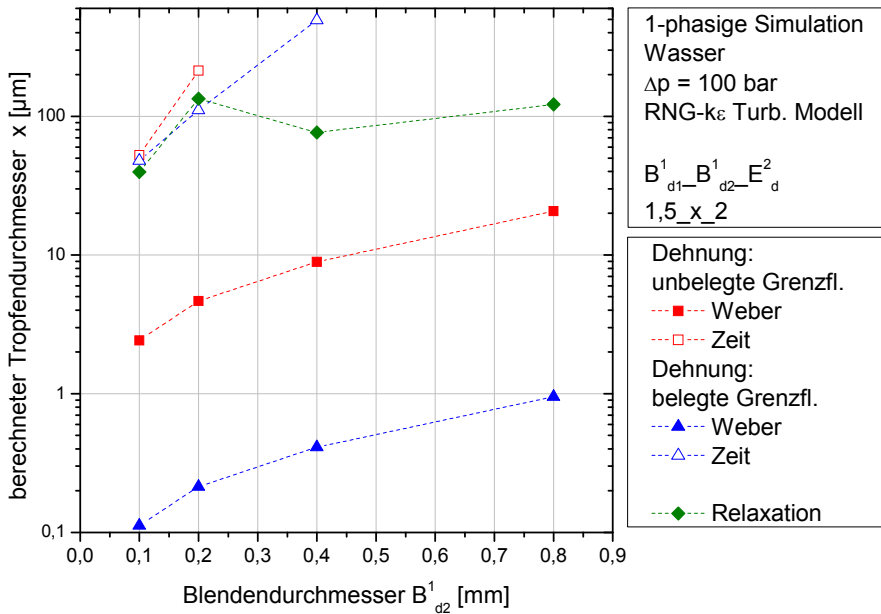


Abbildung 5.8: Berechneter Tropfendurchmesser  $x$  für die Dehnung in den Blenden mit einem Einlaufdurchmesser  $B_{d1}^1 = 1,5 \text{ mm}$  und Auslaufdurchmesser  $E_d^2 = 2 \text{ mm}$ .

Die grundsätzliche Frage ist, welche Grenzflächenspannung in der Weber-Zahl für die Berechnung herangezogen werden kann. Einerseits kann die mit einem Emulgator belegte Grenzflächenspannung (Grenzfläche einer Pflanzenöl-wässrigen SDS-Lösung) verwendet werden, die bei einem Wert von ca.  $\gamma = 1 \text{ mN/m}$  liegt. Dies führt zu sehr geringen Spannungen, die der Tropfenzerkleinerung entgegen wirken, womit kleinere Tropfen erzeugt werden können. In Abbildung 5.8 sind der Tropfendurchmesser dargestellt, der mit Hilfe der Grenzflächenspannung der belegten Grenzflächen berechnet wurden. Diese fallen beim Verwenden der belegten Grenzflächenspannung deutlich zu klein aus. Beim Einsetzen der Grenzflächenspannung der unbelegten Grenzflächen ( $\gamma = 22 \text{ mN/m}$ ) werden jedoch Tropfendurchmesser berechnet, die in der Größenordnung der ermittelten Tropfendurchmesser aus den Versuchen liegen. Dieses steht im Einklang mit aktuellen Arbeiten von Kempa et al. [2006].

Wenn jedoch zusätzlich berücksichtigt wird, bei welcher Tropfengröße die kritischen Spannungen lange genug anhalten, damit es zu einem Tropfenaufbruch kommt (siehe Kapitel 2.4.3), werden laut Berechnung nur noch Tropfengrößen von 40 bis 500  $\mu\text{m}$  erreicht. Damit werden entweder keine Tropfen in Dehnströmungen aufgebrochen, oder die verwendete Formel der Zeit (Gleichung 15) ist für die kinetische Beschreibung der Vorgänge nicht geeignet.

Zwischen der Dehnung am Eingang der Blende und der Turbulenz am Ausgang der Blende wird der Tropfen nur von niedrigen Spannungen belastet, so dass er durch den Kapillardruck relaxieren kann. Wird über die zur Verfügung stehende Zeit die Tropfengröße berechnet (Gleichung 15), bis zu welcher der Tropfen vollständig relaxieren kann, so fällt auf, dass im untersuchten Fall alle gedehnten Tropfen mit Tropfendurchmessern unter 40  $\mu\text{m}$  beim Blendendurchmesser  $B_{d2}^1 = 0,1 \text{ mm}$  und unter 100  $\mu\text{m}$  bei  $B_{d2}^1 = 0,2 \text{ mm}$  relaxieren können, bis sie in die Turbulenz gelangen. Damit wäre der Einfluss der Dehnung auf den Tropfenaufbruch in der Turbulenz auf der Symmetrieachse zu vernachlässigen.

Zum Beschreiben der Tropfenzerkleinerung in Turbulenz gibt es ebenfalls Ansätze, die mit der turbulenten Weber-Zahl arbeiten [Hinze, 1955; Arai et al., 1977]. Mit den Meso-Energiedichten bzw. Spannungen könnten mit der Formel von Walstra [1993] auch die kritischen Zeiten berechnet werden. Hierzu wäre aber die kritische turbulente Weber-Zahl nötig, deren Verlauf heute jedoch nicht bekannt ist. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit auf die einfache Theorie von Kolmogorov zurückgegriffen. Durch Einsetzen der aus den Simulationen erhaltenen Dissipationsraten in die von Kolmogorov vorgeschlagene Gleichung (siehe Kapitel 10.2) zur Tropfenzerkleinerung ergeben sich die in Abbildung 5.9 dargestellten rechnerisch erreichbaren Tropfendurchmesser.

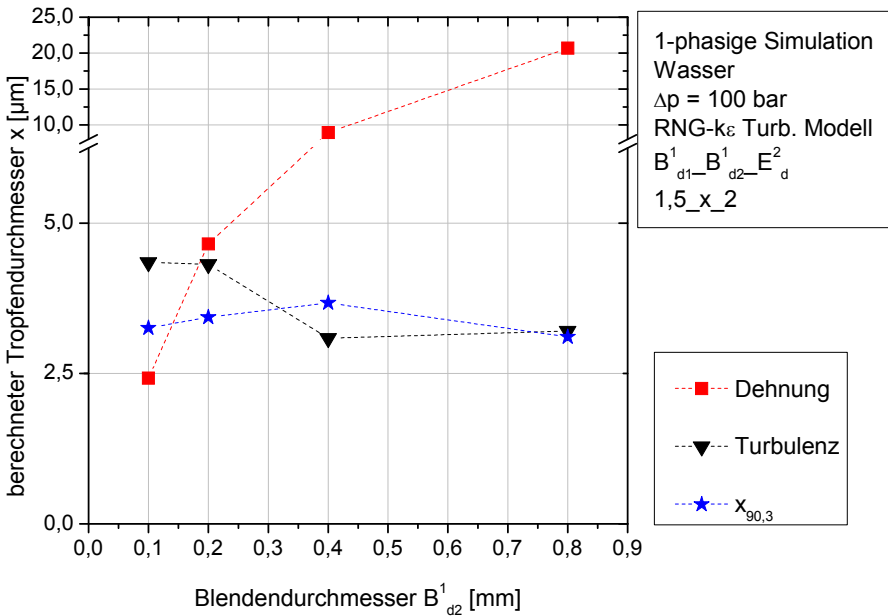


Abbildung 5.9: Berechnete Tropfendurchmesser verglichen mit den im Versuch erhaltenen Tropfengrößen.

Der mit dem Modell von Kolmogorov berechnete Tropfendurchmesser (Turbulenz) sinkt geringfügig mit steigendem Blendendurchmesser  $B^1_{d2}$ . Bei einem Blendendurchmesser  $B^1_{d2} = 0,8 \text{ mm}$  sagt das Turbulenzmodell von Kolmogorov den experimentell ermittelten Tropfendurchmesser ( $x_{90,3}$ ) recht genau vorher, während die Dehnung zu große Tropfen vorhersagt. Bei einem Blendendurchmesser  $B^1_{d2} = 0,1 \text{ mm}$  wird jedoch die Tropfengröße vom Modell von Kolmogorov zu groß berechnet, da die Dehnung die Tropfenzerkleinerung stark mitbestimmt. Im Gegensatz zu Freudig [2004, S. 165] kann damit aufgezeigt werden, dass die Geometrie bei sehr kleinen Blendendurchmessern  $B^1_{d2}$  einen Einfluss auf die Tropfengröße hat. Auch die von anderen Autoren [Hinze, 1955; Davies, 1985; Vankova et al., 2007] für die Tropfenzerkleinerung vorgeschlagenen Modelle (siehe Anhang 10.2) können die kleinen Tropfen bei kleinen Blendendurchmessern nicht erklären, da immer nur die turbulenten Dissipationsraten  $\epsilon$  herangezogen werden.

Bei der Blende  $B_{d2}^1 = 0,2$  mm wird sowohl der Einfluss der Dehnung als auch der Turbulenz auf die Tropfengröße unterschätzt. Eine mögliche Erklärung für die Differenzen zwischen Theorie und Versuch besteht darin, dass die nicht simulierte Kavitation bei diesen Blenden eine größere Rolle spielt als in anderen Bereichen.

Zur Berechnung der theoretisch erhältlichen Tropfengrößen wurden nur die Strömungsverhältnisse auf der Achse untersucht. Um die vollständigen Tropfengrößenverteilungen zu berechnen, muss die genaue räumliche Verteilung der auftretenden Spannungen berücksichtigt werden, was z. B. über „particle tracking“ möglich ist, wie Wengeler [2007] dies in seiner Arbeit für Nano-Suspensionen nutzte. Weiterhin müssen die Aufbruchkriterien und damit die entstehende Verteilung besser beschreibbar sein. Die zeitlichen Abläufe bzw. Kinetiken müssen besser beschrieben werden, um diese mit den aus instationärer DNS erhaltenen Spannungen zeitlich und räumlich berechnen zu können.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass mit dem Modell der Meso-Energiedichte die aus den unterschiedlichen Strömungen resultierenden einzelnen Spannungen abgeschätzt und verglichen werden können. Mit dem zeitlichen Verlauf der einzelnen Spannungen ist es möglich, eine Vorstellung über die Belastungen zu bekommen, die sowohl aus den einzelnen Vorgängen wie der Dehnung und der Turbulenz resultieren, als auch deren Wechselwirkungen zu betrachten. So ist bekannt, dass ein bereits gedehnter Tropfen leichter aufbricht als ein nicht deformierter. Aus diesem Grund ist es wichtig, zukünftig auch Interaktionen zwischen den einzelnen Deformations- und Aufbruchmechanismen in den Strömungen genauer zu untersuchen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass bei kleinen Blendendurchmessern der Aufbruch durch die Dehnung und bei großen Blendendurchmessern durch die Turbulenz dominiert wird.

### 5.1.2 Einfluss des Dispersphasenanteils

Neben der Geometrie der Blende spielt der Dispersphasenanteil sowohl bei der Zerkleinerung (siehe Kapitel 2.4.4) als auch bei der Stabilisierung [Danner, 2001] von Emulsionen eine ganz entscheidende Rolle. Wenn sich mit steigendem Dispersphasenanteil  $\varphi$  bei sonst konstanten Bedingungen die Zerkleinerung verbessert, müsste die Tropfengröße sinken. Dies könnte einerseits dadurch erklärt werden,



dass die Viskosität des gesamten Stoffsystems ansteigt (siehe Anhang 10.8) und damit möglicherweise Scherspannungen zerkleinerungswirksam werden, oder dass der turbulent viskose Mechanismus der Zerkleinerung dominanter wird [Vankova et al., 2007], da das Viskositätsverhältnis von disperser Phase zur Emulsion unter  $\lambda < 3,6$  abfällt. Andererseits kann es zu Interaktionen zwischen den Tropfen kommen [Armbruster, 1990].

Bei einem Dispersphasenanteil von unter 1 % kann davon ausgegangen werden, dass keine Koaleszenz stattfindet. Mit steigendem Dispersphasenanteil steigt jedoch auch die Koaleszenzwahrscheinlichkeit, so dass es immer schwerer wird, die Tropfen zu stabilisieren.

Welcher der beiden Mechanismen überwiegt, soll im Folgenden geklärt werden. In Abbildung 5.10 ist der Einfluss des Dispersphasenanteils bei zwei Blendendurchmessern auf den Tropfendurchmesser bei unterschiedlichen Druckstufen dargestellt.

Bei einem Blendendurchmesser von  $B_{d2}^1 = 0,2$  mm sinkt mit steigendem Dispersphasenanteil die Tropfengröße bei sonst gleich bleibenden Bedingungen. Darüber hinaus ist das Energiedichtekonzept erfüllt, da die Tropfengröße mit steigendem Druck sinkt. Der Einfluss des Drucks ist bei der Blende mit dem Blendendurchmesser  $B_{d2}^1 = 0,1$  mm deutlich schwächer und auch der Einfluss des Dispersphasenanteils ist gerade bei hohen Drücken nicht mehr eindeutig. Bei Versuchen mit einem Dispersphasenanteil von  $\varphi = 80\%$  und sonst gleichen Versuchsbedingungen brachen die Emulsionen, d. h. die Stabilisierung der Emulsionen war nicht ausreichend.

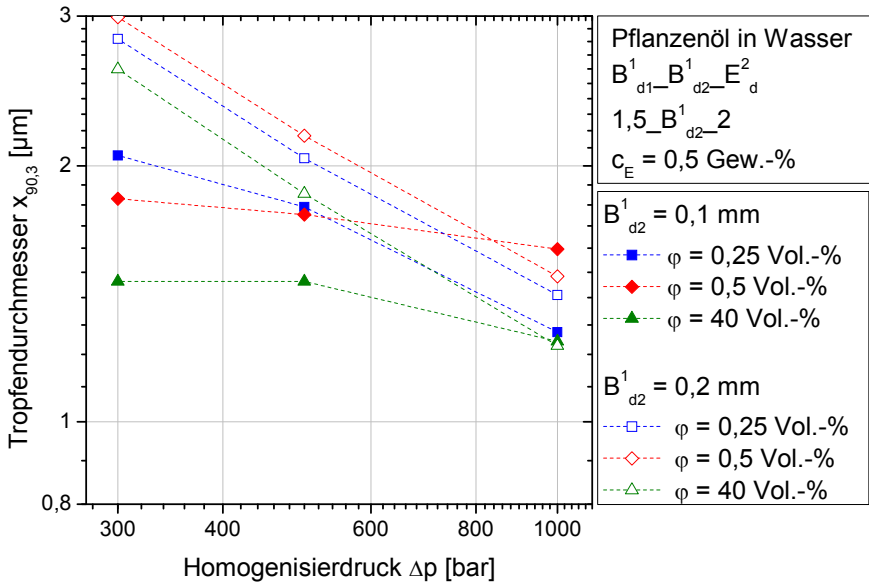


Abbildung 5.10: Einfluss des Dispersphasenanteils  $\phi$  für zwei Blendendurchmesser  $B_{d2}^1$  auf den Tropfendurchmesser bei unterschiedlichen Druckstufen.

Prinzipiell sind somit bis zu einem Dispersphasenanteil von 40 Vol.-% ein hoher Druck und Dispersphasenanteil vorteilhaft, da die Verbesserung der Zerkleinerung das Zerkleinerungsergebnis gegenüber der Koaleszenz dominiert.

## 5.2 Vergleich der Betriebsweisen

In Kapitel 2.9.1 wurden sieben Betriebsweisen definiert, die prinzipiell beim dort beschriebenen Simultanen Emulgieren und Mischen möglich sind. Diese sieben Betriebsweisen unterscheiden sich in den Dispersphasenanteilen, die über den Haupt- bzw. Mischstrom zugeführt werden. Ob diese sieben Betriebsweisen praktisch umsetzbar sind, wird im Folgenden beispielhaft an den vier Hauptbetriebsweisen überprüft, wobei jeweils eine Emulsion mit einem Dispersphasenanteil von  $\phi = 20 \text{ Vol.-%}$  hergestellt wird.

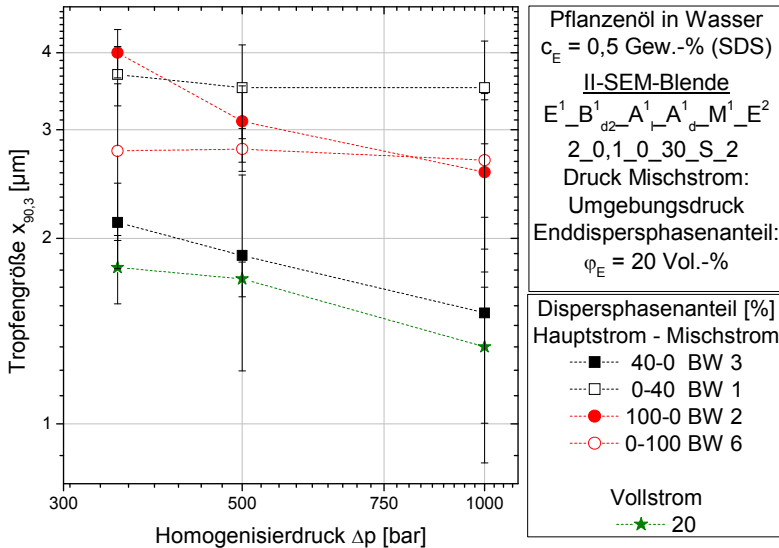


Abbildung 5.11: Vergleich der vier Hauptbetriebsweisen (BW) beim Herstellen einer 20 Vol.-%-igen Pflanzenöl-in-Wasser-Emulsion mit der II-SEM-Blende.

Mit allen vier Hauptbetriebsweisen können Emulsionen hergestellt werden. Die kleinsten Tropfen werden erreicht, wenn ein Premix über die Blende bzw. den Hauptstrom zerkleinert wird und eine seitliche Zumischung von SDS-Lösung erfolgt (Hauptstrom – Mischstrom: 40-0). Die Betriebsweise 6, in der die 100% disperse Phase als Hauptstrom gefahren wird (100-0), liefert deutlich größere Tropfen. Auch mit den Betriebsweisen, bei denen die disperse Phase über den Mischstrom zugeführt wird, werden deutlich größere Tropfen erreicht.

Die Diskussion über die Wahl der Betriebsweise erscheint jedoch obsolet, da mit dem konventionellen Verfahren des Vollstromhomogenisierens die kleinsten Tropfen erreicht werden. Die oben gewählte Darstellung berücksichtigt jedoch nicht die unterschiedlichen Volumenströme und somit die unterschiedlichen Energieeinträge der Betriebsweisen. Um diese zusätzlich in die Auswertung einfließen lassen zu können,

wurde das auf das Simultane Emulgieren und Mischen angepasste Energiedichtekonzept entwickelt.

### 5.2.1 Berechnung des spezifischen Energieeintrages für SEM

Die spezifische Energie setzt die eingetragene Leistung ins Verhältnis zum Volumenstrom, auf den die Leistung wirkt (siehe Kapitel 2.4.7) und stellt damit eine über das Volumen gemittelte Spannung dar. Da der durch die Blende fließende Volumenstrom beim Vollstromemulgieren gleich dem Volumenstrom ist, in dem die Energie wirkt, kürzen sich die beiden Volumenströme heraus und nur der Druckabfall bleibt als Energiedichte erhalten. Beim SEM werden hingegen über zwei Volumenströme Leistungen in einen gemeinsamen Volumenstrom eingebracht. Daher müssen für das SEM die eingetragene Leistung sowohl über den Hauptstrom als auch über den Mischstrom berücksichtigt werden. Hierzu wird folgender Ansatz verwendet:

$$E_V = \frac{E}{V} = \frac{P_{\text{ges}}}{\dot{V}_{\text{ges}}} = \frac{\Delta p_H \cdot \dot{V}_H + \Delta p_N \cdot \dot{V}_N}{\dot{V}_H + \dot{V}_N} \quad (21)$$

Dies gilt jedoch nur für den Fall, dass beide Volumenströme die Energie in das gleiche Volumen eintragen und die Bedingungen für das Energiedichtekonzept erfüllt sind. Für diesen Fall können die unterschiedlichen Betriebsweisen des SEM untereinander, mit dem Vollstromemulgieren und mit anderen Emulgierv Verfahren über die Energiedichte verglichen werden.

### 5.2.2 Vergleich der Betriebsweisen mit Hilfe der SEM-Energiedichte

Im folgenden Diagramm ist die Tropfengröße über die SEM-Energiedichte für die 4 Hauptbetriebsweisen und verglichen mit dem konventionellen Vollstromhomogenisieren aufgetragen.

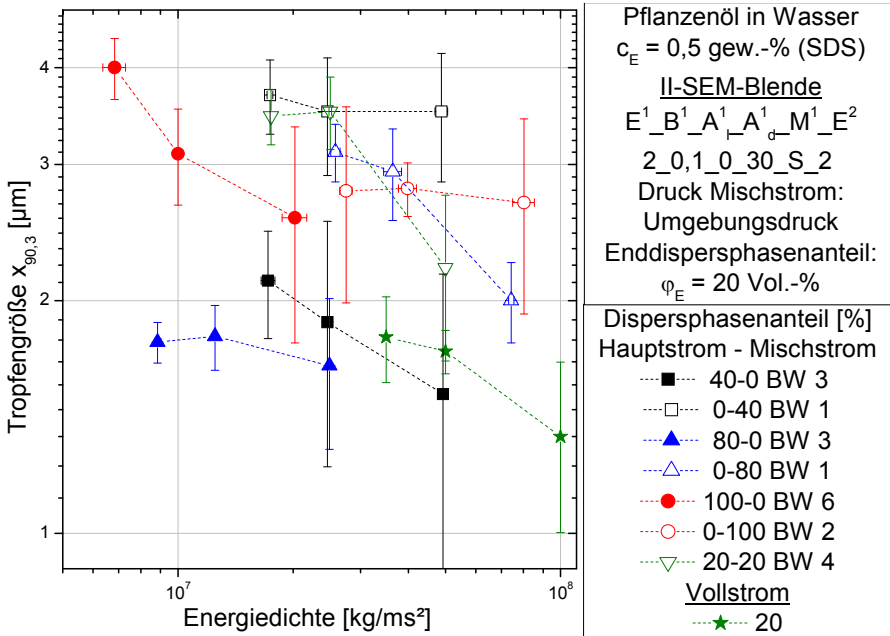


Abbildung 5.12: Vergleich der erhaltenen Tropfengrößen bei unterschiedlichen Betriebsweisen aufgetragen über die Energiedichte.

Bei der Berechnung des spezifischen Energieeintrags unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Volumenströme stellt das Vollstromverfahren nicht die effizienteste Variante dar. Alle Betriebsweisen, bei denen die disperse Phase über die Blende zerkleinert wird, erreichen deutlich kleinere Tropfen als die Betriebsweisen, bei denen die disperse Phase über den Mischstrom homogenisiert wird. Da sogar die Betriebsweise 6, bei der die reine Dispersphase über den Hauptstrom zerkleinert wird und somit keine zerkleinerungswirksame Dehnung erfährt, bessere Ergebnisse liefert, kann das schlechtere Ergebnis nicht nur mit der fehlenden Dehnung erklärt werden. Ob dies jedoch daran liegt, dass der Mischstrom nicht gut genug in die Turbulenz eingemischt wird und die Turbulenz nicht effizient genug genutzt werden kann, oder ob sich ganz andere Strömungsformen ergeben, bleibt zu klären.

Mit steigendem Dispersphasenanteil in Betriebsweise 3 verbessert sich auch in der SEM-Blende das Homogenisiererergebnis. Da das Produkt auf einen Dispersphasenanteil von  $\varphi_E = 20\%$  verdünnt wird, kann in der SEM-Blende der Hauptstrom auf bis zu 80% Dispersphasenanteil konzentriert werden, ohne dass es wie beim Vollstromhomogenisieren zum Brechen der Emulsion kommt. Aus den bisherigen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass die Betriebsweise 3 die effizienteste Betriebsweise darstellt und die Effizienz gesteigert werden kann, indem der Dispersphasenanteil auf ein Maximum erhöht wird. Jedoch darf der Dispersphasenanteil nicht zu groß werden, da sich in diesem Fall die Ergebnisse signifikant verschlechtern (siehe Abbildung 5.12, BW 2).

In dieser Arbeit wird im Weiteren in der Regel die Tropfengröße in Abhängigkeit vom Druck dargestellt, da häufig nur entscheidend ist, wie möglichst kleine Tropfen bzw. Partikel erzielt werden können. Wenn jedoch die unterschiedlichen Betriebsweisen der SEM-Technik bezüglich ihrer Effizienz untereinander oder mit der konventionellen Emulgiertechnik verglichen werden sollen, müssen die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Energiedichte ermittelt und dargestellt werden.

### 5.2.3 Vergleich der Betriebsweisen mit Hilfe des Wirkungsgrades

Um den Prozess leichter optimieren zu können, wurde eine Größe gesucht, die den Homogenisiererfolg unter energetischem Aspekt widerspiegelt. Hierzu wurde der Wirkungsgrad als Verhältnis von zur Zerkleinerung genutzter zu benötigter Energie definiert. Als Maß der genutzten Energie wurde die Grenzflächenenergie (GFE) der Tropfen in der erhaltenen Emulsion eingesetzt. Die Grenzflächenenergie berechnet sich als Grenzflächenspannung  $\gamma$  multipliziert mit der erzeugten Grenzfläche.

$$\text{Wirkungsgrad} = \frac{\text{GFE}}{\text{benötigte Energie}} = \frac{\text{GFE}}{\text{Verluste} + \text{nutzbare Energie}} \quad ( 22 )$$

Die zur Herstellung einer Emulsion benötigte Energie umfasst alle Energieeinträge vom Verarbeitungsprozess der Ausgangsstoffe bis hin zur Fertigstellung des Produkts. Hierin enthalten ist beispielsweise die beim Rühren benötigte Energie, um einen Premix herzustellen, oder die benötigte Energie des Hochdruckhomogenisators. Bei diesen Energien muss zwischen der tatsächlich nutzbaren Energie und den Verlusten

differenziert werden. Verluste sind z. B. die Leerlaufenergie von Rotor-Stator-Systemen oder die Reibungsverluste des Elektromotors, die zwar aufgebracht werden müssen, jedoch nicht zum Tropfenaufbruch führen. Die nutzbare Energie hingegen ist die Energie, mit der Spannungen erzeugt werden, welche wiederum zur Tropfenzerkleinerung führen. Im Weiteren wird daher zwischen dem benötigten Wirkungsgrad, berechnet mit der benötigten Energie, und dem nutzbaren Wirkungsgrad differenziert.

An den so definierten Wirkungsgraden kann das Grundproblem des Hochdruckhomogenisierens und aller sehr schnellen Emulgiervorgänge erkannt werden. Die tatsächlich genutzte Grenzflächenenergie ist die in den mit dem Emulgator belegten Grenzflächen gespeicherte Energie des fertigen Produkts. Die für die Zerkleinerung zu überwindenden wichtigen formerhaltenden Spannungen werden jedoch mit der unbelegten Grenzflächenspannung berechnet (siehe Kapitel 5.1.1). Damit ist der Wirkungsgrad generell über den Quotient der belegten zur unbelegten Grenzflächenspannung limitiert.

Im Folgenden werden die Ergebnisse sowohl mit Hilfe des benötigten als auch des nutzbaren Wirkungsgrades dargestellt. In die Berechnung des benötigten Wirkungsgrades fließen die gegebenenfalls benötigte Energie zum Herstellen des Premixes und die Energie des Hochdruckhomogenisierens ein. Die benötigte Energie wurde mit einem Amperemeter an den jeweiligen Geräten bestimmt, wobei die Verluste geräteabhängig sind. Die nutzbare Energie von Rotor-Stator-Systemen kann ermittelt werden, indem die Leerlaufleistung von der benötigten Energie abgezogen wird. Mit diesem Verfahren konnte jedoch wegen der ungenauen Messtechnik und den nahezu 100 %-igen Verlusten keine Aussage getroffen werden. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit der Wirkungsgrad für die nutzbare Energie nur mit der Energie des Hochdruckprozesses berechnet.

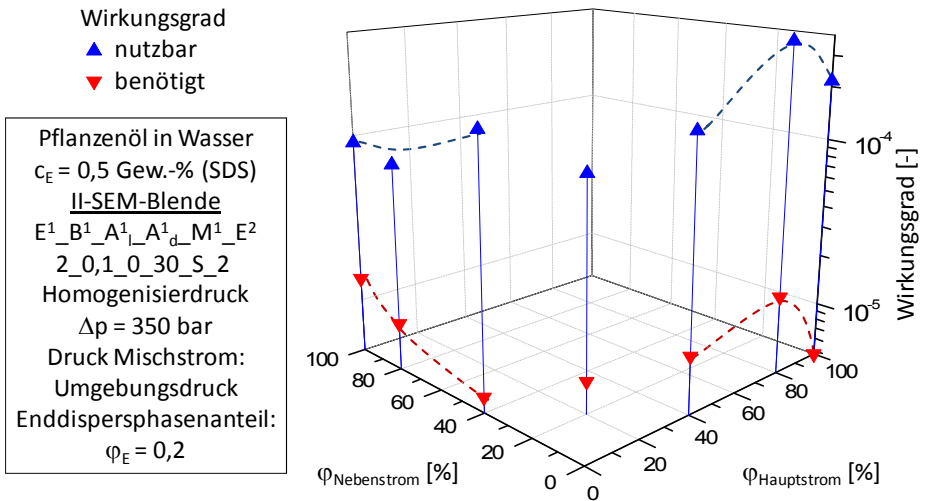


Abbildung 5.13: Wirkungsgrad der II-SEM-Blende bei einem Homogenisierdruck von 350 bar und einem Enddispersphasenanteil von 20 %.

Der benötigte Wirkungsgrad ist immer kleiner als der nutzbare Wirkungsgrad, teilweise sogar bis zu einem Faktor 1000. Diese großen Differenzen sind auf die hohen Verluste in den Laborgeräten insbesondere beim Rotor-Stator-System Ultra-Turrax<sup>®</sup> zurückzuführen.

Prinzipiell fällt auf, dass der Wirkungsgrad beim Homogenisieren mit der II-SEM-Blende in der Größenordnung von  $10^{-4}$  (nutzbar) bzw.  $10^{-5}$  (benötigt) liegt. Konventionelle Hochdruckhomogenisatoren im Labormaßstab haben jedoch vergleichbare Werte (Wirkungsgrad<sub>nutzbar</sub> =  $9,7 \cdot 10^{-5}$ , Wirkungsgrad<sub>benötigt</sub> =  $1,2 \cdot 10^{-5}$ ). Ursache für die geringen Wirkungsgrade sind hohe Strömungsverluste und Verluste durch Tropfendeformation, die nicht zum Tropfenaufbruch führen. Der sehr geringe nutzbare Wirkungsgrad zeigt, dass das Hochdruckemulgieren generell wenig effizient ist, ungeachtet der Verluste, welche rund um das Verfahren zusätzlich noch entstehen. Daher ist es wichtig die Effizienz des Prozesses zu steigern.



In den Betriebsweisen, in denen kein Premix hergestellt werden muss, entfällt die zur Premix-Herstellung benötigte Energie. Hierdurch ist eine deutliche Verbesserung des Wirkungsgrades zu erwarten, welche jedoch mit den durchgeführten Versuchen nicht bestätigt werden konnte. Eine mögliche Ursache hierfür stellt die schlechtere Zerkleinerung der Tropfen in den Betriebsweisen mit reiner disperser Phase dar. Damit sind diese Betriebsweisen zwar für die Auslegung neuer Prozesse von Interesse, da sie die Prozesse deutlich vereinfachen können, ermöglichen jedoch keine signifikant besseren Wirkungsgrade. Der höchste Wirkungsgrad wird mit Betriebsweise 3 erreicht, in der ein Premix mit möglichst hohem Dispersphasenanteil homogenisiert und nachfolgend verdünnt wird.

Bei der Betrachtung des Wirkungsgrades konnte gezeigt werden, dass SEM-Prozesse wirtschaftlich mit der konventionellen Hochdruckhomogenisation vergleichbar sind. Auch wenn beim Wirkungsgrad alle benötigten Energien berücksichtigt werden, sind die Betriebsweisen, bei denen kein Premix hergestellt wird, nicht signifikant wirtschaftlicher, da die Energie zur Herstellung des Premixes nicht so hoch ist, dass ihr Wegfall die schlechtere Zerkleinerung kompensieren könnte.

### **5.3 Auslegung von SEM-Blenden**

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln der Einfluss der Geometrie der eingesetzten Lochblenden sowie der Einfluss des Dispersphasenanteils auf das Homogenisierungsergebnis aufgezeigt wurden und zudem gezeigt werden konnte, dass generell mit allen vier Hauptbetriebsweisen Emulsionen hergestellt werden können, soll in diesem Kapitel untersucht werden, welche weiteren Möglichkeiten bestehen, das Zerkleinerungsergebnis in SEM-Blenden zu beeinflussen.

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die Betriebsweise 3, bei der eine Rohemulsion mit sehr hohen Dispersphasenanteilen durch die Blenden homogenisiert und anschließend mit kontinuierlicher Phase verdünnt wird, die besten Homogenisierungsergebnisse liefert. Aus diesem Grund wird diese Variante zuerst betrachtet.

### 5.3.1 Einfluss des Abstands der Zumischung auf die Zerkleinerung in SEM-Blenden

Die Vermutung liegt nahe, dass der Abstand zwischen Zerkleinerungseinheit und Blende einen Einfluss auf das Homogenisiererergebnis hat, da spätestens bei einem unendlichen Abstand keine Interaktion mehr zwischen Emulgieren und Mischen stattfinden kann. Wo sich der optimale Abstand der Zumischung befindet, soll aus diesem Grund geklärt werden. In Abbildung 5.14 ist der Einfluss des Abstands der Zumischung  $A^1_1$  (siehe Abbildung 4.7) auf das Homogenisiererergebnis für die Blendendurchmesser  $B^1_{d2} = 0,1$  und  $0,2$  mm dargestellt.

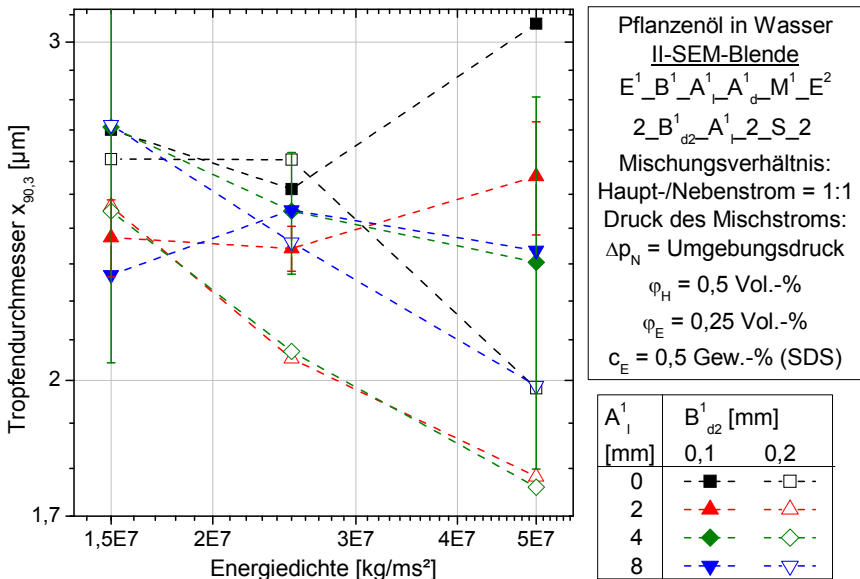


Abbildung 5.14: Einfluss des Abstands der Zumischung auf das Homogenisiererergebnis mit den Blendendurchmessern 0,1 und 0,2 mm in der II-SEM-Blende.

Bei einem Blendendurchmesser von  $B^1_{d2} = 0,1$  mm hat die Energiedichte keinen signifikanten Einfluss auf das Homogenisiererergebnis. Dieses Phänomen konnte gut reproduziert werden; eine mögliche Limitierung könnte hierbei die Zerkleinerung darstel-

len. Bei einem Blendendurchmesser  $B_{d2}^1$  von 0,2 mm fällt hingegen mit steigendem Druck bzw. steigender Energiedichte die Tropfengröße ab, was dem Energiedichtekonzept entspricht.

Bei beiden Blendendurchmessern  $B_{d2}^1$  hat das Homogenisiererergebnis ein Minimum zwischen 0 und 8 mm. Desweiteren ist das Homogenisiererergebnis bei beiden Blendendurchmessern bei einem Abstand von 0 mm schlechter als bei 2 mm. Durch Simulationen konnte gezeigt werden, dass sich beim Zumischen mit einem Abstand von 0 mm die Turbulenz in der Kanalmitte konzentriert und es an den Wänden des Ausgangskanals zur Ausbildung von Bereichen kommt, in denen kaum eine Vermischung stattfindet, so genannte Bypässe (siehe Anhang 10.6). Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass bei einem Abstand der Zumischung von  $A_1^1 = 0$  mm sowohl die Zerkleinerung gestört als auch keine ausreichende Durchmischung für Stabilisierungseffekte erreicht werden können.

Bei einer SEM-Blende mit einem Blendendurchmesser von  $B_{d2}^1 = 0,1$  mm besteht kein signifikanter Unterschied zwischen den Abständen  $A_{11}^1 = 2$  und 8 mm. Daraus folgt, dass in diesem Bereich die Zerkleinerung am wenigsten gestört wird und trotzdem noch rechtzeitig vermischt wird, womit in diesem Bereich das Optimum liegt.

Bei einer II-SEM-Blende mit einem Blendendurchmesser von  $B_{d2}^1 = 0,2$  mm liegt der optimale Zumischungspunkt  $A_1^1$  zwischen 2 und 4 mm. Ein größerer Abstand von  $A_{11} = 8$  mm führt hingegen wieder zu einer Verschlechterung des Homogenisiererergebnisses, so dass die Stabilisierung der Tropfen nicht mehr optimal gelingt.

Auch wenn die Volumenströme in der II-SEM-Blende mit Hilfe von Simulationen nicht exakt vorausgesagt werden können (siehe Anhang 10.6), war es möglich, mit den durchgeführten Simulationen zu zeigen, dass in der II-SEM-Blende mit einem Blendendurchmesser von  $B_{d2}^1 = 0,1$  mm die turbulente kinetische Energie nach ca. 4 mm wieder auf das Niveau vor der Blende abfällt. Aus diesem Grund ist es zwar fraglich, inwiefern die Simulationen bzgl. des Strömungsverhaltens wirklich eine Aussagekraft haben, jedoch hängt allgemein der Ort in der Simulation, an dem die Turbulenz abgeklungen ist (hier definiert als Ende der Turbulenz), mit dem optimalen Zumischungspunkt zusammen.

Für die Betriebsweise 3 konnte somit gezeigt werden, dass es einen optimalen Zumischpunkt gibt, bei dem die Störung der Zerkleinerung minimiert ist und die Zumischung trotzdem noch rechtzeitig gelingt. Welchen Einfluss der Abstand auf das Homogenisiererergebnis bei den anderen Betriebsweisen hat, wird im Folgenden erklärt. Wenn z. B. bei Betriebsweise 2 die reine disperse Phase außerhalb des turbulenten Gebiets zugemischt wird, dürfte keine Zerkleinerung mehr gelingen.

Im folgenden Diagramm sind die Homogenisiererergebnisse der II-SEM-Blenden bei Variation des Abstands der Zumischung  $A_1^1$  und unterschiedlichen Dispersphasenanteilen  $\varphi$  im Hauptstrom  $\varphi_H$  und Mischstrom  $\varphi_N$  dargestellt. Der Abstand von  $A_1^1 = 6$  mm wurde gewählt, da bei diesem laut Simulation sicher nach dem Abklingen der turbulenten kinetischen Energie  $k$  zugemischt wird.

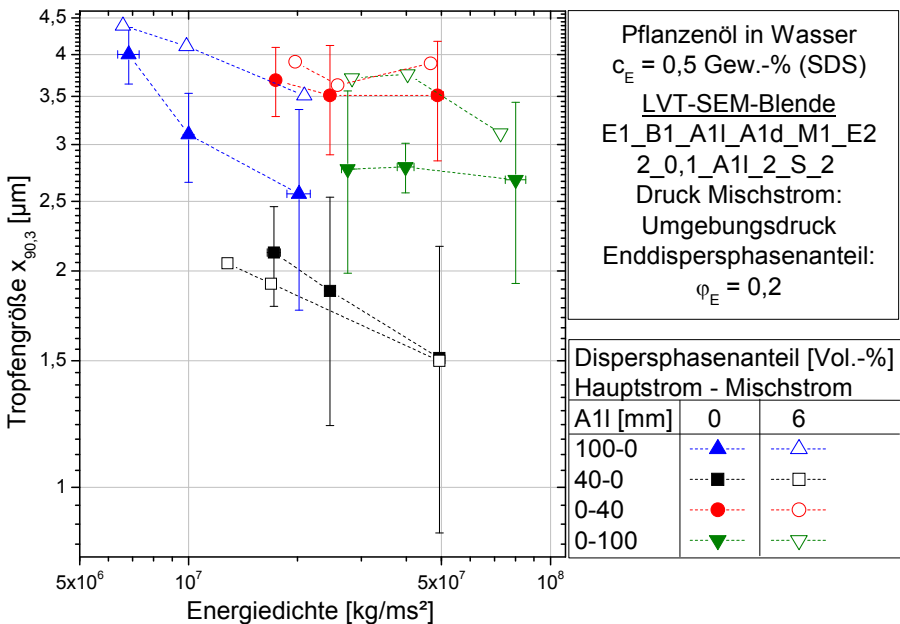


Abbildung 5.15: Vergleich der Hauptbetriebsweisen bei den Abständen  $A_{11} = 0$  und 6 mm.

Bei Betriebsweise 3 mit den Dispersphasenanteilen von Hauptstrom und Mischstrom von (40-0) ist, wie zuvor dargestellt wurde, ein Abstand der Zumischung  $A_1^1 > 0$  mm vorteilhaft. Zwar liegen die Ergebnisse der zwei Abstände im Rahmen der Standardabweichung, d. h. es gibt keine klaren Tendenzen, aber sie deckt sich mit den vorherigen Ergebnissen.

Bei den restlichen Betriebsweisen war davon auszugehen, dass keine Zerkleinerung stattfindet, da die Zumischung bei  $A_1^1 = 6$  mm erst nach dem Abklingen der turbulenten kinetischen Energie  $k$  erfolgt. Entgegen der Erwartungen wurden jedoch bei allen Betriebsweisen feine Emulsionen hergestellt. Die erhaltenen Tropfen sind zwar größere, als bei einem Abstand  $A_1^1 = 0$  mm, jedoch ist dieser Unterschied gerade bei Betriebsweise 1 (0-40) nur gering.

Eine Erklärung hierfür kann sein, dass bei der II-SEM-Blende, in der durch Unterdruck (negativer Überdruck bezogen auf Atmosphärendruck) in der Blende der Mischstrom eingesogen wird, die Simulation der Strömungsverhältnisse versagt, da der Effekt der Kavitation nicht berücksichtigt wird (siehe Kapitel 10.6). Durch die Kavitation scheint sowohl die Turbulenz als auch das Unterdruckgebiet in den Simulationen unterschätzt zu werden, so dass in den Versuchen auch bei einem Abstand von  $A_1^1 = 6$  mm noch gute Homogenisiererergebnisse erreicht werden, obwohl laut Simulation die Turbulenz definitiv abgeklungen ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass alle Hauptbetriebsweisen auch bei einem Abstand von  $A_1^1 = 6$  mm funktionieren, der größere Abstand jedoch nur bei Betriebsweise 3 aufgrund der besseren Zerkleinerung einen Vorteil bringt. Bei allen anderen Betriebsweisen verschlechtert sich das Homogenisiererergebnis.

### 5.3.2 Einfluss des Gegendrucks

Es ist allgemein bekannt, dass der Einsatz einer Gegendruckblende das Homogenisiererergebnis deutlich verbessert (siehe Kapitel 2.4.4). Im folgenden Kapitel soll daher der Frage nachgegangen werden, welchen Einfluss eine Gegendruckblende beim Homogenisieren mit SEM-Blenden hat. Bei konventionellen Zerkleinerungseinheiten wird der Gegendruck über eine zweite in Reihe geschaltete Zerkleinerungseinheit erreicht. Dieses Prinzip soll in der SEM-Technik untersucht werden.

Entsprechend der konventionellen Vorgehensweise wird dabei der Gegendruck durch eine zweite Blende mit größerem Blendendurchmesser  $B_{d2}^2$  realisiert. Im folgenden Diagramm ist dargestellt, wie das Homogenisierergebnis bei Betriebsweise 3 beeinflusst werden kann, indem in den SEM-Blenden eine zweite Blende nach der Zuzmischung angebracht und deren Durchmesser  $B_{d2}^2$  variiert wird. Hierbei wurde immer ein Mischungsverhältnis zwischen Haupt- und Mischstrom von 1:1 eingestellt. Um dieses Mischungsverhältnis zu erreichen, wird der Mischstrom mit Hilfe eines Nadelventils angepasst, wobei bei den Gegendruckblenden mit den großen Durchmessern  $B_{d2}^2 = 2$  bis 1 mm regelmäßig Kavitation am Nadelventil im Mischstrom mit dem bloßen Auge zu beobachten war. Dies zeigt, dass der Unterdruck nach der Hauptblende  $B^1$ , der die Flüssigkeit in die SEM-Blende einzieht, bis unter den Dampfdruck der kontinuierlichen Phase fällt. Inwieweit sich Veränderungen des Unterdruckgebiets auf das Zerkleinerungsergebnis auswirken, soll im Folgenden untersucht werden.

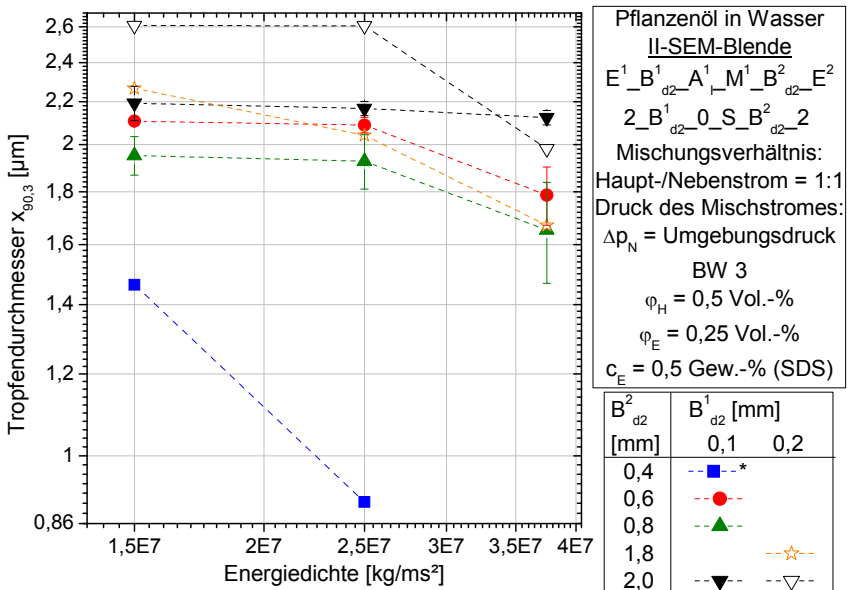


Abbildung 5.16: Einfluss des Durchmessers der Gegendruckblende  $B_{d2}^2$  auf die Tropfengröße in der II-SEM-Blende. \* Bei  $B_{d2}^2 = 0,4$  mm musste der Mischstrom mit einem zusätzlichen Druck gefördert werden, um das Mischungsverhältnis von 1:1 einzustellen.

Bei einer Blende mit  $B^1_{d2} = 0,1$  mm ist im Rahmen der Messgenauigkeit keine klare Abhängigkeit bis zu einem Blendendurchmesser von  $B^2_{d2} = 0,6$  mm zu erkennen. Die Tropfengröße verkleinert sich jedoch signifikant mit einem Blendendurchmesser von  $B^2_{d2} = 0,4$  mm. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Mischstrom nicht mehr durch den Unterdruck in die SEM-Blende von selbst eingezogen wird, sondern mit einem Druck von 3 bis 7 bar abhängig vom Hauptdruck zugemischt wird. Dies führt zu einem Gegendruck an der Hauptblende  $B^1$  von ca. 1% was einer Thoma-Zahl von  $Th = 0,01$  entspricht. Zusätzlich wird durch die zweite Blende die Strömung nach der Blende  $B^1$  verändert, so dass es zu weniger Bypässen kommt [Sauter et al., 2008].

Bei einem Blendendurchmesser von  $B^1_{d2} = 0,2$  mm fällt der Tropfendurchmesser bei einer Reduktion des Gegendruckblendendurchmessers von  $B^2_{d2} = 2$  auf 1,8 mm ab, was jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit nicht signifikant ist. Ab einem Blendendurchmesser von  $B^2_{d2} = 1,8$  mm konnte das Mischungsverhältnis von 1:1 nicht ohne Zumischdruck erreicht werden, so dass keine Emulsionen mit geringeren Gegendruckblendendurchmessern hergestellt wurden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Gegendruckblende nach der Zumischung keine signifikante Verbesserung der Zerkleinerung bewirkt, wenn durch das Unterdruckgebiet angesaugt werden soll. Erst sobald ein Gegendruck auf die SEM-Blende in Form einer Gegendruckblende und eines Zumischdrucks angelegt wird, verbessert sich das Zerkleinerungsergebnis erheblich. Inwieweit diese geometrischen Änderungen jedoch die Stabilisierung verbessern würden, wurde im Rahmen der Arbeit nicht untersucht.

### **5.3.3 Einfluss des Dispersphasenanteils in der fertigen Emulsion**

In Kapitel 5.1.2 wurde gezeigt, dass eine Erhöhung des Dispersphasenanteils im Hauptstrom eine deutliche Verbesserung des Homogenisiererergebnisses bewirkt. Allerdings konnte nicht gezeigt werden, ob sich das Homogenisiererergebnis durch eine bessere Zerkleinerung oder bessere Stabilisierung ergibt.

Im folgenden Diagramm wird der Dispersphasenanteil bei sonst konstanten Versuchsbedingungen variiert, wobei insbesondere das Volumenstromverhältnis konstant gehalten wird.

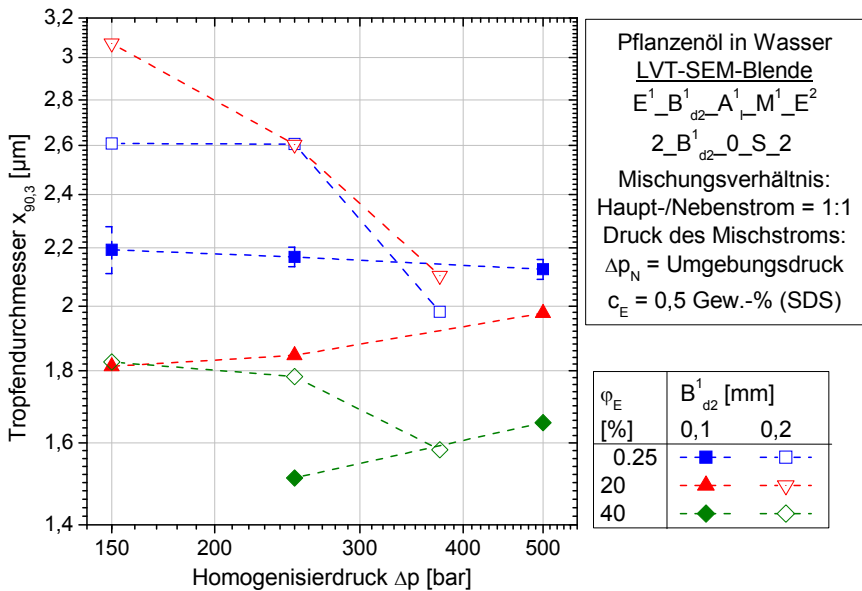


Abbildung 5.17: Abhängigkeit des Homogenisierergebnisses vom Dispersphasenanteil beim Homogenisieren mit der SEM-Blende.

Mit steigendem Dispersphasenanteil wird bei beiden Blendendurchmessern  $B^1_{d2}$  eine geringere Tropfengröße erreicht. Bei einem Dispersphasenanteil in der fertigen Emulsion von  $\varphi_E = 0,25\%$  ist das Homogenisierergebnis nur von der Zerkleinerung abhängig und Effekte der Stabilisierung können ausgeschlossen werden. Mit steigendem Dispersphasenanteil entwickelt sich die Stabilisierung zum entscheidenden Einflussfaktor auf das Homogenisierergebnis, da durch Koaleszenz wieder große Tropfen entstehen. Da sich mit steigendem Dispersphasenanteil das Homogenisierergebnis verbessert, muss sich die Zerkleinerung der Tropfen deutlich stärker verbessern, als sich die Stabilisierung verschlechtert. Beim Blendendurchmesser  $B^1_{d2} = 0,1$  mm wird mit steigendem Druck die Stabilisierung schlechter, wie die mit steigender Energiedichte zunehmende Tropfengrößen bei hohen Dispersphasenanteilen zeigen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass das mit steigendem Dispersphasenanteil bessere Homogenisierergebnis auf eine bessere Zerkleinerung zurückzuführen ist und somit



die BW 3 wie beim konventionellen Vollstromhomogenisieren mit möglichst hohen Dispersphasenanteilen im Hauptstrom betrieben werden soll, solange die Stabilisierung der Tropfen gewährleistet werden kann.

### **5.3.4 Einfluss eines rotierenden Mischstroms auf das Homogenisierergebnis**

Alternativ zur Standardzumischung wurde in dieser Arbeit eine Zumischung konstruiert, bei welcher der Mischstrom axial rotierend zum Hauptstrom zugemischt wird, so dass der austretende Strahl rotiert. Bei dieser rotierenden Zumischung kommt zu den standardmäßig existierenden Kräften noch die Zentrifugalkraft hinzu, wie sie auch in einem Hydrozyklon genutzt wird.

Im untersuchten Stoffsystem hat die disperse Phase, also das Pflanzenöl, die geringere Dichte, weshalb die Tropfen eine Beschleunigung in Richtung der Mitte des Auslaufstroms erfahren. Um den Einfluss von einer rotierenden Zumischung auf das Homogenisierergebnis zu untersuchen, wurden die Betriebsweisen 1 und 3 ausgewählt, da die Tropfen bei der einen über den Hauptstrom und bei der anderen über den Mischstrom zugemischt werden.

Bei Betriebsweise 1 (0-40), bei der eine Rohemulsion in diesem Fall mit 40 Vol.-% Dispersphasenanteil zugemischt wird, ist zu erwarten, dass durch die Zentrifugalkräfte die Tropfen schneller in den Hauptstrom eingemischt werden und sich anschließend in der Mitte aufkonzentrieren. Dies sollte dazu führen, dass kurz nach Einmischung die Tropfen im Vergleich zur Standardgeometrie schneller mit der kontinuierlichen Phase vermischt werden, wodurch die Koaleszenzfrequenz sinken würde und somit eine bessere Stabilisierung erreicht werden sollte. Bei der anschließenden Aufkonzentrierung in der Mitte, steigt die Koaleszenzfrequenz wieder an. In den Experimenten konnte jedoch kein klarer Unterschied zwischen den Mischgeometrien festgestellt werden.

Bei Betriebsweise 1 (40-0) hingegen sind die Tropfen von Anfang an in der Mitte aufkonzentriert. Die Rotationsbewegung wirkt der Vermischung mit der zugemischten kontinuierlichen Phase entgegen. Somit dürfte sich bei dieser Betriebsweise das Homogenisierergebnis verschlechtern. In den Experimenten konnte jedoch auch bei dieser Betriebsweise keine klare Aussage getroffen werden.

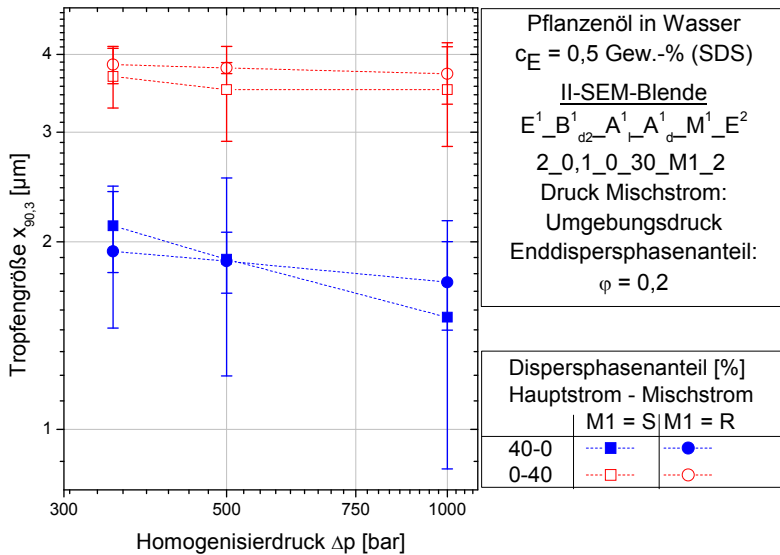


Abbildung 5.18: Einfluss der Art der Zumischung bei den unterschiedlichen Betriebsweisen auf das Homogenisierergebnis.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Art der Zuführung im Rahmen der untersuchten Stoff- und Prozessparameter das Homogenisierergebnis nicht signifikant beeinflusst.

## 5.4 Wirtschaftliche Betrachtung des SEM

Wirtschaftliche Vorteile lassen sich mit dem Simultanen Emulgieren und Mischen in den zwei Bereichen der Qualität der Produkte und der Kosten des Prozesses erzielen.

Mit dem SEM kann die Qualität von Produkten gesteigert werden, was in den nächsten Kapiteln an drei Beispielen gezeigt wird. Mit der Qualitätssteigerung können Preis- bzw. Umsatzsteigerungen von den Produkten erreicht werden. Die grundlegende Idee zur Qualitätssteigerung besteht darin, dass der Mischstrom nicht die Hochdruckpumpe passieren muss, trotzdem zerkleinert wird und zur Stabilisierung der Tropfen beiträgt. Damit kann z. B. erreicht werden, dass thermisch labile Substanzen

deutlich geringer thermisch belastet werden, womit wesentlich höhere Konzentrationen dieser Substanzen wie sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe in Produkten erreicht werden.

Die Kosten können mit dem SEM einerseits durch die Reduktion von Verfahrensschritten und andererseits durch ein effizienteres Verfahren (Energiekosten) gesenkt werden. Dementsprechend kann beim Wechsel vom konventionellen Vollstromverfahren auf das neue SEM-Verfahren mit der Betriebsweise ohne Herstellung einer Rohemulsion der Verfahrensschritt der Rohemulsionsherstellung mit dem dazugehörigen apparativen Aufwand entfallen. Dies führt zu geringeren Investitions- und Betriebskosten, da z. B. der Kauf und die Wartung der Apparate zur Herstellung der Rohemulsion entfallen. Auch sonstige im Prozess befindliche, an die Homogenisierung anschließende Mischschritte können in das SEM integriert werden.

Wenn jedoch eine Rohemulsion aus anderen Gründen hergestellt werden muss, kann die Betriebsweise 3 angewendet werden. Die Rohemulsion kann bei dieser Betriebsweise so hoch konzentriert werden, wie es die vorangehenden Schritte zulassen. Dadurch werden eine Reduktion des zu homogenisierenden Volumens und somit signifikante Kostenersparnisse ermöglicht, da geringere Volumenströme auf den Homogenisierdruck verdichtet werden müssen (Prozessintensivierung). Mit dem Mischstrom wird anschließend auf den Dispersphasenanteil verdünnt, der im Produkt gewünscht oder der zur Stabilität der Emulsion benötigt wird. Damit kann die Pumpe in der Größe des Standardprozesses beibehalten werden, womit sich der Durchsatz umgekehrt proportional zum Mischungsverhältnis erhöht, oder die Pumpe kann dem Volumenstrom angepasst werden, was zu einer kleineren und dadurch billigeren Pumpe und geringeren variablen Kosten führt.

Diese allgemeinen Ausführungen zu den wirtschaftlichen Vorteilen des SEM werden in den drei folgenden Kapiteln an den Beispielen der Milch, den Schmelzemulsionen und den Pickering-Emulsionen aufgezeigt und diskutiert.

## **6 HOMOGENISIEREN VON MILCH**

Bereits seit über 100 Jahren wird Milch erfolgreich homogenisiert. Obwohl es sich um einen bereits gut erforschten Prozessschritt handelt, sind die Ursachen des guten Homogenisiererergebnisses bis heute noch nicht abschließend geklärt. Das folgende Kapitel soll daher ein tieferes Verständnis der Milchhomogenisierung ermöglichen, um somit einen effizienteren Milchverarbeitungsprozess gestalten zu können. Hierzu werden zunächst unterschiedliche auf dem Markt verfügbare sowie am KIT konstruierte Zerkleinerungseinheiten bezüglich ihrer Homogenisierereffizienz verglichen. Anschließend wird der Einfluss der Prozess- und Anlagengrößen auf das Homogenisiererergebnis dargestellt. Zusammenfassend werden die mit der SEM-Technik verbundenen Möglichkeiten, einen neuen und effizienteren Milchverarbeitungsprozess zu gestalten, dargestellt.

### **6.1 Einfluss der Geometrie der Zerkleinerungseinheit beim Vollstromhomogenisieren**

Um in den späteren Versuchen differenzieren zu können, welche Effekte auf die Zerkleinerung der Milchtropfen und welche auf Stabilisierungseffekte zurückzuführen sind, wurden zuerst unterschiedliche Zerkleinerungseinheiten bezüglich ihrer Zerkleinerungswirkung untersucht. In der Literatur sind verschiedene Zerkleinerungseinheiten sowie teilweise deren Interaktionen bei einer Reihenschaltung beschrieben (siehe Kapitel 2.4.6) [Kessler, 2002b; Freudig, 2004; Köhler et al., 2008b]. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Zerkleinerungseinheiten dargestellt und mit Daten aus der Literatur verglichen.

#### **6.1.1 Vergleich unterschiedlicher Blendengeometrien**

In dieser Arbeit wurden Blenden verwendet, die am KIT (sowohl am IMVT als auch am LVT) gefertigt wurden. Bei den am LVT gefertigten Blenden handelt es sich um einfache Lochblenden, wohingegen die am IMVT gefertigten Blenden rechteckige Kanäle (Schlitzblende) besitzen. Als Schlitzblende wurden die Blenden der I-SEM-Blende verwendet, ohne dass zugemischt wurde. Ein Vergleich der Homogenisierer-

gebnisse der beiden Blenden und der Umlenkblenden (U und UD, siehe Abbildung 4.5) zeigt das folgende Diagramm.

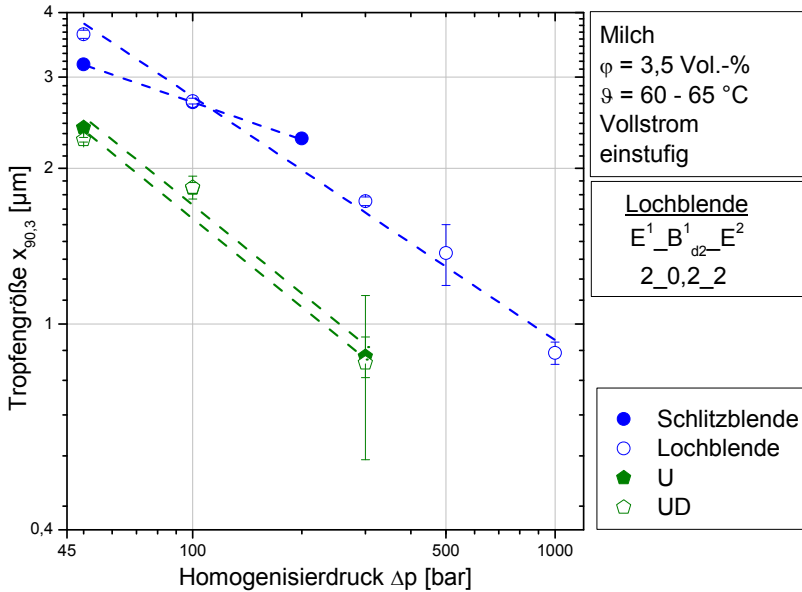


Abbildung 6.1: Vergleich der Homogenisiererergebnisse der unterschiedlichen Blenden.

Sowohl die einfachen Lochblenden als auch die Schlitzenblenden liefern vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich ihrer Tropfengröße  $x_{90,3}$ . Signifikant kleinere Tropfen können mit den Umlenkdehnbänden (U + UD) des IMVT erreicht werden. Eine zusätzliche Dehnströmung, die die beiden Umlenkblenden voneinander unterscheidet, hat keinen signifikanten Einfluss auf das Zerkleinerungsergebnis. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Umlenkung der Strömung die Zerkleinerung eindeutig verbessert. Umlenkblenden sind kommerziell von Microfluidics erhältlich.

### 6.1.2 Vergleich der Zerkleinerungseinheiten von Microfluidics®

In vorangegangenen Arbeiten (siehe Anhang 10.9) konnte gezeigt werden, dass die Zerkleinerungseinheit des Microfluidizer® bei Milch die besten Zerkleinerungsergeb-

nisse der untersuchten Zerkleinerungseinheiten im Gegendruckoptimum liefert. Hierbei wurde angenommen, dass mit der vom Hersteller vorgenommenen Reihenschaltung der Zerkleinerungseinheiten, der Y-Kammer und Z-Kammer (siehe Abbildung 2.4), das Gegendruckoptimum eingestellt ist. Ob dies tatsächlich der Fall ist und weshalb die Zerkleinerung in den Kammern besser funktioniert als in den anderen Zerkleinerungseinheiten, soll in diesem Kapitel geklärt werden. Hierzu werden insgesamt acht Kombinationen der Kammern untersucht.

Tabelle 6-1:       Untersuchte Kombinationen der Kammern von Microfluidics (Y: Y-Kammer; Z: Z-Kammer; R: Umgekehrte Fließrichtung).

Kombination	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Erste Stufe	Y	Z	Y	Z	YR	ZR	YR	ZR	YR	Y
Zweite Stufe	Z	Y			ZR	YR			Z	ZR

Bei Kombination A handelt es sich um die vom Hersteller vorgeschlagene Standardkombination mit der Y-Kammer in der ersten Stufe und der Z-Kammer in der zweiten Stufe. In Kombination B werden die zwei Stufen vertauscht. Für eine bessere Vergleichbarkeit des Homogenisiererergebnisses mit anderen Zerkleinerungseinheiten wurden die beiden Kammern einzeln untersucht (Kombinationen C und D).

Die beiden Kammern können weiterhin in umgekehrter Durchflussrichtung in die Anlage eingebaut werden (Kombinationen G und H). In Kombination E bleiben beide Kammern umgekehrt auf der jeweiligen Stufe, während in Kombination F die Stufen getauscht werden. In den Kombinationen I und J wird die Reihenfolge der Kammern in der Standardkombination belassen und nur eine der beiden Kammern umgekehrt durchströmt.

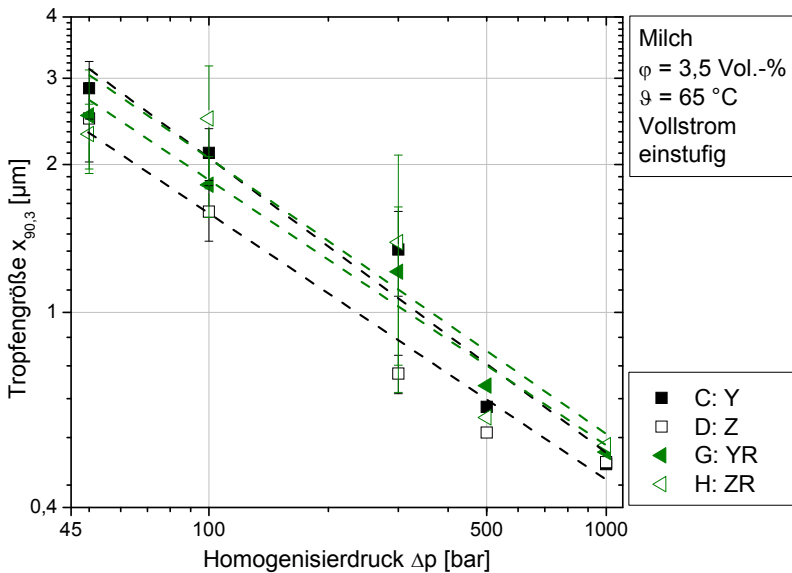


Abbildung 6.2: Vergleich der Homogenisiererergebnisse von Milch der einzelnen Kammern (einstufig).

Generell sind zwischen den einzelnen Geometrien keine großen Unterschiede im Rahmen der Standardabweichung zu erkennen. Wie in Abbildung 6.2 dargestellt, erreicht die Z-Kammer im Vergleich der einzelnen Kammern tendenziell die kleinsten Tropfengrößen. Die Homogenisiererergebnisse werden allerdings deutlich schlechter, sobald die Z-Kammer in umgekehrter Richtung durchströmt wird. Zwischen den beiden Betriebsweisen der Y-Kammer gibt es keinen signifikanten Unterschied.

Eine mögliche Erklärung für das bessere Homogenisiererergebnis der Z-Kammer im Vergleich zur Y-Kammer liegt darin, dass die Milchfettropfen aufgrund ihrer sehr komplexen Fetttropfenmembran nur schwer gedehnt werden können und daher die Turbulenz vorrangig den Tropfenaufbruch bestimmt [Erni et al., 2005; AiF FV 14073 N, 2008]. Da die Z-Kammer bei gleichem Druck einen höheren Volumenstrom aufweist als die Y-Kammer (siehe Anhang 10.10) und da von den einfachen Lochblenden bekannt ist, dass bei größeren Blendendurchmessern und damit höheren Volumenströmen höhere turbulente kinetische Energien  $k$  erreicht werden (siehe Kapitel

5.1.1), könnte eine höhere Turbulenz in der Z-Kammer der Grund für ein besseres Homogenisiererergebnis sein. Die Richtungsabhängigkeit der Homogenisiererergebnisse in der Z-Kammer hängt mit dem asymmetrischen Aufbau der Kammer zusammen (siehe Abbildung 2.4, rechts).

Nachdem im vorangegangenen Teil die einzelnen Kammern untersucht wurden, liegt der Schwerpunkt im Folgenden auf den Interaktionen zwischen den jeweiligen in Reihe geschalteten Kammern.

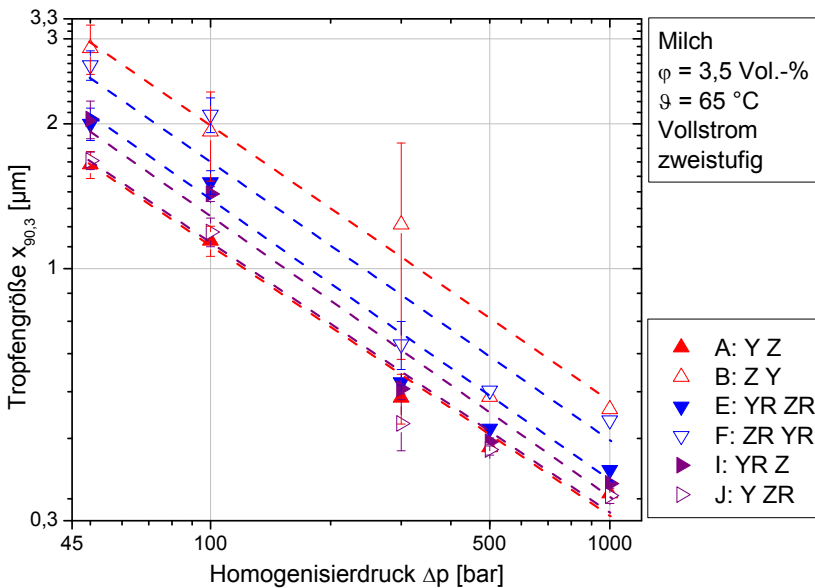


Abbildung 6.3: Vergleich des Homogenisiererergebnisses der Standardkombination mit den zweistufigen Kombinationen von Microfluidics.

Bei den zweistufigen Kombinationen, bei denen sich die Z-Kammer in der ersten Stufe befindet, werden prinzipiell schlechtere Ergebnisse erreicht, obwohl die Z-Kammer einzeln das beste Homogenisiererergebnis erzielt. Dies kann durch den fehlenden Gegendruck (siehe Anhang 10.10) erklärt werden. Bei den Kombinationen mit der Y-Kammer in der ersten Stufe wird ein Gegendruck durch die Z-Kammer aufgebaut, da der größte Anteil des Drucks zwar über die Y-Kammer abfällt, aber noch ca.



30% des Homogenisierdrucks über die Z-Kammer entspannt wird. Allgemein ist bekannt, dass der Gegendruck die Kavitation in der ersten Stufe verändert und damit zu einem besseren Homogenisiererergebnis führen kann, wenn man sich der optimalen Thoma-Zahl nähert. Aus der Tatsache, dass die Kombinationen mit der Y-Kammer in der ersten Stufe die besten Homogenisiererergebnisse erreichen, kann gefolgert werden, dass der Einfluss der zweiten Stufe auf das Homogenisiererergebnis stärker ist als der der besseren Zerkleinerung in der Z-Kammer. Bei den vier Versuchen, bei denen die Y-Kammer die erste Homogenisierstufe darstellt, ist kein Einfluss der Durchströmungsrichtung der Z-Kammer erkennbar.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Umlenkung auf die Zerkleinerung einen signifikanten Einfluss hat, jedoch insgesamt die Zerkleinerung bei sonst gleichen Versuchsbedingungen am stärksten über den Gegendruck beeinflusst wird.

### **6.1.3 Einfluss von Prozessparametern auf das Homogenisiererergebnis von Milch bei Flachventilen**

Flachventile sind heute beim Hochdruckhomogenisieren von Milch Stand der Technik. Um einen Vergleich mit den heutigen Technologien zu ermöglichen, wurde die Milch mit dem APV 2000 und dem zugehörigen Flachventil einstufig homogenisiert (siehe Kapitel 4.1.4). Da mit einem Flachventil bei unterschiedlichen Volumenströmen bei unterschiedlichem Druck homogenisiert werden kann, wird im Folgenden diese Abhängigkeit untersucht.

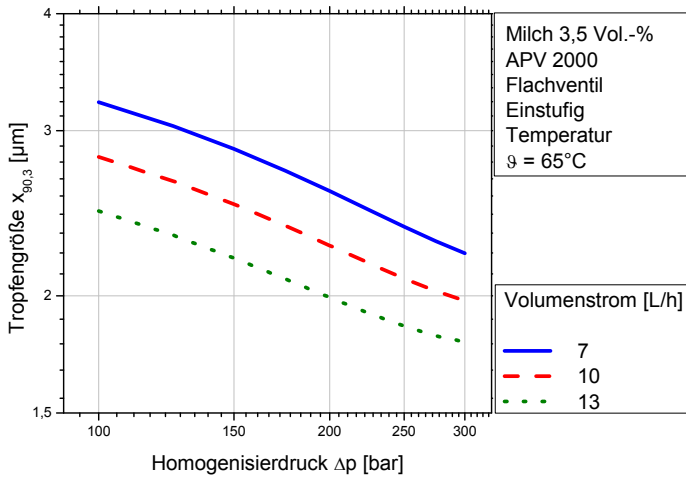


Abbildung 6.4: Druck- und Volumenstromabhängigkeit der Tropfengröße beim Homogenisieren von Milch mit dem APV 2000 und einem einstufigen Flachventil bei einer Temperatur von  $65^\circ\text{C}$  (Fit-Funktion siehe Anhang 10.16).

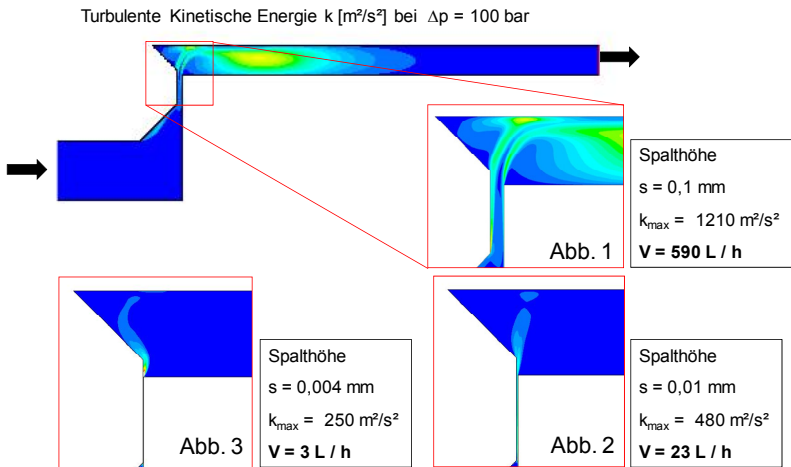


Abbildung 6.5: Verteilung und Intensität der turbulenten kinetischen Energie im Flachventil des APV 2000 bei unterschiedlichen Spaltweiten und einem Homogenisierdruck von  $\Delta p = 100$  bar.

Die Tropfengröße der homogenisierten Milch nimmt mit steigendem Druck und Volumenstrom ab. Die Verringerung der Tropfengröße bei steigendem Druck konnte mit dem Energiedichtekonzept und einer steigenden turbulenten kinetischen Energie in Simulationen abgebildet werden. Mit dem Energiedichtekonzept kann über einen steigenden Volumenstrom bei konstantem Druck keine Aussage getroffen werden. Strömungssimulationen zeigen, dass in diesem Fall die turbulente kinetische Energie ebenfalls ansteigt (siehe Abbildung 6.5).

Aus den Strömungssimulationen geht weiterhin hervor, dass im durchgeführten Experiment die Spaltbreite des Homogenisiererspalts (siehe Abbildung 4.4) im Flachventil in Abhängigkeit vom Volumenstrom und Druck zwischen 0,004 und 0,01 mm variiert. Bei einem Volumenstrom von 590 L/h fällt die turbulente kinetische Energie erst ca. 2 mm hinter dem Homogenisiererspaltausgang auf den Ausgangswert zurück (siehe Abbildung 6.5). Bei geringem Volumenstrom klingt die turbulente kinetische Energie hingegen schon bis zum Prallring ab.

### **6.1.4 Vergleich aller Zerkleinerungseinheiten**

Abschließend werden die unterschiedlichen Zerkleinerungseinheiten verglichen, um aufzuzeigen, welche Zerkleinerungseinheit Milch am effizientesten homogenisiert.

Die kleinsten Tropfen bei einem konstanten Druck und somit das effizienteste Homogenisiererergebnis wird mit den Umlenkblenden insbesondere der Microfluidics Z-Kammer erreicht. Die einfachen Lochblenden und das bei hohen Volumenströmen betriebene Flachventil liefern ungefähr vergleichbare Homogenisiererergebnisse, die jedoch deutlich schlechter sind als bei Umlenkblenden. Bei niedrigen Volumenströmen werden im Flachventil die schlechtesten Homogenisiererergebnisse erreicht.

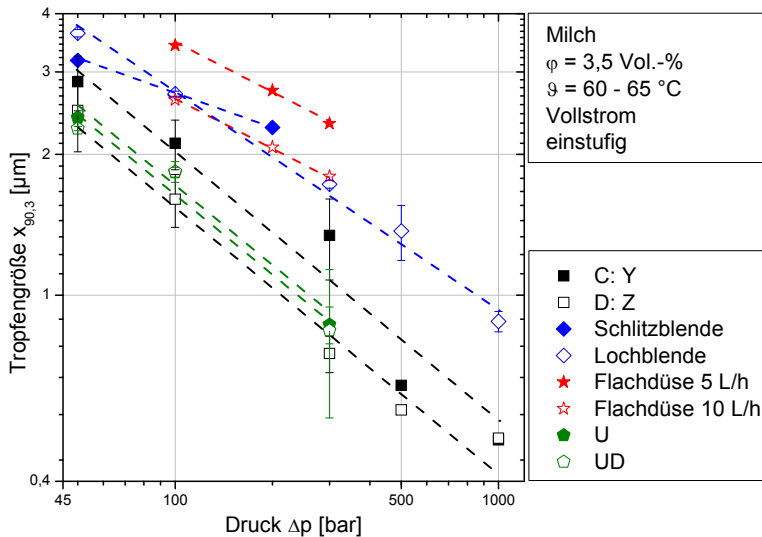


Abbildung 6.6: Vergleich der Homogenisiererergebnisse der unterschiedlichen Zerkleinerungseinheiten.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Geometrie der Zerkleinerungseinheit einen signifikanten Einfluss auf die Zerkleinerung hat. Die besten Homogenisiererergebnisse wurden einstufig mit einer Umlenkblende erreicht. Den größten Einfluss auf die Zerkleinerung hat jedoch die richtige Wahl des Gegendrucks bzw. die zweite Stufe.

## 6.2 Simultanes Homogenisieren und Mischen von Milch

Das Simultane Homogenisieren und Mischen (SHM) eignet sich insbesondere für den Milchverarbeitungsprozess, da in diesem herkömmlich die Milch aufkonzentriert und anschließend wieder verdünnt wird. Im SHM-Prozess wird – ähnlich wie beim Teilstromhomogenisieren – nur die fettreiche Phase (Rahm ab Separator, allerdings ohne vorheriges Rückmischen mit Magermilch) homogenisiert und anschließend die fettarme Phase (Magermilch ab Separator) zugemischt. Da die Magermilch nach dem Separator nur noch die kleinsten Fetttropfen enthält, müssen diese nicht mehr homo-

genisiert werden, sondern sind in der weiteren Diskussion vernachlässigbar. Dieses Verfahren entspricht damit dem SEM in Betriebsweise 3. Der Unterschied zwischen dem SHM und dem konventionellen Teilstromhomogenisieren besteht darin, dass die Magermilch nur wenige Millimeter nach der Zerkleinerungseinheit zugemischt wird und nicht – wie im konventionellen Prozess üblich – an einer beliebigen Stelle in der Prozesslinie weit hinter dem Hochdruckhomogenisator.

In Vorarbeiten konnte gezeigt werden, dass die Homogenisiererergebnisse des SHM bis zu einem Fettanteil von 42 Vol.-% mit der Vollstromhomogenisierung vergleichbar sind. Anhand dieser Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die Grundidee des Simultanen Homogenisierens und Mischens auf Milch angewendet werden kann [Köhler et al., 2007]. Ziel des Kapitels ist es aufzuzeigen, mit welchen geometrischen Stoff- und Prozessgrößen der Milchverarbeitungsprozess optimal betrieben werden kann.

### **6.2.1 Auslegung von SEM-Blenden zum Homogenisieren von Milch**

Für die grundlegenden Untersuchungen zum Einfluss der unterschiedlichen Parameter auf das Homogenisiererergebnis wurden einfache Lochblenden gewählt, da anhand deren Geometrie sich die einzelnen Vorgänge relativ leicht nachvollziehen lassen und daher grundlegende Untersuchungen möglich sind (siehe Kapitel 2.4.6).

#### Einfluss des Abstandes der Zumischung

In Voruntersuchungen konnte weiterhin gezeigt werden, dass im Auslaufbereich der eingesetzten Blende nach ca. 1 mm die turbulente kinetische Energie  $k$  ein Maximum erreicht (siehe Anhang 10.5). Da in diesem Bereich der höchsten turbulenten kinetischen Energie  $k$  die höchste Mikroturbulenz und daher die größten Zerkleinerungseffekte zu erwarten sind, wurde die Zumischung in dieses Gebiet gelegt. Weiterhin wurde eine SEM-Blende mit dem Abstand  $l = 0$  mm konzipiert, um eine möglichst schnelle Vermischung zu erreichen. Die SEM-Blende mit einem Abstand von  $l = 3$  mm ermöglicht dagegen das Einmischen an einem Ort, an dem die turbulente kinetische Energie  $k$  im Auslauf der einfachen Lochblende fast und bei  $l = 5$  mm ganz abgeklungen ist. Um zu untersuchen, welchen Einfluss eine Zumischung nach Abklängen der Turbulenz hat, wurde eine I-SEM-Blende mit  $l = 7$  mm hergestellt. Damit

stellt sich die Frage, wie weit von der Zerkleinerungseinheit entfernt zugemischt werden muss und ob es einen optimalen Ort bzw. Abstand für die Zumischung gibt.

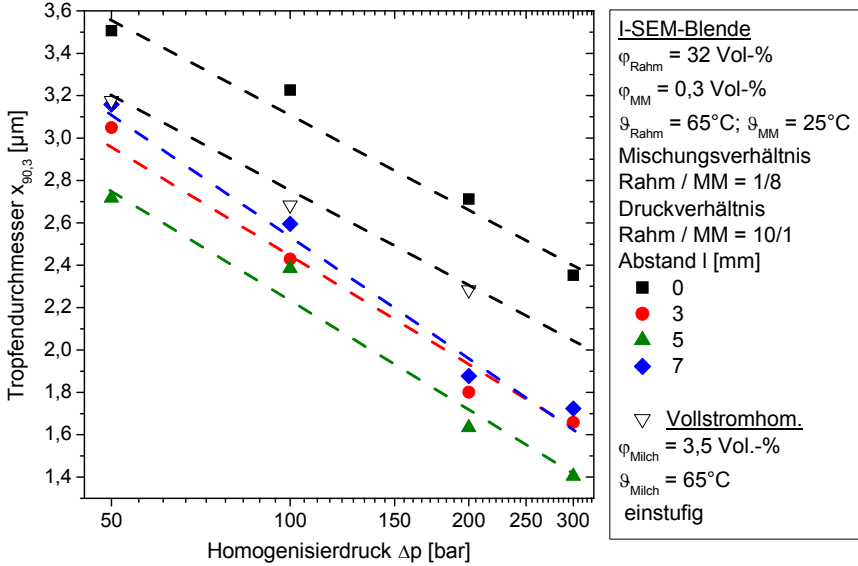


Abbildung 6.7: Homogenisiererergebnisse (maximale Tropfendurchmesser  $x_{90,3}$  des volumengewichteten Kollektivs) in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck für unterschiedliche Distanzen zwischen Blendenausgang und Zugabeort der Magermilch bei Einsatz von SEM-Blenden.

Bei allen untersuchten I-SEM-Blenden sinkt mit steigendem Homogenisierdruck die Tropfengröße. Weiterhin verbessert sich das Homogenisiererergebnis beim Teilstromhomogenisieren von Rahm (32 vol.-% Fett) mit SEM-Blenden im untersuchten Bereich mit steigendem Abstand der Zumischstelle bis zu einer Distanz von  $l = 5$  mm. Mit einem Abstand von  $l = 3$  mm werden schon kleinere Tropfen als bei der Vollstromhomogenisierung erreicht, während sich bei einem Abstand von  $l = 7$  mm das Homogenisiererergebnis gegenüber den Abständen  $l = 1$  bis 5 mm wieder verschlechtert.

Strömungssimulationsrechnungen zeigen (siehe Anhang 10.7), dass die Strömung im Auslaufkanal der Blende und somit die Zerkleinerung immer weniger gestört wird, je

größer die Distanz zwischen Blendenausgang und Zumischung ist. Gleichzeitig bewirkt der ab einer Distanz von  $l = 1$  mm entstehende Stauchpunkt, bei dem die Geschwindigkeit zwar reduziert wird, aber nicht auf null wie beim Staupunkt absinkt, einen Gegendruck, der sich positiv auf das Zerkleinerungsergebnis auswirkt. Das heißt, mit zunehmendem Abstand verbessern sich die Homogenisiererergebnisse. Mit zunehmendem Abstand wird jedoch die Zeit, bis es zu einer vollständigen Vermischung der zwei Ströme kommt, immer länger. Somit stehen die grenzflächenaktiven Proteine erst zeitlich verzögert zur Stabilisierung zur Verfügung, was jedoch bis zu einem Abstand von  $l = 5$  mm eine untergeordnete Rolle spielt.

Ab einer Distanz von  $l = 5$  mm verschlechtert sich das Homogenisiererergebnis, was auf eine zu späte Zumischung und abnehmende Mischgüte zurückzuführen ist. In diesem Fall werden die neu gebildeten Grenzflächen nicht schnell genug mit grenzflächenaktiven Proteinen der Milch stabilisiert, wodurch sowohl Aggregatbildung als auch Koaleszenz auftreten kann. Entscheidend für den Homogenisiererfolg ist somit, dass die Magermilch (MM), die den überwiegenden Anteil der grenzflächenaktiven Proteine zur Stabilisierung der Tropfen enthält [Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, 2008, S. 14ff], zugemischt wird, bevor die nicht ausreichend stabilisierten Tropfen kollidieren können und bevor es zur Ausbildung von Fettkugelaggregaten durch Caseinbrücken kommen kann.

Bei der untersuchten Geometrie liegt der optimale Zugabeort für den betrachteten Volumenstrom (5 – 15 L/h) und Druckbereich ( $\Delta p = 50$  – 300 bar) bei einer Distanz von  $l = 5$  mm. Dieser Abstand entspricht derjenigen Distanz, an der in den Strömungssimulationen die turbulente kinetische Energie  $k$  auf den Ausgangswert abklingt. Für die Optimierung neuer SEM-Zerkleinerungseinheiten lässt sich daraus schlussfolgern, dass eine Zumischung erst nach dem Abklingen der turbulenten kinetischen Energie erfolgen sollte, um die Tropfenzerkleinerung nicht zu behindern und doch eine schnelle Stabilisierung der Tropfen zu gewährleisten.

Parallel zur I-SEM-Blende wurde die II-SEM-Blende entwickelt. Mit der II-SEM-Blende kann das Mischungsverhältnis mit deutlich geringerem Zumischdruck erreicht werden. Der Vorteil des geringeren Zumischdrucks führt allerdings auch dazu, dass durch den Mischstrom kein signifikanter Gegendruck mehr aufgebaut wird [Köhler et

al., 2009], womit der stauchende Effekt entfällt und sich das Homogenisierungsergebnis deutlich verschlechtert (vergleiche I-SEM  $\blacktriangle$  und II-SEM  $\blacksquare$  in Abbildung 6.8). Wird dieser fehlende Gegendruck jedoch mit einer zusätzlichen Gegendruckblende vor der Zumischung erzeugt (II-SEM 2  $\blacktriangledown$ ), können vergleichbare Ergebnisse erreicht werden.

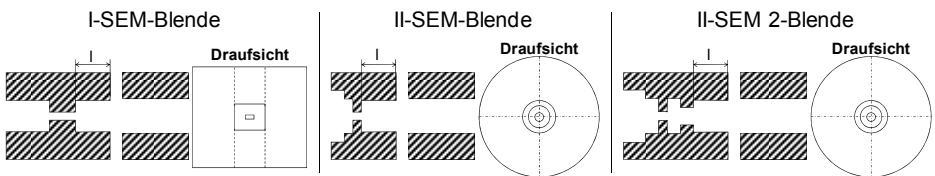
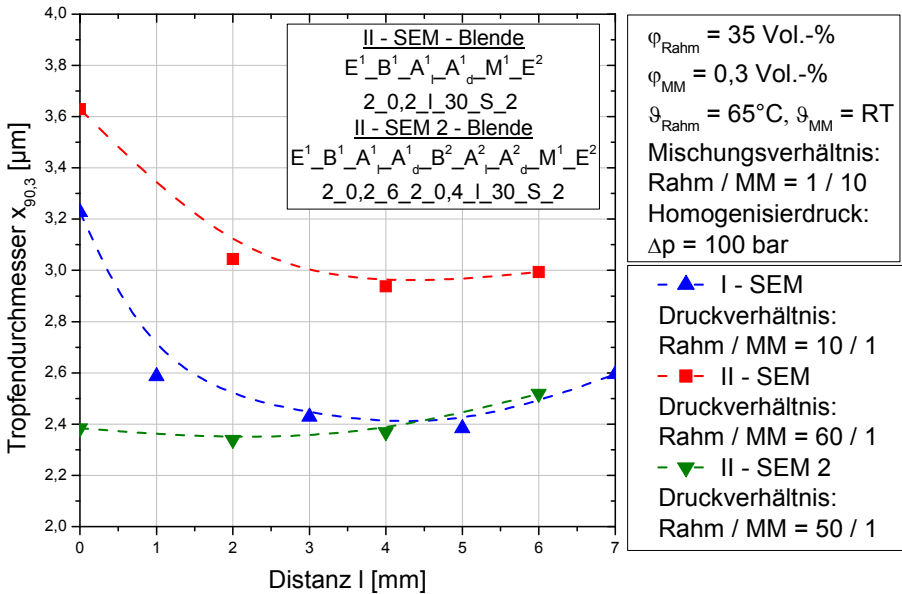


Abbildung 6.8: Vergleich des Einflusses vom Abstand bei der Typ I- und der II-SEM-Blende auf die Tropfengröße.

Sowohl bei der I-SEM- als auch bei der II-SEM-Blende liegt der optimale Zumischpunkt zwischen 4 und 5 mm. Dies ist mit der ähnlichen Strömung nach der Blende zu erklären, da in beiden Fällen ein turbulenter Strahl in einem ungefähr gleich großen



Raum entsteht. Wird hingegen hinter der ersten Blende ein Gegendruck mit einer zweiten Blende erzeugt (II-SEM 2), so liegt der optimale Zumischpunkt kurz ( $l \sim 2$  mm) nach der Gegendruckblende (2. Stufe) und auch eine Zumischung beim Abstand  $l = 0$  mm erreicht fast gleiche Ergebnisse.

Damit konnte gezeigt werden, dass sich mit Anlegen eines Gegendrucks auf die erste Zerkleinerungseinheit das Homogenisierergebnis verbessert, unabhängig davon, ob dieser durch einen erhöhten Mischdruck oder durch eine Gegendruckblende vor der Zumischung aufgebracht wird. Weiterhin liegt der optimale Zumischpunkt beim einstufigen Homogenisieren hinter dem Abklingen der turbulenten kinetischen Energie  $k$ .

### 6.2.2 SEM-Flachventile

Anhand einer einfachen Blendengeometrie konnte gezeigt werden, dass die Homogenisierung von Milch auch bei hohen Fettanteilen gelingt, indem direkt nach einer Blende Magermilch zugemischt wird. Allerdings sind Blenden in der Industrie – insbesondere in der milchverarbeitenden Industrie – kaum verbreitet. Damit die Grundidee des Simultanen Emulgierens und Mischens in der Industrie zur Anwendung kommt, stellt sich damit die grundlegende Frage, inwieweit sich die erhaltenen Erkenntnisse auf Flachventile übertragen lassen. Ziel dieses Kapitels ist es daher zu zeigen, dass die Grundidee des Simultanen Emulgierens und Mischens von der Blende auf das Flachventil übertragbar ist und welche Randbedingungen bei deren Auslegung berücksichtigt werden müssen.

Aus den Ergebnissen des vorangegangenen Kapitels ist bekannt, dass die besten Homogenisiererergebnisse erreicht werden, wenn die Magermilch nach dem Abklingen der turbulenten kinetischen Energie  $k$  zugemischt wird. Aus den Strömungssimulationen der einfachen Flachventile (siehe Kapitel 6.1.3) ist weiterhin bekannt, dass die turbulente kinetische Energie  $k$  bei den vom Hersteller empfohlenen typischen Volumenströmen des APV 2000 im Bereich zwischen Homogenisiererspaltausgang und Prallring endet. Aus diesen beiden Erkenntnissen kann geschlussfolgert werden, dass eine Zumischung kurz hinter dem Ende des Homogenisiererspalts erfolgen sollte.

In Abbildung 6.9 sind die entsprechenden möglichen Stellen, an denen zugemischt werden kann, dargestellt. Hierbei entfallen die Möglichkeiten 1 und 2, da sowohl der

Ventilsitz (1) als auch der Stempel (2) aus Keramik bestehen und hohen Beanspruchungen standhalten müssen, so dass diese technisch nur sehr aufwändig modifiziert werden können. Der Keramik-Prallring kann hingegen durch einen Metall-Prallring ersetzt werden, da dieser nur geringen Spannungen ausgesetzt ist. Daher wurden nur die Zumischungen 3 und 4 realisiert.

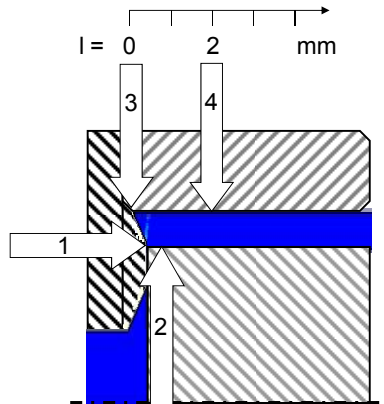


Abbildung 6.9: Stellen, an denen eine Zumischung im Flachventil theoretisch realisierbar ist.

Die Zumischung an der Stelle 3 wird im Folgenden als Zumischung  $l = 0$  mm bezeichnet, da sie sich am Spaltausgang befindet. Die Zumischung an der Stelle 4 wird  $l = 2$  mm genannt, da sie sich ca. 2 mm nach dem Spaltausgang im Ausgangskanal befindet. Bei beiden Betriebsweisen wird der Rahm mit Hilfe einer konventionellen Einkolbenpumpe (APV 2000) durch den Homogenisierspalt gepumpt und über die jeweilige Zumischung Magermilch zugemischt.

In Abbildung 6.10 sind die Homogenisiererergebnisse dargestellt, wenn 32 Vol.-%-iger Rahm homogenisiert und Magermilch (Fettanteil 0,3 Vol.-%) mit einem Druck von ca. 5 bar zugemischt wird. Verglichen werden diese mit den Homogenisiererergebnissen einer Vollstromhomogenisierung mit dem herkömmlichen Flachventil.

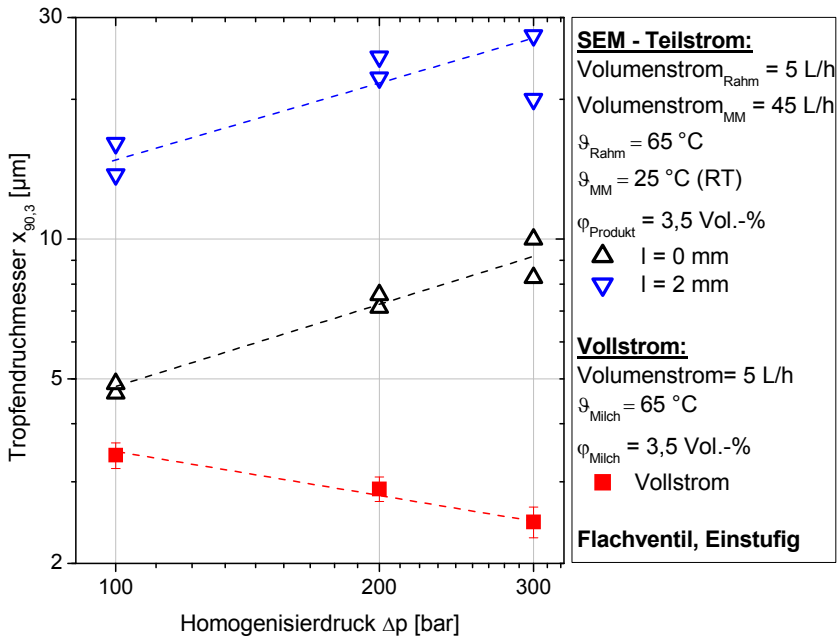


Abbildung 6.10: Vergleich der Homogenisiererergebnisse der beiden neu entwickelten SEM-Flachventile mit dem Standard-Flachventil des APV 2000.

Unabhängig vom Zumischort werden mit dem SEM-Flachventil im Vergleich zu Standard-Flachventilen deutlich größere Tropfen erreicht, die sogar größer sind als die Anfangstropfengröße des Rahms. Die Geometrie mit  $l = 0\text{ mm}$  ist signifikant besser als die  $l = 2\text{ mm}$  Geometrie, was die These bestätigt, dass bei  $l = 2\text{ mm}$  (und somit deutlich nach dem Ende der turbulenten kinetischen Energie  $k$ ) zu spät zugemischt wird. Die positive Steigung der Tropfengröße weist zusätzlich darauf hin, dass die Stabilisierung der Tropfen mit der Magermilch nicht gelingt und es zum Agglomerieren oder zur Koaleszenz kommt.

Mögliche Hypothesen für eine Erklärung dieses Ergebnisses sind entweder die Pulsation der Hochdruckpumpe oder die generelle schlechte Vermischung der Magermilch mit dem Rahm.

Von der Milchindustrie ist bekannt, dass sich das Homogenisiererergebnis mit verringerter Pulsation verbessert. Diese Verbesserung lässt sich dadurch erklären, dass beim Homogenisieren bei einem konstanten Druck alle Tropfen die gleiche Spannung erfahren, während bei der Pulsation nicht unerhebliche Volumenströme mit weit geringerer Beanspruchung die Zerkleinerungseinheit passieren. Neben diesem wohl bekannten Effekt kommt bei den SEM-Flachventilen jedoch noch hinzu, dass ein Mischvorgang vorliegt, der bei einer Pulsation der Hochdruckpumpe und einem konstanten Mischstrom in einer zeitlichen Konzentrationsschwankung resultiert.

Der eingesetzte Laborhochdruckhomogenisator (APV 2000) arbeitet mit einer Einkolbenpumpe, die über einen Elektromotor angetrieben wird. Lässt man außer Betracht, dass der Motor unter Last langsamer dreht (Synchronmotor), wird während der Hälfte der Zeit eine Umdrehung gefördert. Allerdings öffnet sich das Homogenisierventil erst, wenn ein gewisser Vordruck anliegt. Damit reduziert sich die Zeit, in der das Ventil geöffnet ist, unter gewissen Betriebsbedingungen auf bis zu einem Drittel der Gesamtzeit. Aus diesen Überlegungen ergibt sich, dass eine Zumischung der Magermilch zum Rahm nur in der Zeit, in der das Ventil offen ist, erfolgt. In der restlichen Zeit wird nur Magermilch über den Mischstrom gefördert. Damit wird der Rahm an der Stelle der Zumischung nicht auf den Fettgehalt von 3,5 Vol.-%, sondern nur auf einen Fettgehalt von 6 bis 10 Vol.-% verdünnt. Dies kann bereits zu einer leichten Verschlechterung des Homogenisiererergebnisses aufgrund mangelnder Stabilisierung führen (siehe Anhang 10.11). Wenn die Pulsation verringert würde, müsste sich das Homogenisiererergebnis verbessern. Um den Einfluss der Pulsation zu untersuchen, wurden Versuche an der nahezu pulsationsfreien Pumpe der Versuchsanlage II durchgeführt.

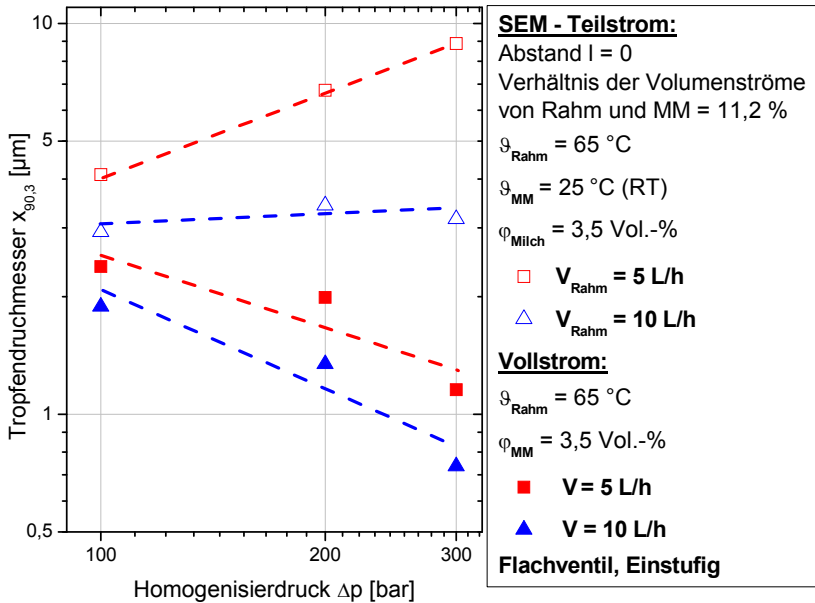


Abbildung 6.11 Homogenisiererergebnisse des Standard-Flachventils und des SEM-Flachventils ( $l = 0 \text{ mm}$ ), hergestellt mit der Versuchsanlage II.

Die mit dem SEM-Flachventil erreichten Tropfengrößen sind immer größer als die mit dem Vollstromverfahren erzielten Tropfengrößen. Wenn die Ergebnisse der pulsierenden Pumpe (siehe Abbildung 6.10) mit den Ergebnissen der nahezu pulsationsfreien Pumpe verglichen werden, fällt auf, dass sich die Zerkleinerung zwar deutlich verbessert (bei 100 bar und 5 L/h von ca. 3,5  $\mu\text{m}$  in Abbildung 6.10 auf 2,5  $\mu\text{m}$  in Abbildung 6.11), die Differenz bei 100 bar zwischen Vollstrom und SEM-Flachventil jedoch bei ca. 1,5  $\mu\text{m}$  konstant bleibt. Damit kann eine Reduktion der Pulsation zwar die Zerkleinerung verbessern, offensichtlich aber nicht die Stabilisierung bzw. die Vermischung, womit die erste Hypothese widerlegt ist.

Auffallend ist, dass der Volumenstrom einen entscheidenden Einfluss auf das Homogenisiererergebnis hat. Bei einem Volumenstrom von 5 L/h steigt beim Homogenisieren mit dem SEM-Flachventil mit steigendem Druck die Tropfengröße deutlich an. Bei

einem Volumenstrom von 10 L/h hingegen bleibt die Tropfengröße fast gleich. Da bei steigendem Druck die Zerkleinerung besser wird, muss damit die Stabilisierung bei einem Volumenstrom von 10 L/h besser gelingen. Damit muss die Ursache für die Verschlechterung in der generellen Vermischung hinter dem SEM-Flachventil gesucht werden.

Aus diesem Grund wurde der Einfluss des Volumenstroms auf das Homogenisierungsergebnis im SEM-Flachventil bei unterschiedlichen Homogenisierdrücken untersucht. Ziel war es herauszufinden, welchen Einfluss die Prozessgrößen auf die Vermischung und damit die Stabilisierung der Tropfen haben.

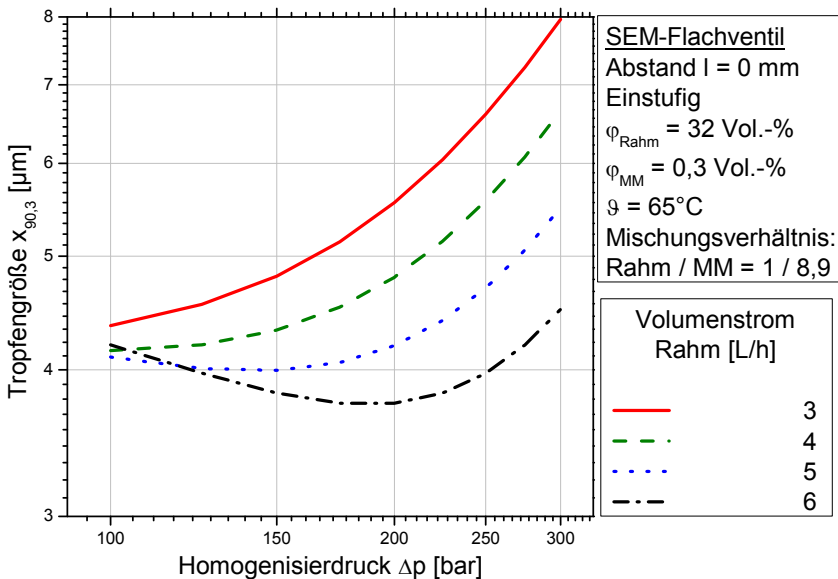


Abbildung 6.12: Einfluss des Drucks und Volumenstroms auf die Tropfengröße beim Homogenisieren von Milch mit dem SEM-Flachventil (Fit-Funktion siehe Anhang 10.16).

Beim SEM-Flachventil führt nur bei sehr hohen Volumenströmen ein erhöhter Homogenisierdruck zu einem kleineren Tropfen. Ansonsten hat der Homogenisierdruck keinen Einfluss auf die Tropfengröße oder führt sogar zu einem Anstieg der Tropfen-

größe. Dies kann nicht durch die Zerkleinerung erklärt werden, sondern muss mit der Stabilisierung der Tropfen zusammenhängen.

Strömungssimulationen haben ergeben, dass sich bei einem niedrigen Druck nach dem Homogenisierspaltausgang eine starke Rückströmung bildet (siehe Anhang 10.12). Damit bietet sich folgende Erklärung an: Der Rückstrom bildet einen Wirbel aus und ist so stark, dass der austretende Strahl abgelenkt wird. Der zugemischte Magermilchstrom legt sich an die Wand bzw. den Prallring an und wird kaum mit dem Rahmstrom durchmischt. Weiterhin entsteht ein sehr starker Rückstrom, in dem der Rahm zirkuliert, ohne signifikant durchmischt zu werden. Diese Faktoren zusammen führen vermutlich zu einer schlechten Stabilisierung. Mit höherem Volumenstrom wird dieser Rückwirbel kleiner (siehe Abbildung 6.5), was die Durchmischung und damit die Stabilisierung verbessert. Wenn das SEM-Flachventil aber bei allen Volumenströmen und Druckdifferenzen die Stabilisierung gewährleisten soll, muss die Zumischung bezüglich der Rückmischung weiterhin optimiert werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die Idee des SEM auch im Flachventil integrieren lassen sollte, die SEM-Flachventile jedoch noch optimiert werden müssen. Bislang liefert das SEM-Flachventil nur in einzelnen Betriebszuständen Ergebnisse, die mit dem Standard-Flachventil vergleichbar sind. Entscheidend für die weitere Auslegung des SEM-Flachventils ist die Minimierung der Rückströmungen im Auslauf, um eine gute Vermischung und somit eine gute Stabilisierung zu realisieren.

### **6.2.3 Einfluss der Temperatur beim Simultanen Homogenisieren und Mischen von Milch**

Allgemein ist bekannt, dass die Temperatur eine entscheidende Einflussgröße beim Emulgieren darstellt, da sie zerkleinerungs- und stabilisierungsbestimmende Stoffgrößen wie die Viskosität der Phasen und die Grenzflächenspannung beeinflusst. Insbesondere bei der Milch ist gut bekannt, dass beim Vollstromhomogenisieren die besten Homogenisiererergebnisse erreicht werden, wenn die Temperatur  $T$  zwischen 60 und 70°C liegt (siehe Kapitel 2.5). Welchen Einfluss die Homogenisiertemperaturen beim SEM-Verfahren haben, soll im Folgenden geklärt werden.

In Abbildung 6.13 wird der Einfluss der Rahm- und Magermilchtemperatur auf die Tropfengröße beim Homogenisieren mit der I-SEM-Blende und mit der II-SEM-Blende verglichen.

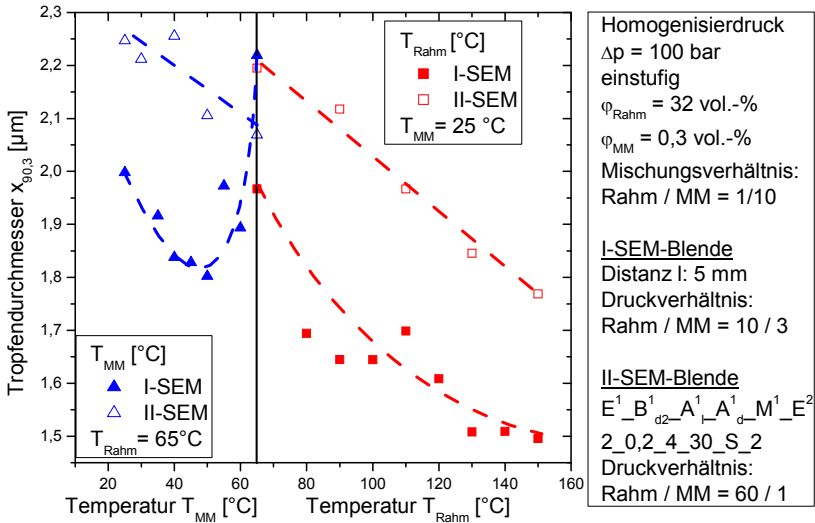


Abbildung 6.13: Einfluss der Rahm- bzw. Magermilchtemperatur auf die Tropfengröße beim Homogenisieren mit der I- und II-SEM-Blende.

Mit einer Erhöhung der Homogenisiertemperatur der Rahmphase  $T_{Rahm}$  verbessert sich das Homogenisierergebnis ( $\blacksquare/\square$ ) bei beiden Blenden deutlich. Diese Verbesserung bei hoher Temperatur ist auf die geringere Viskosität des Fettes zurückzuführen, was sich wiederum positiv auf die Zerkleinerung der Tropfen auswirkt. Dies scheint im Gegensatz zu veröffentlichten Ergebnissen von Kessler für den Temperatureinfluss beim Vollstromhomogenisieren von Milch zu stehen. Kessler [2002b] stellte fest, dass sich das Homogenisierergebnis ab  $65^{\circ}\text{C}$  mit steigender Temperatur deutlich verschlechtert, da bei dieser Betriebsweise die Proteine der Temperatur- und mechanischen Belastung ausgesetzt werden. Durch die schnelle Erhitzung (Mikrowärmeübertrager) und durch den geringen Proteinanteil der Rahmphase im SEM-Teilstromhomogenisieren wird die Beschädigung der Proteine vermindert und damit eine Temperaturerhöhung bis in den UHT-Bereich ermöglicht. Gleichzeitig werden



bei gleich bleibendem Druck kleinere Fetttropfengrößen erreicht, was letztendlich bedeutet, dass der Homogenisierdruck bei gleichem Homogenisiererergebnis gesenkt werden kann.

Bei der II-SEM-Blende sind die resultierenden Tropfengrößen im Vergleich zur I-SEM-Blende aufgrund des fehlenden Gegendrucks stets größer (siehe Abbildung 6.8).

Die optimale Zumischtemperatur der Magermilch liegt im Fall der I-SEM-Blende und einer Rahmhomogenisiertemperatur von  $T_{\text{Rahm}} = 65^{\circ}\text{C}$  bei ca.  $T_{\text{MM}} = 50^{\circ}\text{C}$  ( $\blacktriangle$ ). Das Auftreten eines Homogenisieroptimums ist durch die Überlagerung zweier Effekte zu erklären. Mit steigender Temperatur verbessert sich zum einen die Zerkleinerung, zum anderen verschlechtert sich die Stabilisierung. Die Ursache für die verbesserte Zerkleinerung mit steigender Magermilchtemperatur liegt in der geringeren Auskühlung der Rahmphase durch den Magermilchstrom und der damit verbundenen geringeren Viskosität des Fettes. Bei zu hoher Magermilchtemperatur wird jedoch die Stabilisierung der Fetttropfen reduziert, da einerseits die Proteine zu stark erwärmt und damit geschädigt werden und andererseits die Viskosität der dispersen Phase sinkt, wodurch die Koaleszenzrate steigt. Möglicherweise werden jedoch die Tropfen weiterhin durch den kalten Mischstrom auch soweit in der Viskosität gesenkt, dass sie nicht mehr koaleszieren können. Dieser Effekt würde bei hohen Temperaturen des Mischstroms ebenfalls reduziert werden. Hierdurch kommt es ab einer Magermilchtemperatur von  $T_{\text{MM}} = 50^{\circ}\text{C}$  zu einer Verschlechterung des Homogenisiererergebnisses.

Bei der II-SEM-Blende nimmt mit steigender Magermilchtemperatur die Tropfengröße beständig ab ( $\Delta$ ). Dies weist darauf hin, dass sich die Zerkleinerung durch die steigende Temperatur verbessert. Dass es bei der II-SEM-Blende nicht wie bei der I-SEM-Blende zu einem Optimum bei der Magermilchtemperatur kommt, kann damit erklärt werden, dass die Zerkleinerung durch den fehlenden Gegendruck noch weit über den Bereich der Zumischung hinausreicht (siehe Kapitel 5.3.1), während dagegen in der I-SEM-Blende nach der Zumischung die Zerkleinerung abgeschlossen ist und nur noch die Tropfen stabilisiert werden.

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden Versuche mit der II-SEM-Blende mit Magermilchtemperaturen von 15 bis 65°C und Rahmtemperaturen von 65 bis 155°C durchgeführt.

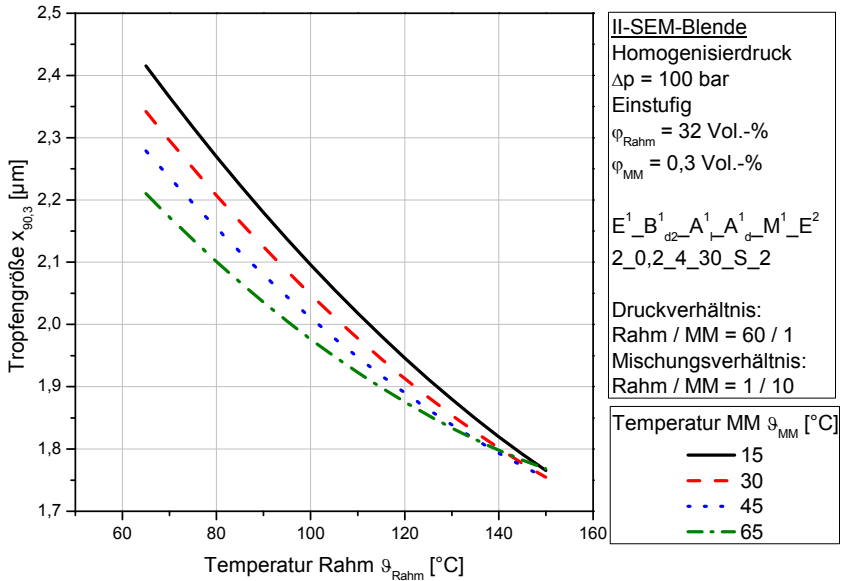


Abbildung 6.14: Einfluss der Rahm- und Magermilchtemperatur auf die Tropfengröße bei der II-SEM-Blende (Fit-Funktion siehe Kapitel 10.16).

Bei der II-SEM-Blende nimmt die Tropfengröße bei allen Magermilchtemperaturen mit steigender Rahmtemperatur ab. Mit zunehmender Magermilchtemperatur wird jedoch die Steigung geringer. Dieser geringe Abfall der Tropfengröße ist auch bei der I-SEM-Blende bei hohen Temperaturen zu sehen. Der Einfluss der Temperatur auf die Zerkleinerung scheint somit limitiert zu sein und läuft auf eine minimale Tropfengröße hinaus. Ob diese Limitierung durch die Zerkleinerung oder Stabilisierung bedingt ist, konnte nicht abschließend geklärt werden. Weiterhin ist zu erwarten, dass das Optimum der Magermilchtemperatur bei Zuführung in die I-SEM-Blende von der Temperatur der Rahmphase abhängt und bei Änderungen entsprechend angepasst werden muss.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass beide Temperaturen (Rahm- und Magermilchtemperatur) in beiden SEM-Blenden entscheidende Parameter für das Erzielen von kleinen Tropfengrößen darstellen. Für die Auslegung eines Prozesses mit SEM-Blenden sind die Temperaturen der Ströme somit entscheidende Größen für eine möglichst effiziente Prozessgestaltung.

### **6.2.4 Einfluss der Proteine beim Homogenisieren von Milch mit der SEM-Blende**

Im Rahmen der Untersuchung des Magermilch-Temperatureinflusses auf das Homogenisiererergebnis war eine Erklärung für den Temperatureffekt, dass Fetttropfen nur durch das Abkühlen und somit auch ohne Emulgator bzw. ohne die Milchproteine stabilisiert werden können. Für die Überprüfung dieser Hypothese wurde der Rahm in der SEM-Blende nicht wie üblich mit Magermilch, sondern mit Wasser verdünnt, womit sich der Gesamtproteinanteil deutlich auf ca. 1/10 reduziert.

In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass auch bei der Zumischung von Wasser die Tropfengröße mit steigendem Druck sinkt, es hierbei jedoch zu einer starken Aggregation der Tropfen kommt [Köhler et al., 2008a]. Beim Homogenisieren des Rahms bei einer Temperatur von 174°C konnte gezeigt werden, dass sich ebenfalls große Agglomerate bilden (siehe Anhang 10.13), welche jedoch aus deutlich feineren Tropfen aufgebaut sind. Es spricht also vieles dafür, dass die Tropfen zwar durch die schnelle Abkühlung gegen Koaleszenz stabilisiert werden können, die Aggregationsbildung jedoch nicht verhindert werden kann.

Die Hypothese, dass eine Stabilisierung der Tropfen auch ohne Emulgator möglich ist, konnte nicht abschließend verifiziert werden, da nicht abgeschätzt werden kann, inwieweit die restlichen im Rahm bzw. im MilCHFett enthaltenen grenzflächenaktiven Substanzen noch zur Stabilisierung beitragen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass auch mit einem deutlich reduzierten Proteinanteil noch Tropfen bis zu 100 nm stabilisiert werden können. Weiterhin können mit der SEM-Technik temperatursensible Substanzen wie z. B. Proteine für die Stabilisierung von Emulsionen genutzt werden, ohne dass diese den Extrembedingungen der Zerkleinerung unterliegen müssen.

### **6.3 Möglichkeiten der Prozessintensivierung im Milchverarbeitungsprozess**

Mit der SEM-Technik können im Milchverarbeitungsprozess die beiden Verfahrensschritte des Homogenisierens und Standardisierens in einem Schritt zusammengefasst werden, was allgemein als Prozessintensivierung bzw. Prozessintegration bezeichnet wird. Im Fall der Milch ermöglicht die SEM-Technik die Homogenisierung von Rahm mit Fettanteilen von bis zu 42 Vol.-%, indem die Tropfen sofort mit Magermilchproteinen stabilisiert werden [Köhler et al., 2008a]. In diesem Fall ist es möglich, den Homogenisierschritt direkt nach der Separation durchzuführen, ohne mit Magermilch vor dem Homogenisieren auf die heute üblichen maximal 17 Vol.-% zurückverdünnen zu müssen (siehe Abbildung 6.15). Damit kann die auf Homogenisierdruck zu bringende Produktmenge und somit der notwendige Energieeintrag um bis zu 92 % im Vergleich zum Vollstromhomogenisieren reduziert werden (energetische und wirtschaftliche Betrachtung siehe Anhang 10.14). Im Vergleich zum konventionellen Teilstromhomogenisieren bei einem Fettgehalt von 13 vol.-% können immer noch 60 % der Energie eingespart werden. Gleichzeitig kann eine Konzentration von Verfahrensschritten durch Einsparen von Mischern, Leitungen und Ventilen sowie entsprechenden Reinigungsaufwand in der Produktion erreicht werden. Neben der reinen Ersparnis an Energie und Reinigungsaufwand und damit an Betriebskosten ergeben sich auch Ersparnisse bei der Anschaffung von Neuanlagen durch kleinere Hochdruckpumpen und entfallende Mischschritte. Für bestehende Prozessanlagen ermöglicht diese Technik eine Steigerung des Durchsatzes um den Faktor 8 bezogen auf die Vollstromhomogenisierung bei einem Fettgehalt von 13 vol.-% ohne Neuinvestition in Hochdruckpumpen [Köhler et al., 2008b].

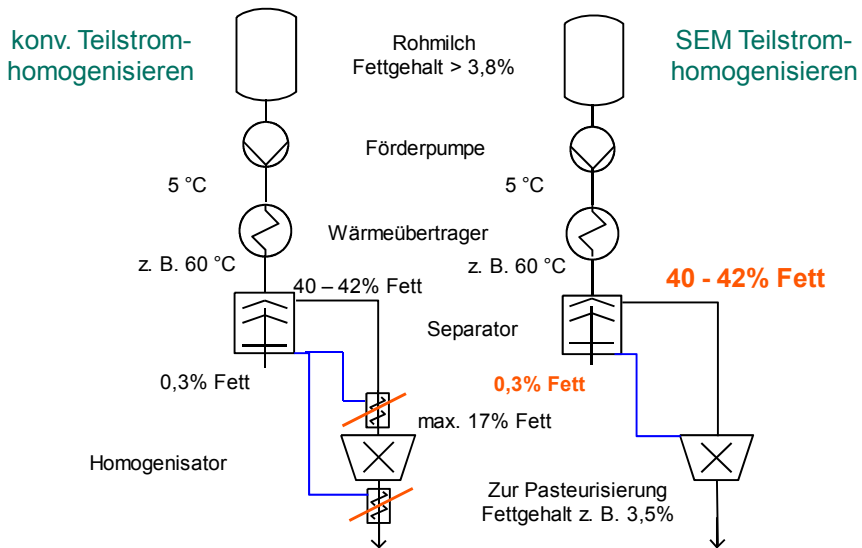


Abbildung 6.15: Möglichkeit der Prozessführung mit der SEM-Technik bei der Homogenisierung von Milch.

Beim Einsatz der SEM-Technik kann die Temperatur der Rahmphase deutlich erhöht werden. Bei den untersuchten Homogenisierertemperaturen wurden deutliche Verbesserungen des Homogenisiererergebnisses erreicht, was auf die temperaturbedingte Reduktion der Viskosität des geschmolzenen Milchfetts zurückzuführen ist. Dieser positive Effekt kann zu weiteren Energieersparnissen führen, indem der benötigte Homogenisieredruck gesenkt wird. Inwiefern dies jedoch von wirtschaftlichem Interesse ist, hängt stark vom Verhältnis der Erzeugungskosten der thermischen Energie zu den Erzeugungskosten des Drucks ab.

Wirtschaftlich betrachtet birgt die SEM-Technik gerade im Bereich der Energieeinsparung die größten Potentiale. Für Kapazitätserweiterungen oder Neuinvestitionen stellt die SEM-Technik eine Alternative dar, mit der neue Prozessabläufe kostengünstig realisiert werden können. Inwiefern diese neue Technik Möglichkeiten im Bereich der Produktinnovation bietet, ist Gegenstand der folgenden Kapitel.

## 7 SCHMELZEMULGIEREN

Schmelzemulgieren ist ein etabliertes Verfahren, um Suspensionen herzustellen. Wie im Theorieteil (siehe Kapitel 2.6) dargestellt wurde, ist jedoch die Auswahl des richtigen Emulgators heute eine große Herausforderung, da er sowohl die warme Emulsion als auch die kalte Suspension stabilisieren muss. Weiterhin muss er - wenn Hochdruckhomogenisatoren genutzt werden sollen – die neu geschaffene Grenzfläche schnell stabilisieren können. Ziel dieses Kapitels ist es daher zu klären, ob und ggf. wie durch Schmelzemulgieren mit dem Simultanen Emulgieren und Mischen Suspensionen auch ohne Emulgatoren hergestellt werden können.

### 7.1 Grundlegende Idee des Schmelzemulgierens mit der SEM-Technik

Beim Schmelzemulgieren werden allgemein im ersten Schritt oberhalb der Schmelztemperatur der dispersen Phase feine Tropfen erzeugt. Nach der Zerkleinerung der Tropfen werden diese stabilisiert und zu einer Suspension abgekühlt. Für das erforderliche Zerkleinern der Tropfen selbst ist kein Emulgator erforderlich [Kempa et al., 2006]. Der Emulgator wird erst zur Stabilisierung der noch flüssigen Tropfen benötigt. Wenn es möglich wäre, den Tropfen so schnell abzukühlen, dass die Grenzflächentemperatur in den Bereich der Glasübergangstemperatur sinkt, könnte Koaleszenz zwischen den Tropfen vermieden werden, jedoch könnte es noch zur Aggregation der Tropfen kommen. Um die Aggregation der Tropfen durch die Klebrigkeit des Materials zu verhindern, wäre es somit nötig, die Grenzfläche der Tropfen unter die Erstarrungstemperatur abzukühlen. Damit könnten Suspensionen durch Schmelzemulgieren ohne Emulgator hergestellt werden. Ferner muss nach der Herstellung der Partikel die Agglomeratbildung durch eine geeignete Oberflächenladung der Partikel unterbunden werden. Dies kann entweder durch eine elektrostatische Stabilisierung (z. B. Oberflächenladungen) oder sterisch (z. B. langkettige Moleküle) gewährleistet werden.

Diese hier skizzierte Grundidee entwickelte sich bei den Untersuchungen des Einflusses der Temperatur auf die Tropfengröße in Milch (siehe Kapitel 6.2.3). Bei diesen

Versuchen konnte jedoch nicht endgültig geklärt werden, ob die Tropfen auch ohne Emulgatoren nur durch schnelles Abkühlen stabilisiert werden können, da der Rahm einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an Proteinen bzw. unterschiedlichen grenzflächenaktiven Substanzen und somit Emulgatoren enthält (siehe Kapitel 6.2.4). Aus diesem Grund wurde zur Untersuchung des Schmelzemulgierens auf Wachse zurückgegriffen.

Um die Idee zu überprüfen, wurde eine Rohsuspension mit dem jeweiligen Wachs über die Schmelztemperatur des Wachses erhitzt. Diese Rohemulsion wurde über eine Blende mit Betriebsweise 3 (siehe Kapitel 2.9.1) zerkleinert und anschließend sofort mit kaltem Wasser abgekühlt (gequencht).

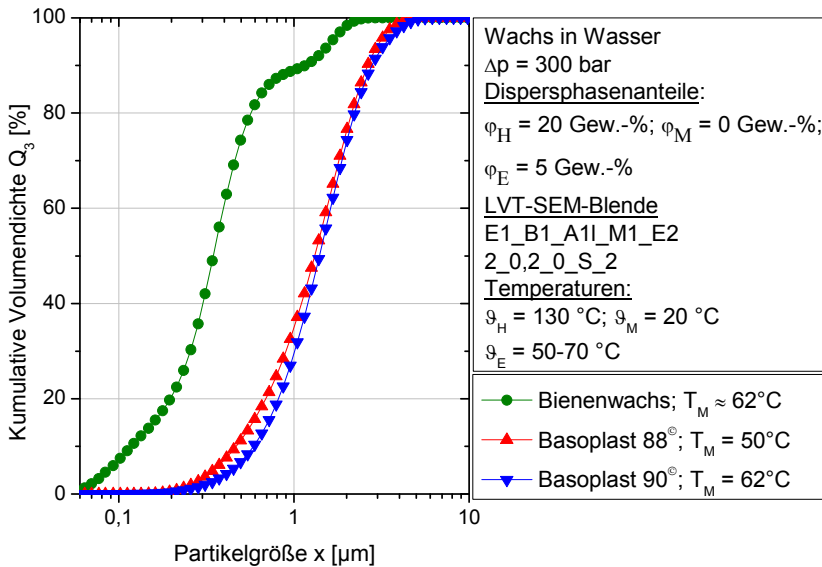


Abbildung 7.1: Kumulative Partikelgrößenverteilungen  $Q_3$  der drei untersuchten Wachse beim Herstellen der Suspensionen mit Betriebsweise 3 des SEM.

Mit allen drei Wachsen konnten Suspensionen hergestellt werden. Die feinsten Partikel konnten mit Bienenwachs erreicht werden, jedoch war in der Gesamtprobe eine

aufgerahmte Schicht enthalten, deren Partikelgrößenverteilung nicht bestimmt werden konnte.

Bei den beiden anderen Wachsen handelt es sich um aufgereinigte AKD-Wachse. Bei diesen wurden monomodal verteilte Partikel im Größenbereich von wenigen 100 nm bis hin zu 3  $\mu\text{m}$  erhalten. Dass mit dem Bienenwachs deutlich kleinere Partikel erzeugt werden konnten, hängt vermutlich mit grenzflächenaktiven Stoffen zusammen, die im Naturprodukt Bienenwachs enthalten sind.

Mit diesen Versuchen konnte gezeigt werden, dass die generelle Idee, über SEM ohne Emulgator Suspensionen herzustellen, praktikabel ist. Im Folgenden wird nun gezeigt, welche Möglichkeiten am Beispiel des Waxes Basoplast 90<sup>®</sup> bestehen, um Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung zu nehmen.

## **7.2 Einfluss der Prozessparameter auf die Partikelgröße**

Einen entscheidenden Einfluss auf die Tropfenzerkleinerung besitzt die temperaturabhängige Viskosität der dispersen Phase. Der Temperatureinfluss auf die Viskosität des Waxes Basoplast 90<sup>®</sup> wurde mit einem Rheometer mit Hilfe eines Platte-Platte-Systems untersucht.



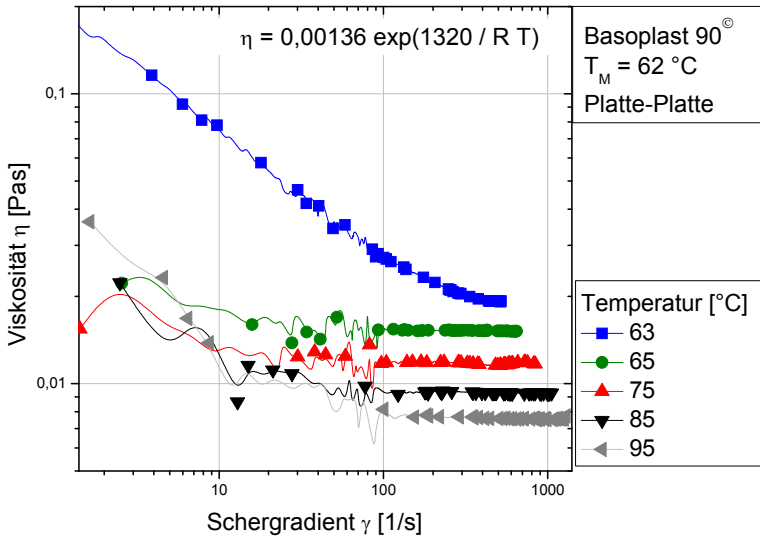


Abbildung 7.2: Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Wachses Basoplast 90<sup>®</sup> gemessen mit einem Platte-Platte-System.

Das Wachs zeigt bei allen Temperaturen scherverdünnendes Verhalten und bleibt ab einer gewissen Scherrate konstant (newtonsche Viskosität). Mit steigender Temperatur sinkt die Viskosität des Wachses. Mit steigendem Schergradienten nimmt jedoch der Temperatureinfluss deutlich ab. Unter der Annahme, dass das Verhältnis von Scherviskosität zu Dehnviskosität drei beträgt (Trouton-Regel), können diese Ergebnisse für die Betrachtung der Zerkleinerung in der Dehnströmung übertragen werden.

Für die Stabilisierung muss möglichst schnell die Erstarrungstemperatur bzw. Glasübergangstemperatur des Wachses unterschritten werden, um Koaleszenz bzw. eine Agglomeratbildung zu verhindern. Um die Zeit bis zum Temperaturengleich der beiden Ströme zu ermitteln, wurden einphasige CFD-Simulationen durchgeführt. Hierbei wurde festgestellt, dass bei der verwendeten SEM-Blende mit einer Zuzmischung direkt nach der Blende ( $A_1 = 0 \text{ mm}$ ) spätestens nach dem Verlassen des Bereichs der hohen turbulenten kinetischen Energie  $k$  ein Temperaturengleich bis auf  $1 \text{ °C}$  genau erreicht ist. Damit findet der Temperaturengleich im Bereich von  $100 \text{ }\mu\text{s}$  statt. Da der Temperaturengleich zwischen den zwei Strömen innerhalb der turbulenten-

ten Zone erreicht wird, kann Koaleszenz bei einer Endtemperatur unter der Erstarrungstemperatur ausgeschlossen werden. Vielmehr kann die zu schnelle Abkühlung die Zerkleinerung limitieren, da möglicherweise Tropfen erstarren, bevor sie zerkleinert werden.

Voraussichtlich ist eine hohe Hauptstromtemperatur bei Betriebsweise 3 für die Zerkleinerung vorteilhaft, weshalb eine Hauptstromtemperatur kurz oberhalb der Schmelztemperatur und doppelt so hoch untersucht wurde. Mit einem Mischstrom, der den gesamten Strom unter die Erstarrungstemperatur abkühlt, dürfte dann eine Stabilisierung gelingen. Aus diesem Grund wurde einmal bei Raumtemperatur und einmal bei der Schmelztemperatur zugemischt. Dies wurde mit Basoplast 90<sup>®</sup> untersucht und ist in Abbildung 7.3 dargestellt.

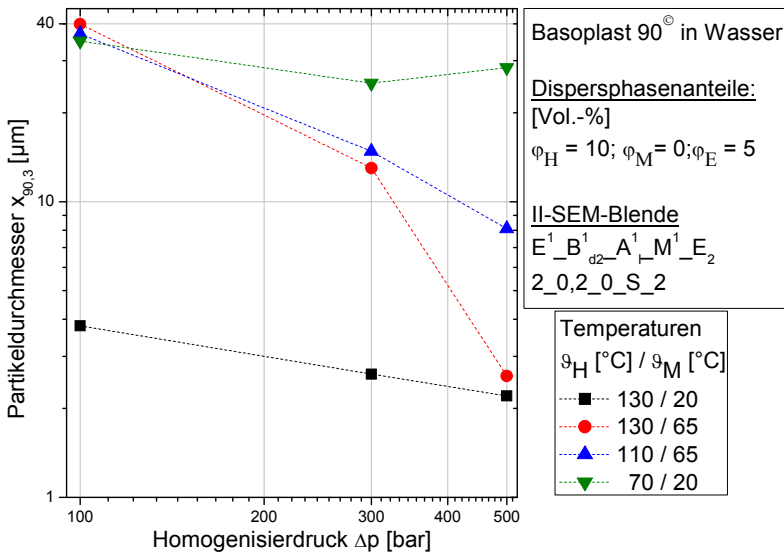


Abbildung 7.3: Einfluss der Haupt- und Mischstromtemperatur auf die Partikelgröße bei Betriebsweise 3.

Die kleinsten Partikel werden bei hohem Druck, hoher Hauptstromtemperatur und niedriger Mischstromtemperatur erreicht, was die zuvor beschriebene Hypothese bestätigt. Wenn die Hauptstromtemperatur auf 70°C gesenkt wird, werden deutlich

größere Partikel erzeugt, was mit der deutlich schlechteren Zerkleinerung zu erklären ist, da die Viskosität der dispersen Phase ansteigt. Bei hoher Hauptstromtemperatur und einer Mischtemperatur oberhalb der Schmelztemperatur entstehen sehr große Partikel, da die Stabilisierung der Tropfen nicht gelingt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei der Herstellung von Suspensionen mit der SEM-Technik ohne Emulgator der Strom, in dem sich die zu zerkleinernde Phase befindet, möglichst hoch über den Schmelzpunkt erhitzt werden muss, um kleine Partikel zu erreichen. Weiterhin muss der gesamte Volumenstrom schnell genug unter die Schmelz- und Glasübergangstemperatur abgekühlt werden. Unter diesen Prozessbedingungen kann auf einen Emulgator verzichtet werden.

### **7.3 Betriebsweisen des Schmelzemulgierens**

Den bisherigen Ergebnissen liegt ausschließlich die Betriebsweise 3 zugrunde. Beim Schmelzemulgieren hat diese Betriebsweise den Nachteil, dass die erhitzte Emulsion über die Pumpe geführt wird oder im Hochdruckbereich nach der Pumpe die Emulsion auf die zur Zerkleinerung nötige Temperatur erhitzt werden muss. Sowohl temperaturstabile Pumpen als auch druckfeste Wärmeübertrager sind kostenintensiv. Bei Betriebsweise 1 passiert hingegen ein kalter Strom aus kontinuierlicher Phase die Pumpe und die erhitzte Emulsion wird in den Hauptstrahl eingemischt und zerkleinert. Hierbei wird die Hochdruckpumpe nur mit kaltem Wasser betrieben, was aus technischer Sicht eine geringe Herausforderung darstellt. Für die Erwärmung des Mischstroms, der bei niedrigem Druck zugemischt wird, kann das Standardequipment (z. B. Plattenwärmeübertrager) verwendet werden. Bei BW1 werden im Hauptstrom etwas höhere Temperaturen von über 20°C erreicht, da sich dieser beim Fördern über die Anlage und in der Blende erwärmt.

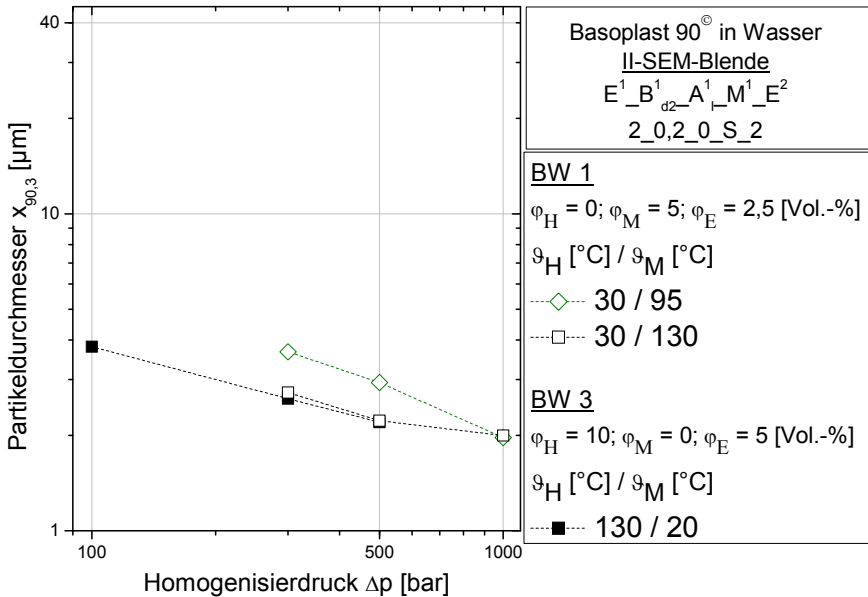


Abbildung 7.4: Partikeldurchmesser des Basoplast 90<sup>®</sup> der Betriebsweisen 1 und 3 bei unterschiedlichen Homogenisierdrücken und Temperaturen.

Die Betriebsweisen 1 und 3 liefern bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen im Rahmen der Messgenauigkeit gleiche Partikelgrößen  $x_{90,3}$  (siehe Abbildung 7.4). Bei Betriebsweise 1 steigt ebenso wie bei Betriebsweise 3 (vergleiche Abbildung 7.3) mit sinkender Temperatur der Emulsionen die Partikelgröße an. Allerdings wird bei Betriebsweise 1 diese Differenz mit steigendem Druck geringer. Eine mögliche Erklärung könnte das scherverdünnende Verhalten darstellen.

Wie die Stabilisierung der Partikel im Detail funktioniert, bleibt offen, da erste DSC-Messungen gezeigt haben, dass die Erstarrungstemperatur von Basoplast 90<sup>®</sup> im Bulk bis zu 25°C unter der Schmelztemperatur liegt und zusätzlich bei den kleinsten Partikeln der Kelvin-Effekt, d.h. mit sinkender Partikelgröße sinkt die Schmelztemperatur, einen Einfluss haben dürfte. Ungeachtet dieser Problematik konnte gezeigt werden, dass generell Partikel ohne Emulgator oder Stabilisator hergestellt werden können.

Beide Betriebsweisen stellen somit Alternativen dar, wobei Betriebsweise 1 die anwendungstechnisch interessantere Lösung darstellt.

## 7.4 Der neuartige SEM-Schmelzemulgier-Prozess

Im konventionellen Schmelzemulgier-Prozess (siehe Kapitel 2.6) ist die Wahl des geeigneten Emulgators immer eine große Herausforderung. Mit den neuen Ergebnissen aus dieser Arbeit kann diese Problematik komplett umgangen werden.

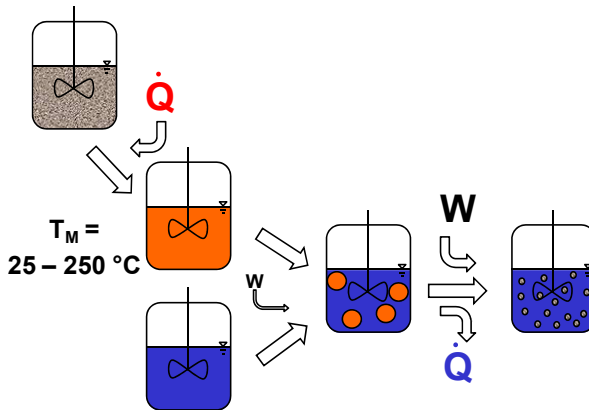


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung des neuen SEM-Prozesses.

Die im konventionellen Prozess separaten Prozessschritte der Feinerkleinerung mit einem hohen mechanischen Energieeintrag ( $W$ ) und der anschließenden Abkühlung ( $\dot{Q}$ ) werden beim Simultanen Emulgieren und Mischen in einem Bauteil zusammengefasst. Damit verliert die Stabilisierung der heißen Feinemulsion an Bedeutung, indem die Tropfen sofort zu festen Partikeln abgekühlt werden. Falls zur Stabilisierung der kalten Suspension noch ein Stabilisator gebraucht wird, kann dieser über den kalten Strom dem Produkt zugeführt werden.

Wenn die disperse Phase rein vorliegt, kann mit Betriebsweise 2 der Prozess noch deutlich vereinfacht werden. Hierzu wird die disperse Phase separat erhitzt und mit einfachen Niederdruckpumpen in die SEM-Blende gefördert oder durch den Unter-

druck in die SEM-Blende eingesaugt. Der Hauptstrom besteht aus kalter kontinuierlicher Phase, so dass keine besonderen Ansprüche an die Hochdruckpumpen im Hauptstrom gestellt werden, womit Standardgeräte verwendet werden können. Diese Betriebsweise ist theoretisch sehr interessant, praktisch kommt es aber bei nur geringer Unterschreitung der Erstarrungstemperatur im Zumischstrom zu einer Blockade des Mischstroms. Mit den in dieser Arbeit vorgestellten SEM-Blenden gelang diese Prozessführung bisher nicht.

Für beide Betriebsweisen gilt, dass im SEM-Prozess die teuren Hochdruckpumpen weiter genutzt bzw. durch billigere, nicht temperaturstabile Hochdruckpumpen ersetzt werden können. Ein Nachteil des SEM-Prozesses besteht darin, dass das Produkt für eine Temperatursenkung verdünnt werden muss. Eine Aufkonzentrierung ist jedoch möglich, indem eine Filterung dem Emulgierschritt angeschlossen wird und die niederkonzentrierte Phase durch eine Rückführung erneut als Mischstrom verwendet wird. Durch die Verdünnung in der SEM-Blende ergibt sich jedoch auch der Vorteil, dass der über den Hochdruckhomogenisator geförderte Volumenstrom deutlich reduziert wird, womit sich für die Anlage eine kleinere Pumpe oder ein größerer Volumenstrom ergibt.



## 8 PICKERING-EMULSIONEN

In diesem Kapitel wird der Frage nachgegangen, inwieweit die Abrasion durch Nano-Partikel reduziert werden kann und trotzdem Pickering-Emulsionen mit Hochdruck-homogenisatoren hergestellt werden können. Weiterhin wird herausgearbeitet, welche Herausforderungen bzw. Vorteile sich hieraus ergeben.

### 8.1 Einfluss des pH-Wertes auf das Zeta-Potential der Nano-Partikel

Pickering-Emulsionen (W/O) sind nur stabil, wenn das Zeta-Potential  $\zeta$  der Feststoff-partikel in der kontinuierlichen Phase nahe dem iso-elektrischen Punkt ist, d. h. nahe  $\zeta = 0$  V (siehe Kapitel 2.7). Aus diesem Grund wurde der Einfluss von  $\text{LaCl}_3$  und der des pH-Wertes auf das Zeta-Potential beider Silica-Partikel, sowohl der 12 nm- als auch der 200 nm Silica-Partikel, untersucht (siehe Abbildung 8.1).

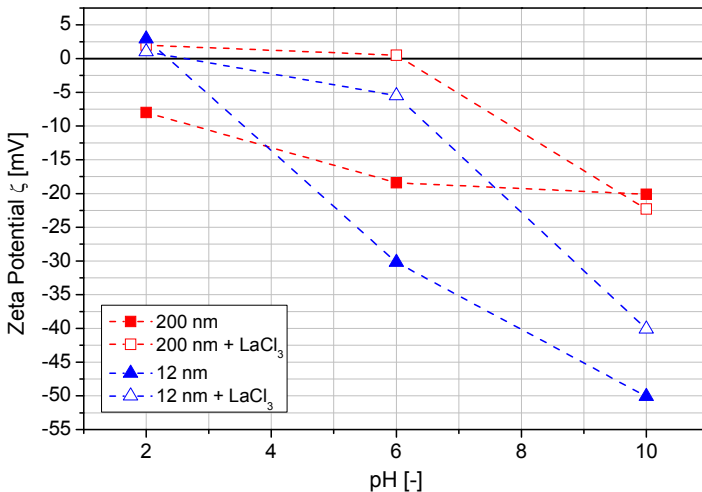


Abbildung 8.1: Einfluss von  $\text{LaCl}_3$  (3 mM) und dem pH-Wert auf das Zeta-Potential  $\zeta$  von Silica-Partikeln mit einem Durchmesser von 12 und 200 nm (Standardabweichungen ca.  $\pm 5$  mV).



Bei beiden Silica-Varianten liegt das Zeta-Potential bei einem pH-Wert von 2 sowohl mit als auch ohne  $\text{LaCl}_3$   $\zeta$  nahe 0 mV. Ebenso wird das Zeta-Potential mit steigendem pH-Wert immer stärker negativ. Durch Zugabe von den dreiwertigen Ionen des  $\text{LaCl}_3$  fällt das Absinken des Zeta-Potentials mit steigendem pH-Wert jedoch geringer aus.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der pH-Wert im Weiteren auf 2 eingestellt und auf  $\text{LaCl}_3$  verzichtet, um zu gewährleisten, dass das Zeta-Potential nahe 0 ist und keine weiteren Effekte über dreiwertige Ionen ( $\text{LaCl}_3$ ) hinzukommen.

### **8.2 Berechnung der benötigten Partikelkonzentration für stabile Pickering-Emulsionen**

Bei klassischen Emulgatoren kann die Menge an grenzflächenaktiver Substanz, die zur vollständigen Belegung der Grenzfläche gebraucht wird, über die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) und die Grenzflächenbelegungsdichte bestimmt werden [Engel, 2007, S. 74]. Dies ist jedoch bei Pickering-Emulsionen mit den herkömmlichen Methoden wie z. B. der Wilhelmi-Platte [Dukhin et al., 1995, S. 141] nicht möglich, weshalb in der vorliegenden Arbeit eine theoretische Abschätzung gewählt wurde.

Zur Bestimmung der nötigen Partikelkonzentration in der gesamten Emulsion wurde davon ausgegangen, dass keine Partikel in der kontinuierlichen Phase vorliegen müssen. Zur Berechnung der maximalen Belegungsdichte wurde angenommen, dass an der Grenzfläche nur eine Monolayer an Partikeln benötigt wird. Dies konnte für die 200 nm Silica-Partikel bildanalytisch (REM) bestätigt werden [Braisch et al., 2009]. Da die Partikelschattenfläche nicht die gesamte Grenzfläche zwischen den zwei Flüssigkeiten sondern nur einen Anteil belegt, wird dies im Weiteren mit einem Faktor berücksichtigt, der angibt, wie viel Prozent der Fläche belegt ist. Der ideale Faktor für die dichteste Packung von Kugeln an einer Kugeloberfläche beträgt 90,7 %. Bei Berücksichtigung von Einflussfaktoren wie der Variation der Partikelgröße, der elektromagnetischen Wechselwirkungen oder unterschiedlichen Kontaktwinkeln der Partikel ist ein Faktor von 69% realistisch [Balmer et al., 2009].

Um die maximal nötige Menge an Partikeln abzuschätzen, wurde in der vorliegenden Arbeit mit einem Faktor von 90,7 % gerechnet. Wenn die Schattenfläche der Partikel, multipliziert mit dem Faktor  $f$ , mit der Oberfläche der Tropfen gleichgesetzt wird, ergibt sich folgende Gleichung, welche die minimal zu erreichende Tropfengröße  $d_{\text{Tropfen}}$  in Abhängigkeit von der Konzentration der Partikel  $c_{\text{Partikel}}$  (Vol.-%), der Partikelgröße  $d_{\text{Partikel}}$ , dem Dispersphasenanteil  $\varphi$  und der Partikeldichte  $\rho_{\text{Partikel}}$  angibt:

$$d_{\text{Tropfen}} = 4 \cdot f \cdot \varphi \cdot \frac{d_{\text{Partikel}}}{c_{\text{Partikel}}} \quad (23)$$

In Abbildung 8.2 wird die theoretisch minimal zu erreichende Tropfengröße in Abhängigkeit der Silica-Partikelkonzentration für zwei unterschiedliche Größen 12 nm und 200 nm Silica-Partikel mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Mazola<sup>®</sup> Öl-in-Wasser-Emulsion wurde, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, mit einem Rotor-Stator-System hergestellt.

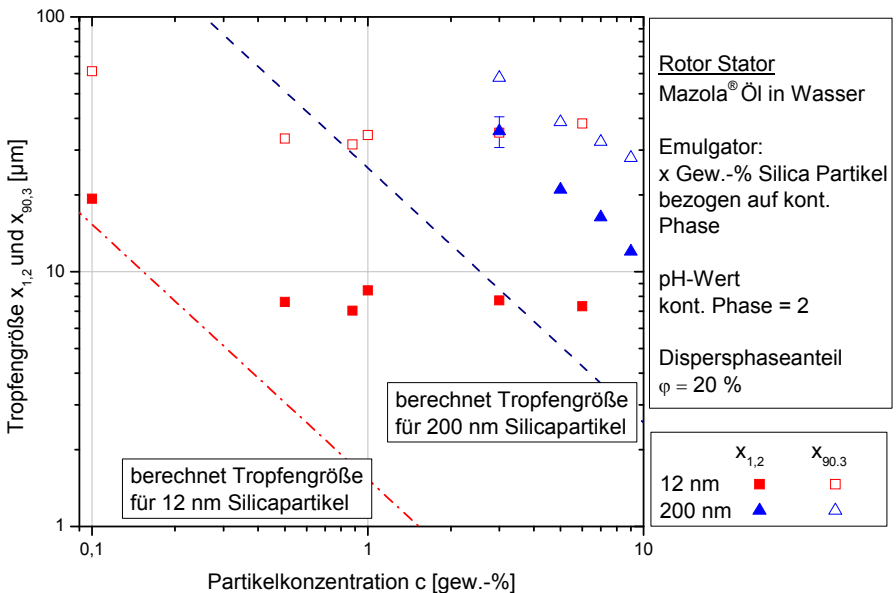


Abbildung 8.2: Tropfengröße in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration der Silica-Partikel mit 12 und 200 nm.

Mit dem Stoffsystem wurden O/W-Emulsionen hergestellt. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass sich das Stoffsystem zur Herstellung von Pickering-Emulsionen generell eignet. Gemäß dem verwendeten Modell ist die erreichte Tropfengröße niemals durch die Partikelkonzentration limitiert, da die experimentellen Tropfengrößen immer größer sind als die berechneten Tropfengrößen. Bei den mit 12 nm Silica-Partikeln hergestellten Pickering-Emulsionen fällt auf, dass ab einer Konzentration von 0,5 Gew.-% keine Änderung der Tropfengröße mehr festgestellt wird, sondern diese bei  $x_{1,2} \approx 7 \mu\text{m}$  konstant bleibt. Mögliche Erklärungen hierfür sind, dass die Zerkleinerung die Tropfengröße limitiert oder die Partikel keine kleineren Tropfen stabilisieren können. Die Geschwindigkeit der Stabilisierung scheint hierbei allerdings nicht das Problem zu sein, da sich sonst mit steigender Konzentration der Partikel die Diffusion an die Grenzfläche beschleunigen und so die Tropfengröße sinken müsste [Ward et al., 1946]. Allerdings könnte die Stabilisierung beispielsweise bei sterischen Behinderungen der Partikel untereinander begrenzt sein.

Bei den mit 200 nm Silica-Partikeln hergestellten Emulsionen können hingegen mit steigender Konzentration an Silica-Partikeln kleinere Tropfen stabilisiert werden. Allerdings sind die experimentell ermittelten Werte ungefähr fünf Mal größer als die berechneten Tropfengrößen. Dies kann daran liegen, dass es mit dem Verfahren nicht gelingt, alle Partikel an der Grenzfläche adsorbieren zu lassen, weshalb ein gewisser Überschuss nötig ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Tropfengröße bei den 12 nm Silica-Partikeln nicht durch die Konzentration an Partikeln limitiert ist, wenn die Partikelkonzentration über 0,5 Gew.-% liegt. Daraus folgt, dass eine Konzentration von 0,5 Gew.-% ausreichend ist, um alle Tropfen bei einem Dispersphasenanteil von  $\varphi = 20 \text{ Vol.-%}$  zu stabilisieren. Bei den 200 nm Silica-Partikeln wurde im untersuchten Bereich keine ausreichende Konzentration gefunden, da die Tropfengröße beständig sank. Aus diesem Grund wurden die folgenden Versuche zur besseren Vergleichbarkeit mit einem konstanten Wert von 3 Gew.-% durchgeführt. Bei den 12 nm Silica-Partikeln wird damit deutlich mit einem Überschuss an Partikeln gearbeitet, um auch erheblich kleinere Tropfen stabilisieren zu können.

### 8.3 Kontinuierliche Herstellung von Pickering-Emulsionen

Um zu zeigen, dass das Stoffsystem (disperse und kontinuierliche Phase) zur Herstellung von Pickering-Emulsionen mit kontinuierlichen Verfahren – insbesondere Hochdruckemulgierv Verfahren – geeignet ist, wurde die batchweise, mit einem Ultraturrax hergestellte Emulsion mit den durch SEM-Blenden hergestellten Emulsionen verglichen.

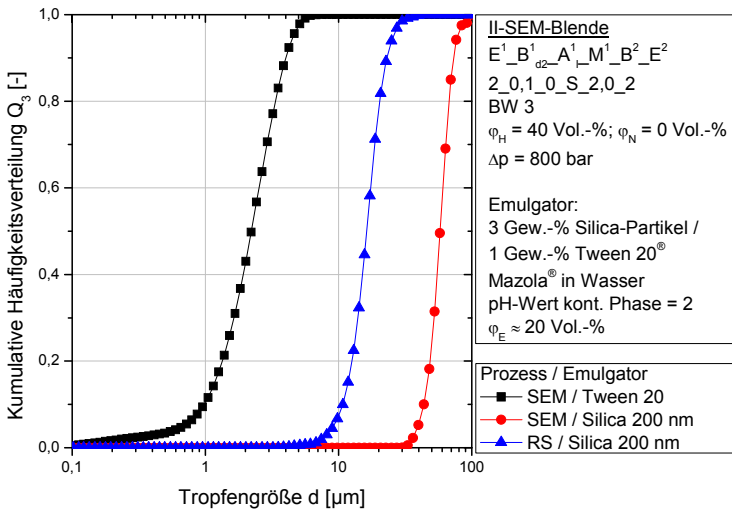


Abbildung 8.3: Herstellung von Pickering-Emulsionen mit einem Rotor-Stator-System (RS) und der II-SEM-Blende (SEM).

Mit dem Rotor-Stator-System kann eine monomodale Tropfenverteilung mit einer mittleren Tropfenverteilung von  $x_{50,3} \approx 15 \mu\text{m}$  hergestellt werden (siehe Abbildung 8.3, ▲). Bei der kontinuierlichen Herstellung in der II-SEM-Blende (Betriebsweise 3, ●) fällt auf, dass mit dem Rotor-Stator-System kleinere Tropfen erzeugt werden können als mit dem Hochdrucksystem. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass zwar kleine Tropfen erzeugt werden, diese aber nicht schnell genug ausreichend stabilisiert werden können. Diese These wird dadurch gestützt, dass unter gleichen Prozessbe-

dingungen mit einem schnellstabilisierenden Emulgator (Tween 20<sup>®</sup>) Tropfengrößen  $x_{50,3}$  von ca. 2  $\mu\text{m}$  hergestellt und stabilisiert werden können (■). Dies zeigt eindeutig, dass der spezifische Energieeintrag hoch genug ist, um die Tropfen zu zerkleinern. Eine ausreichende Stabilisierung der Pickering-Emulsionen gelingt im Hochdruck-homogenisator jedoch nicht.

Da Tween 20<sup>®</sup> ein sehr kleines Molekül ist und gerade die Diffusion durch die lamina-re Grenzschicht am Tropfen und das Einlagern in die Grenzschicht von der Partikelgröße abhängt [Ward et al., 1946], kann angenommen werden, dass die Größe der Partikel eine Rolle bei der Stabilisierung spielt (siehe Abbildung 8.4).

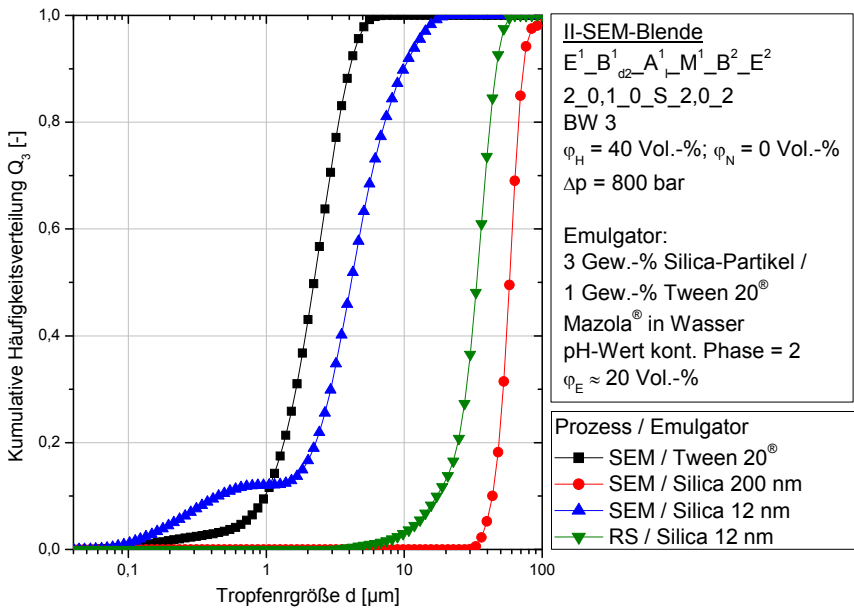


Abbildung 8.4: Emulgiererergebnisse von 12 nm Silica-Pickering-Emulsionen hergestellt mit der II-SEM-Blende und dem Ultraturrax (RS).

Mit Silica-Partikeln der Größe 12 nm sinkt die Tropfengröße in den Bereich von wenigen Mikrometern. Damit werden annähernd die Ergebnisse des schnellstabilisierenden und noch deutlich kleineren Emulgators Tween 20<sup>®</sup> erreicht. Im Rotor-Stator-System hingegen werden ungefähr gleich große Tropfen erreicht, womit bei diesen

der spezifische Energieeintrag die Limitierung darstellt. Die Hypothese, dass die Tropfengröße nicht durch den spezifischen Energieeintrag, sondern durch die Stabilisierungskinetik der Partikel limitiert war, ist damit bestätigt.

## **8.4 Einfluss der Betriebsweisen zur kontinuierlichen Herstellung von Pickering-Emulsionen**

Für die bisher beschriebenen Versuche wurde die Betriebsweise 3 gewählt. Bei dieser Betriebsweise wird der Premix als Hauptstrom über die Blende zerkleinert und über den Mischstrom die Nano-Partikelsuspension zugemischt. Ein Vorteil dabei ist, dass die Emulsion durch die zusätzliche Dehnung und Scherung vor und in der Blende deutlich feiner wird, als dies bei anderen Betriebsweisen der Fall ist. Gleichzeitig ist die Abrasion an der Blende deutlich reduziert, da die Nano-Partikel erst nach der Blende zugemischt werden. Allerdings werden die Tropfen nicht vor der Blende stabilisiert. Daher kann es bei dieser Betriebsweise bei der Zuführung durch Koaleszenz oder Aufrahmen im Vorlagebehälter oder in den Zuleitungen zu starken Schwankungen des Dispersphasenanteils und somit zu einem zeitlich nicht konstanten Prozess kommen.

Eine weitere Schwierigkeit bei dieser Betriebsweise ist, dass die seitlich zugemischte Partikel-Suspension hoch konzentriert werden muss (6 Gew.-%). Nur so ist es möglich, genügend Nano-Partikel in den Hauptstrahl einzumischen und somit ein vollständiges Belegen der Grenzfläche zu erreichen. Hoch konzentrierte Suspensionen neigen jedoch zur Ausbildung einer Fließgrenze, was beim Anfahren der Anlage oder bei Betriebsstörungen zu einer Blockade des Zulaufs führen kann. Weiterhin ist zu beachten, dass die Viskosität von Nano-Partikelsuspensionen zwar bei geringen Konzentrationen linear ansteigt [Einstein, 1905, S. 17], dass dies jedoch in einen exponentiellen Anstieg für höhere Konzentrationen übergeht. Aus diesem Grund begrenzt die Viskosität der Suspension häufig die technische Umsetzbarkeit. Ein weiterer Nachteil der Betriebsweise 3 besteht darin, dass die Grenzfläche der Tropfen komplett neu belegt werden muss. Um diese Vor- und Nachteile zu untersuchen, wurden die vier Hauptbetriebsweisen des SEM im Weiteren untersucht, wobei jeweils die Nano-

Partikel über den Mischstrom der SEM-Blende zugeführt wurden, um die Abrasion zu minimieren.

Betriebsweise 1 hat den Vorteil, dass die Grenzfläche vorbelegt ist und nur die neu erzeugte Grenzfläche belegt werden muss. Weiterhin befinden sich die Nano-Partikel in der Suspension bereits bestenfalls rund um die Tropfen in der kontinuierlichen Phase und müssen nicht noch eingemischt werden. Allerdings besteht auch hier die Problematik, dass zum Erreichen einer hohen Dispersphasenendkonzentration in der Emulsion eine hochkonzentrierte Pickering-Emulsion zugemischt werden muss, was bezüglich der Viskosität zu einer ähnlichen Problematik führt wie bei der Suspension in Betriebsweise 3.

Wenn mit der reinen dispersen Phase als Hauptstrom die zerkleinernde Strömung erzeugt werden soll und die kontinuierliche Phase als Suspension seitlich zugemischt wird (Betriebsweise 6), entsteht das Problem, dass mit den höher viskosen Medien die Turbulenz erzeugt werden muss. Da die Turbulenz mit steigender Viskosität gedämpft wird, führt dies zu einer schlechteren Zerkleinerung [Reynolds, 1883]. Ein weiterer Nachteil liegt darin, dass hochviskose Medien gerade bei Hochdruckpumpen Probleme beim Ansaugen haben. Der Vorteil der beschriebenen Betriebsweise besteht darin, dass eine – im Vergleich zu den zwei voran geschilderten Betriebsweisen – niedriger konzentrierte Suspension eingesetzt werden kann.

Als letzte der vier Hauptbetriebsweisen bleibt nun diejenige, bei der die kontinuierliche Phase die zerkleinerungswirksame Strömung über den Hauptstrom erzeugt, und bei der die disperse Phase zugemischt wird (BW 2). Hierzu müssen die Nano-Partikel im Öl dispergierbar sein, was bei den eingesetzten Partikeln nicht möglich war. Generell widerspricht das Vorlegen der Nano-Partikel im Öl aber auch der so genannten „Bancroft-Regel“. Diese besagt, dass die Phase, in der sich das grenzflächenstabilisierende Material (Emulgatoren bzw. hier Partikel) besser löst bzw. dispergiert werden kann, die kontinuierliche Phase in der Emulsion bildet. Diese Regel kann durch den Effekt erklärt werden, dass das grenzflächenstabilisierende Material eine gekrümmte Grenzfläche bedecken muss. Aus diesem Grund muss ein größerer Anteil des Materials in der kontinuierlichen Phase vorliegen bzw. besser von dieser benetzt werden (HLB 8-18 für Emulgatoren [Griffin, 1949] oder für Partikel  $\Theta < 90^\circ$  [Binks, 2002])

für O/W-Emulsionen). Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass die höher viskose, disperse Phase durch die Nano-Partikel noch viskoser wird, womit es zu einer Verlangsamung der diffusiven Vorgänge bei der Stabilisierung kommt. Neben den oben geschilderten Problemen der Fließgrenze und möglicherweise dem Blockieren des Zuflusses werden mit erhöhter Viskosität die Tropfenverformung und der Tropfenaufruch erschwert, was zu größeren Tropfen führt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese Betriebsweise nur bedingt Erfolg versprechend ist und daher in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wird.

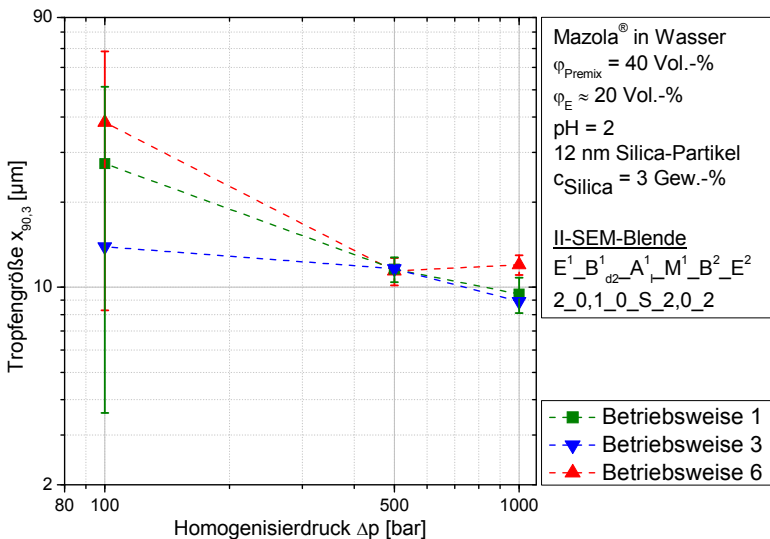


Abbildung 8.5: Vergleich der Emulgierergebnisse der Betriebsweisen 1, 3 und 6 zum Herstellen von Pickering-Emulsionen mit der II-SEM-Blende bei unterschiedlichen Homogenisierdrücken.

Generell können mit allen drei Betriebsweisen (BW 1, 3 und 6) Emulsionen hergestellt werden (siehe Abbildung 8.5). Allerdings fällt bei einem Homogenisierdruck von 100 bar die hohe Schwankungsbreite in der Tropfengröße auf. Diese könnte durch die Instabilität des Prozesses, insbesondere der Druckschwankungen der Einkolbenpumpe, zu erklären sein. Insbesondere bei BW 3 kommt es durch den niedrigen Volumenstrom zu deutlichen Instabilitäten in der Rohemulsion und somit zu



hohen Schwankungen im Dispersphasenanteil durch vermehrtes Aufrahmen und verstärkte Koaleszenz. Mit steigendem Druck werden beide Volumenströme größer, was in allen Betriebsweisen zu einem stabileren Prozess und geringeren Schwankungen in der Partikelgröße führt. Allerdings hat der Druck nur einen sehr geringen Einfluss auf die Tropfengröße.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass alle Betriebsweisen nahezu identische Ergebnisse liefern und somit als gleichwertige Prozessalternativen zu sehen sind. Damit muss bei der Auslegung von Prozessen zur Herstellung von Pickering-Emulsionen nicht mehr der Emulgierschritt für die Auslegung entscheidend sein, sondern die Rahmenbedingungen können in den Vordergrund treten. Dementsprechend kann es beispielsweise von Bedeutung sein, ob bereits ein Premix vorliegt.

Abschließend ist zu sagen, dass Pickering-Emulsionen mit der SEM-Blende kontinuierlich und bei verringerter Abrasion hergestellt werden können. Weiterhin ist die Stabilisierungskinetik der limitierende Faktor, um Pickering-Emulsionen mit Hochdruckanlagen herzustellen.

## 9 ZUSAMMENFASSUNG

Beim Hochdruckhomogenisieren handelt es sich um einen in der Industrie weit verbreiteten Verfahrensschritt, der bereits seit über 100 Jahren technisch genutzt wird. Hierbei wird im konventionellen Verfahren eine Rohemulsion hergestellt und über einen Hochdruckhomogenisator, bestehend aus einer Hochdruckpumpe und einer Zerkleinerungseinheit, zu einer Feinemulsion verarbeitet. Beim „Simultanen Emulgieren und Mischen“ (SEM) wird die konventionelle Zerkleinerungseinheit durch eine neue Zerkleinerungseinheit ersetzt, in der simultan emulgiert und ein Mischstrom zugemischt wird. Hierbei ist entscheidend, dass der Mischstrom im Bereich der zerkleinerungswirksamen Strömung oder direkt danach zugemischt wird, um Synergien der beiden Grundoperationen der Verfahrenstechnik zu erreichen.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, wie mit Hilfe der SEM-Technik neue Produkte und effizientere Prozesse gestaltet werden und somit zur Prozessintensivierung beim Hochdruckemulgieren beitragen können. Bei der Auslegung der SEM-Technik müssen allerdings Geometrie, Stoff- und Prozessparameter aufeinander ausgelegt werden. Der Fokus dieser Arbeit wurde dabei auf den Einfluss geometrischer Größen, Stoff- und Prozessparameter in Hinsicht auf die erhaltene Tropfengrößenverteilung gelegt. Als Hilfsmittel zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse wurden einphasige Strömungssimulationen durchgeführt.

In Abhängigkeit des Dispersphasenanteils im Haupt- bzw. Mischstrom können prinzipiell sieben Betriebsweisen beim Simultanen Emulgieren und Mischen differenziert werden. Hierbei lassen sich vier Hauptbetriebsweisen unterscheiden, mit denen die restlichen drei Betriebsweisen kombiniert werden können. Generell können mit dem Simultanen Emulgieren und Mischen mit allen Betriebsweisen Emulsionen hergestellt werden, die mit im konventionellen Prozess hergestellten Emulsionen vergleichbar sind.

Um eine Aussage darüber treffen zu können, welche Randbedingungen eingehalten werden müssen, um mit der SEM-Technik Emulsionen herzustellen und diese anschließend optimieren zu können, müssen die einzelnen Vorgänge des Zerkleinerns und Stabilisierens gut verstanden sein. Hierzu wurden zuerst die in der SEM-Technik

eingesetzten einfachen Lochblenden ohne Zumischung untersucht. Mit den Strömungssimulationsergebnissen wurden lokale Meso-Energiedichten berechnet, welche eine lokale Spannung darstellen. Mit den Meso-Energiedichten konnte die Bedeutung der unterschiedlichen Dehn-, Scher- und turbulenten Spannungen aufgezeigt und so der Einfluss der einzelnen Spannungen auf das Homogenisiererergebnis erklärt werden. Mit diesen Ergebnissen ist es möglich, für die unterschiedlichen Betriebsweisen der SEM-Technik die zerkleinerungswirksamen Spannungen aufzuzeigen.

Einer der wichtigsten Einflussparameter ist der Abstand der Zumischung zur Zerkleinerungseinheit. Unterstützt durch Strömungssimulationsergebnisse konnte mit Experimenten gezeigt werden, dass der optimale Abstand vom Blendenausgang bis zur Zumischung bei Betriebsweise 3 an dem Ort liegt, an dem die Zerkleinerung weitgehend beendet ist. Für die eingesetzte Typ I-SEM-Blendengeometrie beträgt der optimale Abstand ca. 4 bis 6 mm und korreliert mit dem Punkt an dem die turbulente kinetische Energie  $k$  abgeklungen ist. Dieser Abstand wird als optimal bezeichnet, da die Zerkleinerung an diesem Ort nicht mehr signifikant gestört wird und die Stabilisierung trotzdem noch rechtzeitig gelingt. Bei allen anderen Betriebsweisen hat sich eine Zumischung direkt nach der Blende als vorteilhaft erwiesen. Einen weiteren positiven Einfluss auf das Homogenisiererergebnis hat eine zweite Blende nach der Zumischung. Diese erzeugt einen Gegendruck, der zu deutlich kleineren Tropfengrößen führt.

Mit der für die SEM-Technik spezifischen Energiedichte konnte gezeigt werden, dass die Betriebsweise 3 effizienter ist als der konventionelle Emulgierprozess. Hierbei ist eine möglichst hochkonzentrierte Rohemulsion über den Hauptstrom zu emulgieren und anschließend kontinuierliche Phase zuzumischen. Damit ergeben sich für zukünftige Prozesse insofern wirtschaftliche Vorteile, als dass sich effizientere bzw. neue Prozesse entwickeln lassen. Die technische Realisierung wurde an drei Beispielprozessen aufgezeigt und untersucht.

Wie eine Effizienzsteigerung realisiert werden kann, wurde als erstes am Milchverarbeitungsprozess untersucht. Beim Homogenisieren von Milch wurde gezeigt, dass sich zwar über die Wahl der Zerkleinerungseinheit (am besten einer Umlenkblende) eine bessere Zerkleinerung erreichen lässt, eine wesentlich bedeutsamere Verbesserung aber über das Erzeugen eines Gegendrucks erzielt wird. Die SEM-Technik kann

im Milchverarbeitungsprozess beim Teilstromhomogenisieren eingesetzt werden. Dieses bietet sich an, da standardmäßig im Prozess zuerst das Fett aufkonzentriert wird. Diese fettreiche Phase (Rahm) wird anschließend zum Homogenisieren auf 17 – 12 Vol.-% mit Magermilch zurückgemischt und schlussendlich auf den für das Produkt gewünschten Fettgehalt durch einen erneuten Mischvorgang standardisiert. Mit der SEM-Technik können nun im Vergleich zum konventionellen Teilstromhomogenisieren die zwei Mischschritte eingespart werden, da der aufkonzentrierte Rahm direkt homogenisiert werden kann und die entstehenden Tropfen sofort mit den in der Magermilch enthaltenen Proteinen, die über den Mischstrom zugemischt werden, stabilisiert werden können. Mit der SEM-Technik kann weiterhin eine deutliche Effizienzsteigerung des Milchverarbeitungsprozesses erreicht werden, indem die Rahmtemperatur auf bis zu 150 °C angehoben oder ein optimaler Gegendruck eingestellt wird. So konnte in Versuchen mit SEM-Blenden die Tropfengröße der hergestellten Milch jeweils um bis zu 0,5 µm verkleinert werden. Milch mit Temperaturen von bis zu 150 °C zu Homogenisieren ist somit erstmalig gelungen. Dass Milch mit Temperaturen von bis zu 150 °C homogenisiert werden kann, steht im Widerspruch zur einschlägigen Literatur. Dies kann jedoch damit erklärt werden, dass nur der Rahm auf diese hohen Temperaturen erhitzt wird und der Großteil der temperaturlabilen Substanzen über den kalten Magermilchstrom zugemischt wird. Einen noch stärkeren Einfluss als die Zerkleinerung hat der Abstand der Zumischung auf die Tropfengröße. Bei einem Abstand von 4 bis 6 mm konnte die Tropfengröße um bis zu 1 µm verringert werden.

Beim Homogenisieren von Milch werden heute standardmäßig Flachventile eingesetzt, da bei diesen im Gegensatz zu einfachen Lochblenden der Volumenstrom unabhängig vom Homogenisierdruck eingestellt werden kann und hohe Volumenströme realisiert werden können. Die bisher dargestellten Ergebnisse wurden aber mit einfachen Lochblenden erreicht, die in der Milchverarbeitung nicht verbreitet sind. Daher wäre es wichtig, die Idee des Simultanen Emulgierens und Mischens auf Flachventile zu übertragen. In der Arbeit konnte gezeigt werden, dass dies generell möglich ist, wobei bei der Zumischung auf eine Vermeidung von Rückströmungen, welche die Durchmischung verschlechtern, geachtet werden muss.

Abschließend konnte am Milchverarbeitungsprozess gezeigt werden, dass mit der SEM-Technik im Prozess bis zu zwei Mischschritte entfallen, womit ein einfacherer Prozess entsteht und Energieersparnisse von über 90 % erreicht werden können. Somit können zukünftige Prozesse mit den gleichen Hochdruckpumpen einen bis zu 8-mal höheren Durchsatz erreichen.

Milch ist eines der ältesten Produkte, das schmelzemulgiert wird. Heute werden jedoch auch andere Produkte wie Fette, Wachse und Harze schmelzemulgiert. Im Rahmen dieser Arbeit konnte anhand von Wachssuspensionen gezeigt werden, dass das Schmelzemulgieren der Wachse auch ohne Emulgator gelingt, wenn die Emulsion sofort nach dem Tropfenaufbruch (im Mikrosekundenbereich) abgekühlt wird und damit die Tropfen stabilisiert werden, bevor sie wieder agglomerieren oder koaleszieren. Mit dieser Technik konnten Partikel mit Partikelgrößen bis unter 1  $\mu\text{m}$  hergestellt werden. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass mit steigender Temperatur der Wachshemulsion, d. h. niedrigerer Viskosität des Wachses, und mit steigendem Druck kleinere Tropfen erzeugt werden können. Sowohl mit Betriebsweise 3 als auch Betriebsweise 1 konnten vergleichbare Suspensionen hergestellt werden. Beim Herstellen von Wachssuspensionen mit der SEM-Technik kann somit die schwierige Auswahl des Emulgators entfallen und der Prozess deutlich vereinfacht werden.

Eine Alternative zum Stabilisieren von Emulsionen mit niedermolekularen Emulgatoren stellt die Stabilisierung mit Nano-Partikeln dar. Am Beispiel der Pickering-Emulsionen konnte gezeigt werden, dass in der SEM-Blende kontinuierlich Pickering-Emulsionen mit Silica-Nano-Partikeln hergestellt werden können. Allerdings kann der hohe spezifische Energieeintrag und damit die Möglichkeit, sehr kleine Tropfen zu erzeugen, nur genutzt werden, wenn eine Stabilisierung durch die Partikel gelingt. Hierfür muss das Zeta-Potential der Partikel nahe dem isoelektrischen Punkt liegen und die Partikel müssen möglichst klein sein. Mit solchen Partikeln konnte abschließend gezeigt werden, dass mit drei der vier Standardbetriebsweisen (BW 1, 3 und 6) Pickering-Emulsionen hergestellt werden können.

Somit ermöglicht die neue SEM-Technik die Entwicklung sowohl von neuen Prozessen, die effizienter und einfacher sind, als auch von neuen Produkten wie emulgatorfreien Suspensionen.

## LITERATURVERZEICHNIS

- Abend, S., Bonnke, N., Gutschner, U., Lagaly, G.: *Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides*, Colloid and Polymer Science, 276, (8), 730-737, **1998**.
- Aguilar, F. A., Freudig, B., Schuchmann, H. P.: *Herstellen von Emulsionen in Hochdruckhomogenisatoren mit modifizierten Lochblenden*, Chemie Ingenieur Technik, 76, (4), 396-399, **2004**.
- Aguilar, F. A., Hensel, A., Köhler, K., Schubert, H., Schubert, K., Schuchmann, H. P.: *Development of a new micro-structured system for homogenisation of dairy products at low energy input*, CME 4 Congres Mondail de L'Emulsion, Lyon, **2006**
- Aguilar, F. A., Köhler, K., Schubert, H., Schuchmann, H. P.: *Herstellen von Emulsionen in einfachen und modifizierten Lochblenden: Einfluss der Geometrie auf die Effizienz der Zerkleinerung und Folgen für die Maßstabsvergrößerung*, Chemie Ingenieur Technik, 80, (5), 607-613, **2008**.
- AiF FV 12405 N: *Entwicklung einer verbesserten Düse zum Hochdruckhomogenisieren und -emulgieren*, Universität Karlsruhe (TH), **2002**.
- AiF FV 14073 N: *Energiesparende und schonende Homogenisierung von Milch und Auswirkungen auf die Textur von Milchprodukten*, Universitäten Hohenheim (Lebensmittel tierischer Herkunft), Universität Karlsruhe (TH) (Lebensmittelverfahrenstechnik), Technische Universität München / Weihenstephan (Lehrstuhl für Lebensmittelverfahrenstechnik und Molkereitechnologie), **2008**.
- Anwar, u. H., Ahmad, F., Yamada, S., Chaudhry, S. R.: *Assessment of turbulence models for turbulent flow over backward facing step*, World Congress on Engineering 2007, Vols 1 and 2, 1340-1345, **2007**.
- APV: *Standzeit von Blenden und Kolbendichtungen*, **2008** (Persönliche Mitteilung).
- Arai, K., Konno, M., Matinaga, Y., Saito, S. J.: *Effect of Dispersed-phase Viscosity on the Maximum Stable Drop Size for Breakup in Turbulent Flow*, Chem. Eng. Japan, 10, (4), 325-330, **1977**.
- Armbruster, H.: *Untersuchungen zum kontinuierlichen Emulgierprozeß in Kolloidmühlen unter Berücksichtigung spezifischer Emulgatoreigenschaften und der Strömungsverhältnisse im Dispergierspalt*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1990**.
- Aveyard, R., Binks, B. P., Clint, J. H.: *Emulsions stabilised solely by colloidal particles*, Advances in Colloid and Interface Science, 100, 503-546, **2003**.
- Badolato, G. G., Freudig, B., Idda, P., Lambrich, U., Schubert, H., Schuchmann, H.: *Membrane Emulsification Processes and Characterisation Methods in Monitoring and Visualizing Membrane-based Processes* (Editor: Güell, C., Ferrando, M., and López, F.), Wiley VCH, Weinheim, 3-527-32006-7, **2007**.

- Baldyga, J., Makowski, L., Orciuch, W., Sauter, C., Schuchmann, H. P.: *Deagglomeration processes in high-shear devices*, Chemical Engineering Research and Design, 86, (12), 1369-1381, **2008**.
- Balmer, J. A., Armes, S. P., Fowler, P. W., Tarnai, T., Ga'üspa'ür, Z., Murray, K. A., Williams, N. S. J.: *Packing Efficiency of Small Silica Particles on Large Latex Particles: A Facile Route to Colloidal Nanocomposites*, Langmuir, 25, (9), 5339-5347, doi: 10.1021/la8041555, **2009**.
- Becher, P.: *Encyclopedia of Emulsion Technology*, (Vol. 1 (1983), Vol. 2 1985), Marcel Dekker, New York, Basel, **1988**.
- Bechtel, S. G.: *Grundlagenuntersuchungen zur Herstellung von Öl/Wasser-Emulsionen im Ultraschallfeld*, Chem. Ing. Techn., 71, (8), 810-817, **1999**.
- Behrend, O.: *Mechanisches Emulgieren mit Ultraschall*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2002**.
- Bentley, B. J., Leal, L. G.: *An experimental investigation of drop deformation and breakup in steady two-dimensional linear flows*, J. Fluid Mech, 167, 241-283, **1986a**.
- Bentley, B. J., Leal, L. G.: *An experimental investigation of drop deformation and breakup in steady, two-dimensional linear flows*, J. Fluid. Mech., 167, 241-283, **1986b**.
- Binks, B. P.: *Particles as surfactants - similarities and differences*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 7, (1-2), 21-41, **2002**.
- Binks, B. P.: *Colloidal particles at liquid interfaces*, Physical Chemistry Chemical Physics, 9, (48), 6298-6299, **2007**.
- Binks, B. P., Liu, W. H., Rodrigues, J. A.: *Novel stabilization of emulsions via the heteroaggregation of nanoparticles*, Langmuir, 24, (9), 4443-4446, **2008**.
- Binks, B. P., Lumsdon, S. O.: *Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles*, Physical Chemistry Chemical Physics, 1, 3007-3016, **1999**.
- Binks, B. P., Rodrigues, J. A., Frith, W. J.: *Synergistic interaction in emulsions stabilized by a mixture of silica nanoparticles and cationic surfactant*, Langmuir, 23, (7), 3626-3636, **2007**.
- Binks, B. P., Whitby, C. P.: *Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: improving emulsion stability*, Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 253, (1-3), 105-115, **2005**.
- Boussinesq, J.: *Théorie de l'Écoulement Tourbillant*, Mem. Présentés par Divers Savants Acad. Sci. Inst. Fr., (23), 46-50, **1877**.
- Braisch, B., Köhler, K., Schuchmann, H. P., Wolf, B.: *Preparation and flow behaviour of oil-in-water emulsions stabilized by hydrophilic silica particles (~230nm Stober type particles)*, Chemical Engineering & Technology, 32, (7), **2009**.
- Briggs, T. R.: *Emulsions with Finely Divided Solids*, Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 13, (11), 1008-1010, **1921**.

- Budde, C., Schaffner, D., Walzel, P.: *Modellversuche zum Tropfenzerfall an Blenden in Flüssig/Flüssig/Dispersionen*, Chemie Ingenieur Technik, 74, (1-2), 101-104, **2002**.
- Casties, R., Frasshoff, K. N. G.: *Zur Theorie des Experiments*, Books on Demand Gmbh, 3898118274, **2000**.
- Cogswell, F. N.: *Converging Flow of Polymer Melts in Extrusion Dies*, Polymer Engineering And Science, 12, (1), 64-&, **1972**.
- Cook, E. J., Lagace, A. P., Patentnr.: 4 533 254, Apparatus for Forming Emulsions, Biotechnology Development, **1985**.
- Danner, T.: *Tropfenkoaleszenz in Emulsionen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2001**.
- Darling, D. F., Brikett, R. J.: *Food colloids in practice.*, Spec. Publ. - R. Soc. Chem., 58, 1-29, **1978**.
- Davies, J. T.: *Drop Sizes of Emulsions Related to Turbulent Energy-Dissipation Rates*, Chemical Engineering Science, 40, (5), 839-842, **1985**.
- Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie: *Food composition and nutrition tables = Die Zusammensetzung der Lebensmittel*, 7. rev. u. erg. Aufl. / bearb. von Eva Kirchhoff, XXXII, 1364, MedPharm Scientific Publ. [u.a.], Stuttgart, 3-8047-5038-9, **2008**.
- DIN ISO 9276-2: *Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen – Teil 2: Berechnung von mittleren Partikelgrößen/-durchmessern und Momenten aus Partikelgrößenverteilungen (ISO 9276-2:2001)*, **2009**.
- Dukhin, S. S., Kretschmar, G., Miller, R.: *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces: Theory, Experiment, Application (Studies in Management Science and Systems)*, Elsevier Science Ltd, Amsterdam, 0444881174, **1995**.
- Ehlers, S. A.: *Einsatzpotenziale von Mikrostrukturmischern*, Dissertation, Universität Köln, **1998**.
- Einstein, A.: *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*, Dissertation, **1905**.
- Eisner, M. D.: Handling von partikelbeladenen Milchprodukten bei Campina, **2008** (Persönliche Mitteilung).
- EN ISO 5167-1: *Durchflussmessung von Fluiden mit Drosselgeräten in voll durchströmten Leitungen mit Kreisquerschnitt Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Anforderungen (ISO 5167-1:2003); Deutsche Fassung EN ISO 5167-1:2003*, **2003**.
- EN ISO 5167-2: *Durchflussmessung von Fluiden mit Drosselgeräten in voll durchströmten Leitungen mit Kreisquerschnitt - Teil 2: Blenden (ISO 5167-2:2003)*, **2003**.
- EN ISO 862: *Grenzflächenaktive Verbindungen*, **1995**.
- Engel, R.: *Flüssige, wasserdispersierbare Phytosterol-Formulierungen zur Senkung des Serum-Cholesterolspiegels*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 978-3-89963-676-5, **2007**.



- Erni, P., Fischer, P., Windhab, E. J.: *Deformation of single emulsion drops covered with a viscoelastic adsorbed protein layer in simple shear flow*, Applied Physics Letters, 87, (24), **2005**.
- Floury, J., Bellettre, J., Legrand, J., Desrumaux, A.: *Analysis of a new type of high pressure homogeniser. A study of the flow pattern*, Chemical Engineering Science, 59, (4), 843-853, **2004a**.
- Floury, J., Legrand, J., Desrumaux, A.: *Analysis of a new type of high pressure homogeniser. Part B. Study of droplet break-up and re-coalescence phenomena*, Chemical Engineering Science, 59, (6), 1285-1294, **2004b**.
- Freudig, B.: *Herstellen von Emulsionen und Homogenisieren von Milch in modifizierten Lochblenden*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 3-8322-3147-1, **2004**.
- Frith, W. J., Pichot, R., Kirkland, M., Wolf, B.: *Formation, stability and rheology of particle stabilised emulsions - influence of multivalent cations*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 47, (17), 6434-6444, 10.1021/ie071629e, **2008**.
- Gaulin, A., Patentrnr.: Brevet nr. 295596, Appareil et Procédé pour la Stabilisation du Lait, **1899**.
- Gordillo, J. M., Perez-Saborid, M.: *Axisymmetric breakup of bubbles at high Reynolds numbers*, Journal of Fluid Mechanics, 562, 303-312, **2006**.
- Grace, H. P.: *Dispersion Phenomena in High-Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers As Dispersion Devices in Such Systems*, Chemical Engineering Communications, 14, (3-6), 225-277, **1982**.
- Griffin, W. C.: *Classification of surface-active agents by "HLB"*, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1, 311-326, **1949**.
- Hagen, G. H. L.: *Über die Bewegung des Wassers in engen zylindrischen Röhren*, Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie, (46), 423-442, **1839**.
- Hinze, J. O.: *Fundamentals of the Hydrodynamic Mechanism of Splitting in Dispersion Processes*, AIChE Journal, 1, (3), 289-295, **1955**.
- Horn, D., Rieger, J.: *Organische Nanopartikel in wässriger Phase - Theorie, Experiment und Anwendung*, Angewandte Chemie, 113, (23), 4460-4492, **2001**.
- Horne, D. S.: *Protein-stabilized emulsions*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1, (6), 752-758, **1996**.
- Hüther, A., Geißelmann, A., Hahn, H.: *Prozessintensivierung - Eine strategische Option für die chemische Industrie*, Chemie Ingenieur Technik, 77, (11), 1829-1837, **2005**.
- Innings, F., Tragardh, C.: *Visualization of the drop deformation and break-up process in a high pressure homogenizer*, Chemical Engineering & Technology, 28, (8), 882-891, **2005**.

- Kaiktsis, L., Karniadakis, G. E., Orszag, S. A.: *Onset of 3-Dimensionality, Equilibria, and Early Transition in Flow Over A Backward-Facing Step*, Journal of Fluid Mechanics, 231, 501-528, **1991**.
- Kaiktsis, L., Karniadakis, G. E. M., Orszag, S. A.: *Unsteadiness and convective instabilities in two-dimensional flow over a backward-facing step*, Journal of Fluid Mechanics, 321, 157-187, **1996**.
- Karasch, S., Kulozik, U.: *Hochdruckhomogenisierung von Milch mit modifizierten Lochblenden im Vergleich zu konventionellen Flachventilen*, Chemie Ingenieur Technik, 80, (8), 1117-1124, 10.1002/cite.200800079, **2008**.
- Karbstein, H.: *Untersuchungen zum Herstellen und Stabilisieren von Öl-in-Wasser-Emulsionen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1994**.
- Kaufmann, S. F. M.: *Experimentelle und numerische Untersuchungen von Tropfendispersiervorgängen in komplexen laminaren Strömungsfeldern*, Dissertation, ETH Zürich, **2002**.
- Kempa, L., Schuchmann, H. P., Schubert, H.: *Tropfenzerkleinerung und Tropfenkoaleszenz beim mechanischen Emulgieren mit Hochdruckhomogenisatoren*, Chemie Ingenieur Technik, 78, (6), 765-768, **2006**.
- Kessler, H. G.: *Food and Bio Process Engineering - Dairy Technology*, Verlag A. Kessler, München, **2002a**.
- Kessler, H. G.: *Food and Bio Process Engineering - Dairy Technology*, Verlag A. Kessler, München, **2002b**.
- Kobayashi, I., Lou, X. F., Mukataka, S., Nakajima, M.: *Preparation of monodisperse water-in-oil-in-water emulsions using microfluidization and straight-through microchannel emulsification*, Journal of the American Oil Chemists Society, 82, (1), 65-71, **2005**.
- Köhler, K., Aguilar, F. A., Hensel, A., Schubert, H., Schuchmann, H. P.: *Design of a Micro-Structured System for the Homogenization of Dairy Products at High Fat Content- Part III: Influence of Geometric Parameters*, Chem. -Ing. -Tech., 32, (7), 1120-1126, **2009**.
- Köhler, K., Aguilar, F. A., Hensel, A., Schubert, K., Schubert, H., Schuchmann, H. P.: *Design of a Microstructured System for Homogenization of Dairy Products with High Fat Content*, Chemical Engineering & Technology, 30, (11), 1590-1595, 10.1002/ceat.200700266, **2007**.
- Köhler, K., Aguilar, F. A., Hensel, A., Schuchmann, H. P.: *Oil-in-Water and Water-in-Oil Emulsions*, in Micro Process Engineering (Editor: Hessel, Volker, Renken, Albert, Schouten, Jaap C., and Yoshida, Junichi), WILEY-VCH, Weinheim, 978-3-527-31550-5, **2007**.
- Köhler, K., Aguilar, F. A., Hensel, A., Schubert, K., Schubert, H., Schuchmann, H. P.: *Design of a Microstructured System for the Homogenization of Dairy Products at High Fat Content Part II: Influence of Process Parameters*, Chemical Engineering & Technology, 31, (12), 1863-1868, **2008a**.

- Köhler, K., Karasch, S., Schuchmann, H. P., Kulozik, U.: *Energiesparende Homogenisierung von Milch mit etablierten sowie neuartigen Verfahren*, Chemie Ingenieur Technik, 80, (8), 1107-1116, 10.1002/cite.200800070, **2008b**.
- Kolb, G. E.: *Zur Emulsionsherstellung in Blendensystemen*, Dissertation, Universität Bremen, 3-8265-9204-2, **2001**.
- Kolb, G., Wagner, G., Ulrich, J.: *Untersuchungen zum Aufbruch von Einzeltröpfchen in Dispergiereinheiten zur Emulsionsherstellung*, Chemie Ingenieur Technik, 73, 80-83, **2001**.
- Kolmogorov, A. N.: *O Droblenii Kapel V Turbulentnom Potoke*, Doklady Akademii Nauk Sssr, 66, (5), 825-828, **1949**.
- Kolmogorov, A. N.: *Über die Zerstäubung von Tropfen in einer turbulenten Strömung* in Sammelband zur statistischen Theorie der Turbulenz (Editor: Goering, H.), Akademie-Verlag, Berlin, **1958**.
- Kurzahls, H. A.: *Untersuchungen über die physikalisch-technischen Vorgänge beim Homogenisieren von Milch in Hochdruck-Homogenisiermaschinen*, Dissertation, **1977**.
- Kurzahls, H. A., Reuter, H.: *Studies on the Physical and Technical Processes Occurring on Homogenization of Milk in High-Pressure Homogenizers*, Chemie Ingenieur Technik, 51, (4), 325-325, **1979**.
- Lambrich, U., Schröder, V., Vladisavljevic, G.: *Emulgieren mit mikroporösen Systemen* in Emulgiertechnik 1, (Editor: Schubert, H.), 369-431, Behr's Verlag, Hamburg, 3-89947-086-9, **2005**.
- Lefebvre, A. H.: *Atomization and Sprays*, Hemisphere Publ., New York, 0-89116-603-3, **1989**.
- Lesieur, M.: *Turbulence in Fluids*, 4, Springer Netherlands, 978-1-4020-6434-0, **2008**.
- Mende, S., Schedes, J., Stenger, F., Peukert, W.: *Mechanical production and stabilisation of submicron particles in stirred media mills*, 10th Europ. Symp. Comminution, Heidelberg, Germany, **2002**
- Muermann, B., Kuhnert, P.: *Handbuch Lebensmittelzusatzstoffe*, B. Behr's Verlag, Hamburg, 978-3-925673-89-4, **2005**.
- Müller, R. H.: *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsges., 380471465X, **1996**.
- Müller-Fischer, N., Tobler, P., Dressler, M., Fischer, P., Windhab, E. J.: *Single bubble deformation and breakup in simple shear flow (vol 45, pg 917, 2008)*, Experiments In Fluids, 47, (3), 549-550, **2009**.
- Muschiolik, G., Roeder, R.-T., Lengfeld, K., Patentnr.: DE 195 30 247, Druckhomogenisator, **1995**.
- Navier, C. L. M. H.: *Memoire sur les lois du mouvement des fluides*, Mémoires de l'Academie des Sciences, 6, 389-416, **1823**.

- Oertel, H., Böhle, M., Dohrmann, U.: *Strömungsmechanik: Grundlagen - Grundgleichungen - Lösungsmethoden - Softwarebeispiele*, 5, Vieweg+Teubner, 3834804835, **2008**.
- Ogden, L. V., Walstra, P., Morris, H. A.: *Homogenization-Induced Clustering of Fat Globules in Cream and Model Systems*, Journal of Dairy Science, 59, (10), 1727-1737, **1976**.
- Paschedag, A. R.: *CFD in der Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH, Weinheim, 3-527-30994-2, **2004**.
- Penth, B., Patentnr.: WO/2000/061275, METHOD AND DEVICE FOR CARRYING OUT CHEMICAL AND PHYSICAL PROCESSES, **2000**.
- Pickering, S. U.: *Emulsions*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91, 2001-2021, 10.1039/CT9079102001, **1907**.
- Pope, S. B.: *Turbulent Flows*, 5, Cambridge University Press, 978-0-521-59886-6, **2008**.
- Prandtl, L., Tietjens, O. G.: *Fundamentals of Hydro- and Aeromechanics*, Dover Publications, 0486603741, **1934**.
- Ramsden, W.: *Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation)*, Proceedings of the Royal Society London (1854-1905), 72, 156-164, 10.1098/rspl.1903.0034, **1903**.
- Ramshaw, C.: *Higee Distillation - An Example of Process Intensification*, Chemical Engineer-London, (389), 13-14, **1983**.
- Reynolds, O.: *An Experimental Investigation of the Circumstances Which Determine Whether the Motion of Water Shall Be Direct or Sinuous, and of the Law of Resistance in Parallel Channels*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 174, 935-982, **1883**.
- Riedel, H.-P.: *Untersuchung von Kavitationserscheinungen an Hydraulischen Widerständen*, Dissertation, Technische Universität Aachen, **1973**.
- Roach, A., Harte, F.: *Disruption and sedimentation of casein micelles and casein micelle isolates under high-pressure homogenization*, Innovative Food Science & Emerging Technologies, 9, (1), 1-8, **2008**.
- Rodriguez-Rodriguez, J., Gordillo, J. M., Martinez-Bazan, C.: *Breakup time and morphology of drops and bubbles in a high-Reynolds-number flow*, Journal of Fluid Mechanics, 548, 69-86, **2006**.
- Rumpf, H.: *Mechanische Verfahrenstechnik*, Carl Hanser Verlag, München, **1975**.
- Rumscheidt, F. D., Mason, S. G.: *Particle Motions in Sheared Suspensions. XII. Deformation and Burst of Fluid Drops in Shear and Hyperbolic Flow*, J. Colloid Sci., 16, (3), 238-261, **1961**.
- Salager, J. L.: *Emulsion Phase Inversion Phenomena in Emulsions and Emulsion Stability* (Editor: Johan Sjöblom), CRC Press, 9780824726959, **2006**.

- Sauter, C., Schuchmann, H. P.: *Materialschonendes Hochdruckdispergieren mit dem High Pressure Post Feeding (HPPF)-System*, Chemie Ingenieur Technik, 80, (3), 365-372, **2008**.
- Schäfer, F., Breuer, M., Durst, F.: *The dynamics of the transitional flow over a backward-facing step*, Journal of Fluid Mechanics, 623, 85-119, **2008**.
- Schilde, C., Gothsch, T., Quarch, K., Kind, M., Kwade, A.: *Effect of Important Precipitation Process Parameters on the Redispersion Process and the Micromechanical Properties of Precipitated Silica*, Chemical Engineering & Technology, 32, (7), 1078-1087, **2009**.
- Schröder, V.: *Herstellen von Öl-in-Wasser-Emulsionen mit mikroporösen Membranen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1999**.
- Schubert, H.: *Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Emulgiertechnik* in Mischen und Rühren (Editor: Kraume, M. Hrg.), 313-342, Wiley-VHC Verlag, **2003**.
- Schubert, H., Schröder, V., Stang, M.: *Emulgieren mit mikroporösen Membranen*, Lebensmittelverfahrenstechnik, 43, (2), 80-84, **1998**.
- Schubert, H.: *Mechanische Verfahrenstechnik*, 3., erw. u. durchges. Aufl., 407, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, 3-342-00381-2, **1990**.
- Schubert, H.: *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*, Springer, Berlin, 3-540-11835-7, **1982**.
- Schubert, H.: *Emulgiertechnik*, Behr's Verlag, Hamburg, 3-89947-086-9, **2005**.
- Schuchmann, H. P., Danner, T.: *Emulgieren: Mehr als nur Zerkleinern*, Chemie Ingenieur Technik, 76, (4), 364-375, **2004a**.
- Schuchmann, H. P., Schuchmann, H.: *Lebensmittelverfahrenstechnik: Rohstoffe - Prozesse - Produkte*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 3-527-31230-7, **2005**.
- Schuchmann, H. P., Danner, T.: *Emulgieren: Mehr als nur Zerkleinern*, Chemie Ingenieur Technik, 76, (4), 364-375, **2004b**.
- Soavi, B., Flli, S., Patentnr.: DE2510105, Verfahren und Vorrichtung zur Homogenisierung von Flüssigkeiten, **1976**.
- Speziale, C. G.: *Analytical Methods for the Development of Reynolds-Stress Closures in Turbulence*, Annual Review of Fluid Mechanics, 23, 107-157, **1991**.
- Stang, M.: *Zerkleinern und Stabilisieren von Tropfen beim mechanischen Emulgieren*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **1998**.
- Stankiewicz, A., Moulijn, J. A.: *Re-Engineering the Chemical Processing Plant: Process Intensification*, Marcel Dekker, Inc., New York, 0-8247-4302-4, **2004**.
- Stokes, G. G.: *On the Theories of the internal friction of fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastic solids*, Cambr. Trans. Phil. soc., 8, 288, **1845**.
- Stone, H. A., Bentley, B. J., Leal, L. G.: *An Experimental-Study of Transient Effects in the Breakup of Viscous Drops*, Journal of Fluid Mechanics, 173, 131-158, **1986**.

- Strawbridge, K. B., Ray, E., Hallett, F. R., Tosh, S. M., Dalgleish, D. G.: *Measurement of Particle-Size Distributions in Milk Homogenized by A Microfluidizer - Estimation of Populations of Particles with Radii Less-Than 100 Nm*, Journal Of Colloid And Interface Science, 171, (2), 392-398, **1995**.
- Strohmann, M.: *Vorlesung "Verfahrenstechnik und Produktentwicklung" - Prozessintensivierung*, **2009**.
- Suzuki, K., SHUTO, I., Hagura, Y.: *Characteristics of the Membrane Emulsification Method Combined with Preliminary Emulsification for Preparing Corn Oil-in-Water Emulsions*, Food Science and Technology International, Tokyo, 2, (1), 43-47, **1996**.
- Taylor, G. I.: *The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid*, Proceedings of the Royal Society of London Series A - Containing papers of a mathematical and physical character, 138, (41), **1932**.
- Taylor, G. I.: *The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow*, Proc. Roy. Soc., 29, 501-523, **1934**.
- Tesch, S.: *Charakterisieren mechanischer Emulgierverfahren: Herstellen und Stabilisieren von Tropfen als Teilschritte beim Formulieren von Emulsionen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2002**.
- Tesch, S., Freudig, B., Schubert, H.: *Herstellen von Emulsionen in Hochdruckhomogenisatoren - Teil 1: Zerkleinern und Stabilisieren von Tropfen.*, Chemie Ingenieur Technik, 74, (6), 875-880, **2002**.
- Tetrapak Deutschland: *Flachdüsenentwicklung*, **2006** (Persönliche Mitteilung).
- Thangam, S., Speziale, C. G.: *Turbulent-Flow Past A Backward-Facing Step - A Critical-Evaluation of 2-Equation Models*, AIAA Journal, 30, (5), 1314-1320, **1992**.
- Thieme Chemistry: *RÖMPP Online- Version 3.3.*, **2009**.
- Töpel, A.: *Chemie und Physik der Milch*, 3, Behr's Verlag, 3899471318, **2004**.
- Treiber, A.: *Zum Einfluß der Kavitation bei der Hochdruckhomogenisation von Öl-in-Wasser-Emulsionen*, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1979**.
- Treiber, A., Kiefer, P.: *Kavitation und Turbulenz als Zerkleinerungsmechanismen bei der Homogenisation von O/W-Emulsionen*, VDI, 260, 163-175, **1976**.
- Van Dyke, M.: *An Album of Fluid Motion*, 10, The parabolic press, Stanford, California, 0915760037, **2005**.
- Vankova, N., Tcholakova, S., Denkov, N. D., Ivanov, I. B., Vulchev, V. D., Danner, T.: *Emulsification in turbulent flow, 1. Mean and maximum drop diameters in inertial and viscous regimes*, Journal Of Colloid And Interface Science, 312, 363-380, **2007**.
- Walstra, P.: *Foams: Physics, Chemistry and Structure*, 1-15, Springer, Berlin, Heidelberg, **1989**.
- Walstra, P.: *Principles of Emulsion Formation*, Chemical Engineering Science, 48, (2), 333-349, **1993**.

- Walstra, P., Smulders, P. E. A.: *Emulsion Formation* in Modern Aspects of Emulsion Science (Editor: B.P.Binks), 56-99, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**.
- Walstra, P.: *Formation of emulsions* in Encyclopedia of Emulsion Technology, Vol.1 (Editor: Becher, P.), 57-128, Marcel Dekker Inc., New York, **1983**.
- Wang, X., Su, W. H.: *A numerical study of cavitating flows in high-pressure diesel injection nozzle holes using a two-fluid model*, Chinese Science Bulletin, 54, (10), 1655-1662, **2009**.
- Ward, A. F. H., Tordai, L.: *Time-Dependence of Boundary Tensions of Solutions. I. The Role of Diffusion in Time-Effects*, The Journal of Chemical Physics, 14, (7), 453-461, **1946**.
- Wengeler, R.: *Hydrodynamic stress induced dispersion of nanoscale agglomerates by a high pressure process*, Cu villier Verlag, Göttingen, 978-3-86727-182-0, **2007**.
- Wolf, B., Frith, W. J., Lam, S., Kirkland, M.: *Shear-thickening of an emulsion stabilised with hydrophobic silica particles*, Journal of Rheology, 51, 465-478, **2007**.
- Wu, W., Giese, R. F., Vanoss, C. J.: *Linkage Between Sigma-Potential and Electron Donicity of Charged Polar Surfaces .1. Implications for the Mechanism of Flocculation of Particle Suspensions with Plurivalent Counterions*, Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 89, (2-3), 241-252, **1994**.
- Xu, Q. Y., Nakajima, M., Binks, B. P.: *Preparation of particle-stabilized oil-in-water emulsions with the microchannel emulsification method*, Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 262, (1-3), 94-100, **2005**.
- Zhou, Y., Vahala, G., Thangam, S.: *Development of A Turbulence Model-Based on Recursion Renormalization-Group Theory*, Physical review E, 49, (6), 5195-5206, **1994**.
- Zierep, J.: *Grundzüge der Strömungslehre*, 6. Auflage, Springer, Berlin, 3-540-61615-2, **1997**.

## NOMENKLATUR

Generell werden SI-Einheiten in der vorliegenden Arbeit verwendet.

### Lateinische Formelzeichen

$c$	Konzentration	%
$c_i$	Konzentration vom Emulgator in Zelle $i$	%
$\bar{c}$	theoretische Konzentration des Emulgators am Ende der Mischstrecke	%
$C$	Konstanten	-
$d$	Durchmesser	M
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2\text{s}^{-1}$
$D_t$	Turbulenter Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2\text{s}^{-1}$
$E$	Energie	J
$E(k)$	Wirbelenergie in Abhängigkeit von der Wellenzahl $k$	J
$E_V$	Volumenspezifischer Energieeintrag	$\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-2}$
	Volumenspezifische Leistungsdichte	$\text{W m}^{-3}$
$f$	Faktor	-
$F$	Wirkende Massenkräfte	N
$F_W$	Widerstandskraft	N
$G$	Geschwindigkeitsgradient	$\text{s}^{-1}$
$I$	Stromstärke	Amper
$J$	Teilchenstromdichte (Flux)	$\text{Mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
$k$	Turbulente kinetische Energie	$\text{m}^2\text{s}^2$
$k^c$	Wellenzahl	$\text{m}^{-1}$
$l$	Länge	m
$L$	Liter	$\text{m}^3$
$m$	Masse	kg
$M$	Molmasse	mol
$n$	Anzahl von Zellen	-
$p$	Druck	$\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$
$p_0$	Umgebungsdruck	$\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$
$p_D$	Dampfdruck	$\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$
$p_G$	Gegendruck	$\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$
$p_K$	Kapillardruck	$\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$
$P$	Leistung	W
$q_3$	Volumendichteverteilung	$\text{m}^{-1}$
$Q_3$	Kumulative Volumendichteverteilung	-



## Nomenklatur

---

$r$	Radius	m
$t$	Zeit	s
$T$	Temperatur	°C
$T_M$	Schmelztemperatur	°C
$v$	Geschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$\dot{v}_i$	Volumenstrom in Zelle bezogen auf Fläche der Zelle	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$\bar{v}_i$	Mittelwert der einzelnen Volumenströme	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$V_{M_0}$	Volumen der Milch vor der Separation	$\text{m}^3$
$V_{\text{Rahm}}$	Volumen des Rahms	$\text{m}^3$
$V_{\text{MM}}$	Volumen der Magermilch	$\text{m}^3$
$V_{F,M_0}$	Volumen des Fettes in der Milch vor der Separation	$\text{m}^3$
$V_{F,\text{Rahm}}$	Volumen des Fettes im separierten Rahm	$\text{m}^3$
$V_{F,\text{MM}}$	Volumen des Fettes in der Magermilch	$\text{m}^3$
$u_{M_0}$	Volumenanteil Fett der Milch vor der Separation	-
$u_{\text{Rahm}}$	Volumenanteil Fett des Rahms	-
$u_{\text{HM}}$	Volumenanteil Fett der homogenisierten Milch	-
$u_{\text{MM}}$	Volumenanteil Fett der Magermilch	-
$x$	Durchmesser	m
$x_{90,3}$	90%-Quantil der Volumenverteilung	m
$x_{1,2}$	Sauterdurchmesser	m

## Griechische Formelzeichen

$\gamma$	Grenzflächenspannung	$\text{mN m}^{-1}$
$\Gamma$	Grenzflächenbelegungsichte	$\text{mol m}^{-2}$
$\delta_{ij}$	Kronecker-Delta	-
$\varepsilon$	Volumenspezifische Leistungsdichte	$\text{W m}^{-3}$
$\varepsilon'$	Dielektrizitätskonstante	$\text{kg}^{-1} \cdot \text{l}^{-3} \cdot \text{t}^4 \cdot \text{l}^2$
$\zeta$	Zeta-Potential	mV
$\eta$	Dynamische Viskosität	$\text{Pa s}$
$\Theta$	Kontaktwinkel	°
$\vartheta$	Temperatur	°C

## Nomenklatur

---

$\vartheta_E$	Temperatur der beiden gemischten Ströme	°C
$\vartheta_H$	Temperatur des Hauptstroms	°C
$\vartheta_M$	Temperatur des Mischstroms	°C
$\lambda$	Viskositätsverhältnis der dynamischen Viskosität der dispersen zur kontinuierlichen Phase	-
$\lambda_E$	Viskositätsverhältnis der dynamischen Viskosität der dispersen Phase zur Emulsion	-
$\lambda_0$	Kolmogorov-Länge	m
$\mu_t$	Wirbelviskosität	Pa s
$\nu$	Kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$\rho$	Dichte	kg m <sup>-3</sup>
$\sigma$	Spannung	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup>
$\tau$	Schubspannung	kg m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup>
$\varphi$	Dispersphasenanteil	Vol.-%

## Indizes

d	Disperse Phase
E	Endwert
k	Kontinuierliche Phase
MM	Magermilch
$v'$	Zeitliche Schwankung einer Größe (hier Geschwindigkeit)
$\bar{v}$	Zeitlicher Mittelwert einer Größe (hier Geschwindigkeit)

Dimensionslose Kennzahlen

Ca	Kapillar-Zahl	$Ca = \frac{We}{Re} = \frac{\eta \cdot v}{\sigma}$
Oh	Ohnesorge-Zahl	$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\rho \cdot \gamma \cdot l}}$
Re	Reynolds-Zahl	$Re = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}} = \frac{v \cdot \rho \cdot l}{\eta}$
$Sc_t$	Turbulente Schmidt-Zahl	$Sc_t = \frac{\mu_t}{\rho \cdot D_t}$
Th	Thoma-Zahl	$Th = \frac{\Delta p_2}{\Delta p_1}$
We	Weber-Zahl	$We = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Grenzflächenkraft}} = \frac{v^2 \cdot \rho \cdot l}{\gamma}$
St	Stokes-Zahl	$St = \frac{F_W}{\eta \cdot v \cdot r}$

Abkürzungen

CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration
FVM	Finite-Volumen-Methode
GF	Grenzfläche
GFE	Grenzflächenenergie
HD	Hochdruck
HDH	Hochdruckhomogenisator
HLB	Hydrophilic-lipophilic-balance
MM	Magermilch
SEM	Simultanes Emulgieren und Mischen
SHM	Simultanes Homogenisieren und Mischen
SpEM	Simultanes primär Emulgieren und Mischen
UHT	Ultrahoch-Temperatur (Milch-Pasteurisierung)

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2.1:	Turbulente Strömung in einem Rohr, oben dargestellt von Reynolds [1883], unten Aufnahme aus Van Dyke [2005]. .....	16
Abbildung 2.2:	Schematische Darstellung einer einfachen Lochblende und die möglichen veränderbaren Größen. ....	23
Abbildung 2.3:	Schematische Darstellung von Modifikationen einfacher Lochblenden (aus [Muschiolik et al., 1995; Stang, 1998; Kolb, 2001; Tesch, 2002; AiF FV 12405 N, 2002; Freudig, 2004; Aguilar et al., 2008]). ....	24
Abbildung 2.4:	Schematische Darstellung der Z- (links) und der Y- (rechts) Interaktionskammer von Microfluidics®. ....	26
Abbildung 2.5:	Vergleich der konventionellen Milchverarbeitungsprozesse: Voll- versus Teilstromhomogenisierung .....	30
Abbildung 2.6:	Partikelgröße $x_{90,3}$ und Aggregationsgrad in Abhängigkeit vom Fettgehalt des homogenisierten Teilstroms für die Homogenisation von Milch mit einem Zielfettgehalt von 3,5 Vol-% mit zwei Flachventilen und einer Doppelblende im Vergleich [AiF FV 14073 N, 2008; Karasch et al., 2008; Köhler et al., 2008b]. ....	32
Abbildung 2.7:	Schematische Darstellung des Schmelzemulgierens. ....	34
Abbildung 2.8:	Darstellung des Einflusses des Kontaktwinkels auf den Emulsionstyp (nach [Binks et al., 1999]). ....	36
Abbildung 2.9:	Auflösung der Wirbelgröße in den einzelnen Modellen in Abhängigkeit von der Wellenzahl $k'$ . ....	40
Abbildung 2.10:	Prinzip des Simultanen Emulgierens und Mischens und Beispiele der untersuchten Größen. ....	44
Abbildung 2.11:	Mögliche Betriebsweisen (BW) beim SEM zum Herstellen von O/W-Emulsionen. ....	45
Abbildung 4.1:	Fließbild der Versuchsanlage (Standort: IMVT, Campus Nord des KIT) [Köhler et al., 2007]. ....	55
Abbildung 4.2:	Fließbild der Anlage auf dem Campus Süd des KIT. ....	56
Abbildung 4.3:	Skizze der modularen Blenden. ....	59
Abbildung 4.4:	Foto und Skizze des verwendeten Flachventils vom APV 2000. ....	60
Abbildung 4.5:	Skizze und mikroskopische Aufnahme der Umlenkblende (U) und der Umlenkdehnbende (UD). ....	61
Abbildung 4.6:	Skizze der I-SEM-Blende. ....	63
Abbildung 4.7:	Skizze der modularen II-SEM-Blenden. ....	64
Abbildung 5.1:	Tropfendurchmesser $x_{90,3}$ aufgetragen über den Blendendurchmesser $B_{d2}^1$ für unterschiedliche Einlaufdurchmesser $B_{d1}^1$ und Auslaufdurchmesser $E_d^2$ . ....	75

Abbildung 5.2:	Graphische Darstellung der Meso-Energiedichte. ....	77
Abbildung 5.3:	Verlauf der unterschiedlichen Meso-Energiedichten in der Blende mit dem Blendendurchmesser $B_{d2} = 0,8$ mm, aufgetragen über die Zeit auf der Symmetrieachse der Blende ( $t = 0$ : Eingang des Halsteils).....	79
Abbildung 5.4:	Vergleich der Meso-Energiedichten in den Halsteilen $B^1_{d2} = 0,1$ und $0,8$ mm aufgetragen über die Zeit auf der Symmetrieachse der Blende ( $t = 0$ : Eingang des Halsteils). ....	80
Abbildung 5.5:	Abhängigkeit der Meso-Energiedichte resultierend aus der Dehnrate von den geometrischen Größen; links: auf der Achse; rechts: Maximum der gesamten Geometrie. ....	81
Abbildung 5.6:	Abhängigkeit der Meso-Energiedichte, berechnet mit der turbulenten kinetischen Energie $k$ , von den geometrischen Größen; links: auf der Achse; rechts: Maximum der gesamten Geometrie.....	82
Abbildung 5.7:	Abhängigkeit der Meso-Energiedichte, resultierend aus der Dissipationsrate $\varepsilon$ von den geometrischen Größen; links: auf der Achse; rechts: Maximum der gesamten Geometrie.....	83
Abbildung 5.8:	Berechneter Tropfendurchmesser $x$ für die Dehnung in den Blenden mit einem Einlaufdurchmesser $B^1_{d1} = 1,5$ mm und Auslaufdurchmesser $E^2_d = 2$ mm. ....	85
Abbildung 5.9:	Berechnete Tropfendurchmesser verglichen mit den im Versuch erhaltenden Tropfengrößen.....	87
Abbildung 5.10:	Einfluss des Dispersphasenanteils $\phi$ für zwei Blendendurchmesser $B^1_{d2}$ auf den Tropfendurchmesser bei unterschiedlichen Druckstufen.....	90
Abbildung 5.11:	Vergleich der vier Hauptbetriebsweisen (BW) beim Herstellen einer 20 Vol-%-igen Pflanzenöl-in-Wasser-Emulsion mit der II-SEM-Blende. ....	91
Abbildung 5.12:	Vergleich der erhaltenen Tropfengrößen bei unterschiedlichen Betriebsweisen aufgetragen über die Energiedichte.....	93
Abbildung 5.13:	Wirkungsgrad der II-SEM-Blende bei einem Homogenisierdruck von 350 bar und einem Enddispersphasenanteil von 20 %. ....	96
Abbildung 5.14:	Einfluss des Abstands der Zumischung auf das Homogenisierergebnis mit den Blendendurchmessern $0,1$ und $0,2$ mm in der II-SEM-Blende. ....	98
Abbildung 5.15:	Vergleich der Hauptbetriebsweisen bei den Abständen $A_{II} = 0$ und $6$ mm.....	100
Abbildung 5.16:	Einfluss des Durchmessers der Gegendruckblende $B^2_{d1}$ auf die Tropfengröße in der II-SEM-Blende. *Bei $B^2_{d2} = 0,4$ mm musste	

	<i>der Mischstrom mit einem zusätzlichen Druck gefördert werden, um das Mischungsverhältnis von 1:1 einzustellen. ....</i>	<i>102</i>
Abbildung 5.17:	<i>Abhängigkeit des Homogenisiererergebnisses vom Dispersphasenanteil beim Homogenisieren mit der SEM-Blende. ....</i>	<i>104</i>
Abbildung 5.18:	<i>Einfluss der Art der Zumischung bei den unterschiedlichen Betriebsweisen auf das Homogenisiererergebnis. ....</i>	<i>106</i>
Abbildung 6.1:	<i>Vergleich der Homogenisiererergebnisse der unterschiedlichen Blenden. ....</i>	<i>109</i>
Abbildung 6.2:	<i>Vergleich der Homogenisiererergebnisse von Milch der einzelnen Kammern (einstufig). ....</i>	<i>111</i>
Abbildung 6.3:	<i>Vergleich des Homogenisiererergebnisses der Standardkombination mit den zweistufigen Kombinationen von Microfluidics. ....</i>	<i>112</i>
Abbildung 6.4:	<i>Druck- und Volumenstromabhängigkeit der Tropfengröße beim Homogenisieren von Milch mit dem APV 2000 und einem einstufigen Flachventil bei einer Temperatur von 65 °C (Fit-Funktion siehe Anhang 10.16). ....</i>	<i>114</i>
Abbildung 6.5:	<i>Verteilung und Intensität der turbulenten kinetischen Energie im Flachventil des APV 2000 bei unterschiedlichen Spaltweiten und einem Homogenisierdruck von <math>\Delta p = 100</math> bar. ....</i>	<i>114</i>
Abbildung 6.6:	<i>Vergleich der Homogenisiererergebnisse der unterschiedlichen Zerkleinerungseinheiten. ....</i>	<i>116</i>
Abbildung 6.7:	<i>Homogenisiererergebnisse (maximale Tropfendurchmesser <math>x_{90,3}</math> des volumengewichteten Kollektivs) in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck für unterschiedliche Distanzen zwischen Blendenausgang und Zugabeort der Magermilch bei Einsatz von SEM-Blenden. ....</i>	<i>118</i>
Abbildung 6.8:	<i>Vergleich des Einflusses vom Abstand bei der Typ I- und der II-SEM-Blende auf die Tropfengröße. ....</i>	<i>120</i>
Abbildung 6.9:	<i>Stellen, an denen eine Zumischung im Flachventil theoretisch realisierbar ist. ....</i>	<i>122</i>
Abbildung 6.10:	<i>Vergleich der Homogenisiererergebnisse der beiden neu entwickelten SEM-Flachventile mit dem Standard-Flachventil des APV 2000. ....</i>	<i>123</i>
Abbildung 6.11	<i>Homogenisiererergebnisse des Standard-Flachventils und des SEM-Flachventils (<math>l = 0</math> mm), hergestellt mit der Versuchsanlage II. ....</i>	<i>125</i>
Abbildung 6.12:	<i>Einfluss des Drucks und Volumenstroms auf die Tropfengröße beim Homogenisieren von Milch mit dem SEM-Flachventil (Fit-Funktion siehe Anhang 10.16). ....</i>	<i>126</i>

Abbildung 6.13:	Einfluss der Rahm- bzw. Magermilchtemperatur auf die Tropfengröße beim Homogenisieren mit der I- und II-SEM-Blende. ....	128
Abbildung 6.14:	Einfluss der Rahm- und Magermilchtemperatur auf die Tropfengröße bei der II-SEM-Blende (Fit-Funktion siehe Kapitel 10.16). ....	130
Abbildung 6.15:	Möglichkeit der Prozessführung mit der SEM-Technik bei der Homogenisierung von Milch. ....	133
Abbildung 7.1:	Kumulative Partikelgrößenverteilungen $Q_3$ der drei untersuchten Wachse beim Herstellen der Suspensionen mit Betriebsweise 3 des SEM. ....	135
Abbildung 7.2:	Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Wachses Basoplast 90 <sup>®</sup> gemessen mit einem Platte-Platte-System. ....	137
Abbildung 7.3:	Einfluss der Haupt- und Mischstromtemperatur auf die Partikelgröße bei Betriebsweise 3. ....	138
Abbildung 7.4:	Partikeldurchmesser des Basoplast 90 <sup>®</sup> der Betriebsweisen 1 und 3 bei unterschiedlichen Homogenisierdrücken und Temperaturen. ....	140
Abbildung 7.5:	Schematische Darstellung des neuen SEM-Prozesses. ....	141
Abbildung 8.1:	Einfluss von $\text{LaCl}_3$ (3 mM) und dem pH-Wert auf das Zeta-Potential $\zeta$ von Silica-Partikeln mit einem Durchmesser von 12 und 200 nm (Standardabweichungen ca. $\pm 5$ mV). ....	144
Abbildung 8.2:	Tropfengröße in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration der Silica-Partikel mit 12 und 200 nm. ....	146
Abbildung 8.3:	Herstellung von Pickering-Emulsionen mit einem Rotor-Stator-System (RS) und der II-SEM-Blende (SEM). ....	148
Abbildung 8.4:	Emulgierungsergebnisse von 12 nm Silica-Pickering-Emulsionen hergestellt mit der II-SEM-Blende und dem Ultraturrax (RS). ....	149
Abbildung 8.5:	Vergleich der Emulgierungsergebnisse der Betriebsweisen 1, 3 und 6 zum Herstellen von Pickering-Emulsionen mit der II-SEM-Blende bei unterschiedlichen Homogenisierdrücken. ....	152
Abbildung 10.1	Einfluss des Einlauf- $E_{\text{d}}^1$ Blenden- $B_{a2}^1$ und Auslaufdurchmessers $E_a^2$ auf das Homogenisierungsergebnis, dargestellt mit dem Sauterdurchmesser. ....	182
Abbildung 10.2:	Verteilung und Intensität der turbulenten kinetischen Energie $k$ in einer Schlitzblende. ....	183
Abbildung 10.3:	Darstellung der CFD-Simulationsergebnisse: Oben: Einlaufwinkel $\alpha = 0^\circ$ ; Unten: Einlaufwinkel $\alpha = 36^\circ$ ; Links: Stromlinien; Rechts: turbulente kinetische Energie. ....	184
Abbildung 10.4:	Einfluss des Durchmessers des Abstandshalters $Ad$ auf die Zumischung in der II-SEM-Blende. (II-SEM-Blende:	

	$E^1_B^1_{d2}A^1_lA^1_dM^1_E^2; 2_0,2_4A1d_S_2$ ; links $A^1_d = 2 \text{ mm}$ ; Rechts $A^1_d = 30 \text{ mm}$ ) .....	185
Abbildung 10.5:	Volumenstrom der II-SEM-Blenden in Abhängigkeit vom Blendendurchmesser $B^1_{d2}$ und dem Abstand der Zumischung $A^1_l$ . .....	186
Abbildung 10.6:	Foto des Kavitationsbereichs im Auslauf einer einfachen Lochblende bei einem Homogenisierdruck von 100 bar beim Pumpen von reinem Wasser. ....	187
Abbildung 10.7:	Einfluss des Mischdrucks auf das Strömungsbild der II-SEM- Blende, Links: Zumischdruck = Umgebungsdruck; Rechts: Zumischdruck = 3 bar.....	188
Abbildung 10.8:	Turbulente kinetische Energie $k$ der I-SEM-Blende simuliert bei einem Homogenisierdruck von 100 bar bei den Abständen 0 (oben links) bis 7 mm (unten rechts). ....	189
Abbildung 10.9:	Varianz der Vermischung der fünf untersuchten I-SEM-Blenden über die Zeit. ....	191
Abbildung 10.10:	Abhängigkeit der Viskosität vom Dispersphasenanteil und dem Herstellungsprozess, aufgetragen über der Schergeschwindigkeit. (RheoStress RS 150; Fa. HAAKE; Rotor: Z 20 DIN; Spalt = 4,2 mm; CR = lin; Messdauer $t = 3 \text{ min}$ ; Messtemperatur $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ ).....	193
Abbildung 10.11:	Vergleich verschiedener Homogenisierdüsen. Alle Düsen wurden zweistufig bzw. im Gegendruckoptimum gefahren. (Microfluidizer mit der Z- und der Y-Blende in Reihe) [AiF FV 14073 N, 2008]. ....	194
Abbildung 10.12:	Pumpenkennlinien der einzelnen Kombinationen. ....	195
Abbildung 10.13:	Abhängigkeit des Homogenisiererergebnisses vom Homogenisierdruck und dem Fettanteil beim Homogenisieren von Milch mit einem Flachventil im Vollstromverfahren.....	196
Abbildung 10.14:	CFD-Bild des SEM-Flachventils mit der Zumischung beim Abstand 0 mm, einem Druck von 100 bar und einem Homogenisierspalt von 0,01 mm.....	197
Abbildung 10.15:	Abhängigkeit des Homogenisiererergebnisses von dem Fluid im Mischstrom beim Homogenisieren mit der II-SEM-Blende. ....	198
Abbildung 10.16	Verlauf der Meso-Energiedichten in einer einfachen Lochblende mit einem Blendendurchmesser von $Bd2 = 0,1 \text{ mm}$ . ....	203
Abbildung 10.17:	Einfluss des pH-Wertes auf das Zeta-Potential für Silica- Partikel mit dem Nominaldurchmesser 12 und 200 nm, gemessen mit und ohne $\text{LaCl}_3$ . ....	205



## TABELLENVERZEICHNIS

<i>Tabelle 4-1:</i>	<i>Verwendete optische Modelle für die unterschiedlichen Substanzen.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabelle 6-1:</i>	<i>Untersuchte Kombinationen der Kammern von Microfluidics (Y: Y-Kammer; Z: Z-Kammer; R: Umgekehrte Fließrichtung). ....</i>	<i>110</i>
<i>Tabelle 10-1:</i>	<i>Jeweilige Volumina für Rahm und Magermilch bei entsprechenden Fettgehalten. ....</i>	<i>200</i>
<i>Tabelle 10-2:</i>	<i>Theoretischer Energiebedarf E zur Herstellung von 1000 l homogenisierter Vollmilch mit 3,5 Vol.-% Fett bei dem Homogenisierdruck von 100 bar.....</i>	<i>201</i>
<i>Tabelle 10-3:</i>	<i>Energieersparnis aus dem Vergleich der Teilstromverfahren mit unterschiedlichem Fettgehalt der Rahmphase und Vergleich des Teilstromverfahrens mit dem Vollstromverfahren .....</i>	<i>202</i>

## VERÖFFENTLICHUNGEN

### Buchkapitel

Köhler, K.; Aguilar P., F.A.; Hensel, A.; Schuchmann, H.P.: *Oil-in-Water and Water-in-Oil Emulsions* in Micro Process Engineering: A Comprehensive Handbook (Editor: Volker Hessel, Albert Renken, Jaap C. Schouten, Jun-ichi Yoshida), Wiley VCH, ISBN: 978-3-527-31550-5, Weinheim, 2009.

### Journals

Köhler, K., Santana, Al., Braisch, B., Preis, R. and Schuchmann, H. P.: *High pressure emulsification with nano-particles as stabilizing agents*. Chemical Engineering Science, 65, 2957-2964, 2010.

Köhler, K., Aguilar, F. A., Hensel, A., Schubert, K., Schubert, H., Schuchmann, H. P.: *Design of a Micro-Structured System for the Homogenization of Dairy Products at High Fat Content- Part III: Influence of Geometric Parameters*, Chemical Engineering & Technology, 32, (7), 1120-1126, 2009.

Braisch, B., Köhler, K., Schuchmann, H. P., Wolf, B.: *Preparation and Flow Behavior of Oil-In-Water Emulsions Stabilised by Hydrophilic Silica Particles*, Chem. - Ing. -Tech., 32, (7), 1107-1112, 2009.

Köhler, K., Aguilar, F. A., Hensel, A., Schubert, K., Schubert, H., Schuchmann, H. P.: *Design of a Microstructured System for the Homogenization of Dairy Products at High Fat Content Part II: Influence of Process Parameters*, Chemical Engineering & Technology, 31, (12), 1863-1868, 2008.

Köhler, K., Karasch, S., Schuchmann, H. P., Kulozik, U.: *Energiesparende Homogenisierung von Milch mit etablierten sowie neuartigen Verfahren*, Chemie Ingenieur Technik, 80, (8), 1107-1116, DOI: 10.1002/cite.200800070, 2008.

Aguilar, F. A., Köhler, K., Schubert, H., Schuchmann, H. P.: *Herstellen von Emulsionen in einfachen und modifizierten Lochblenden: Einfluss der Geometrie auf die Effizienz der Zerkleinerung und Folgen für die Maßstabsvergrößerung*, Chemie Ingenieur Technik, 80, (5), 607-613, 2008.

Köhler, K., Aguilar, F. A., Hensel, A., Schubert, K., Schubert, H., Schuchmann, H. P.: *Design of a Microstructured System for Homogenization of Dairy Products with High Fat Content*, Chemical Engineering & Technology, 30, (11), 1590-1595, 2007.

Konferenzlangversionen

Köhler, K., Braisch, B., Schuchmann, H.P., Wolf, B.: *Batch and Continuous Processing of Particle Stabilized Emulsions (Pickering Emulsions): Influence of Material and Processing Parameters on Microstructure and Rheology*, ICEF 10 - International Congress on Engineering and Food, 2008.

Köhler, K., Aguilar, F. A., Hensel, A., Schubert, H., Schuchmann, H. P.: *Homogenisation of dairy products at high fat content using the valve technology*, ECCE-6 Book of Abstracts - Volume 2, Copenhagen, 2007.

Aguilar, F. A., Köhler, K., Hensel, A., Schubert, H., Schuchmann, H. P.: *Optimisation of Orifice-Type High Pressure Emulsification Valves*, International Congress on Particle Technology PARTEC, Nürnberg, 2007.

Aguilar, F. A., Köhler, K., Hensel, A., Schubert, H., Schubert, K. Schuchmann, H. P.: *Development of a new micro-structured system for homogenisation of dairy products at low energy input*, CME 4 Congres Mondial de L'Emulsion, Lyon, 2006.

## 10 ANHANG

### 10.1 Typische Abmessungen von einfachen Lochblenden zum Emulgieren

Diese Nomenklatur wird eingeführt, um im Text klar die Sachverhalte beschreiben zu können.

<u>Größe</u>	<u>Symbol</u>	<u>Kurz / schmal</u>	<u>Mittel</u>	<u>Lang / breit</u>
Einlaufdurchmesser	$B_{d1}$	< 1	1 - 5	> 5
Blendendurchmesser	$B_{d2}$	< 0,1	0,1 – 0,8	> 0,8
Auslaufdurchmesser	$E_d$	< 1	1 - 5	> 5
Länge der Blende	$B_{l2}$	< 0,5	0,5 - 2	> 2

Alle Angaben in mm.

### 10.2 Modelle zur Beschreibung der Tropfenzerkleinerung in turbulenter Strömung

Im Folgenden sind unterschiedliche in der Literatur angegebene Modelle zum Beschreiben des Emulgierergebnisses dargestellt. Hervorzuheben ist hierbei das Modell von Kolmogorov, in dem von einer vollturbulenten, isotropen Zerkleinerung von wässrigen Medien ausgegangen wird. Dieses Modell wird in der vorliegenden Arbeit verwendet, da sehr niedrige Konzentrationen von disperser Phase verwendet wurden, so dass die gesamte Emulsion gut mit den Eigenschaften von Wasser beschrieben werden kann.

Modell	Partikelgröße x [m]
Kolmogorov	$= \varepsilon^{-2/5} \gamma^{3/5} \rho_C^{-3/5}$
Davies	$= \left( \frac{4}{C_1 C_2} \right)^{3/5} \left( 1 + C_2^{1/2} \frac{\eta_D \varepsilon^{1/3} x^{1/3}}{4\gamma} \right)^{3/5} \varepsilon^{-2/5} \gamma^{3/5} \rho_C^{-3/5}$ $= A_3 \left( 1 + A_4 \frac{\eta_D \varepsilon^{1/3} x^{1/3}}{4\gamma} \right)^{3/5} \varepsilon^{-2/5} \gamma^{3/5} \rho_C^{-3/5}$
Calabrese	$= A_5 \left( 1 + A_6 \left( \frac{\rho_C}{\rho_D} \right)^{1/2} \frac{\eta_D \varepsilon^{1/3} x^{1/3}}{4\gamma} \right)^{3/5} \varepsilon^{-2/5} \gamma^{3/5} \rho_C^{-3/5}$
Kolmogorov-Hinze	$= A_1 \varepsilon^{-2/5} \gamma^{3/5} \rho_C^{-3/5}$

### 10.3 Gleichungen des k-ε-Modells

ε-Gleichung:

$$\rho \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + v_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left( C_\varepsilon \frac{k^2}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) - C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} v_i v_j \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j} - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (24)$$

k-Gleichung:

$$\rho \left( \frac{\partial k}{\partial t} + \overline{v_i} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) = \mu \frac{\partial^2 k}{\partial x_j^2} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \overline{p' - v'_i} \right) - \rho \left( \frac{\partial \overline{v_i}}{\partial x_j} \overline{v'_i v'_j} + \frac{\partial k}{\partial x_j} \overline{v'_j} \right) - \mu \left( \frac{\partial \overline{v'_i}}{\partial x_j} \right)^2 \quad (25)$$

## 10.4 Sauterdurchmesser der Ergebnisse aus Kapitel 5.1.1

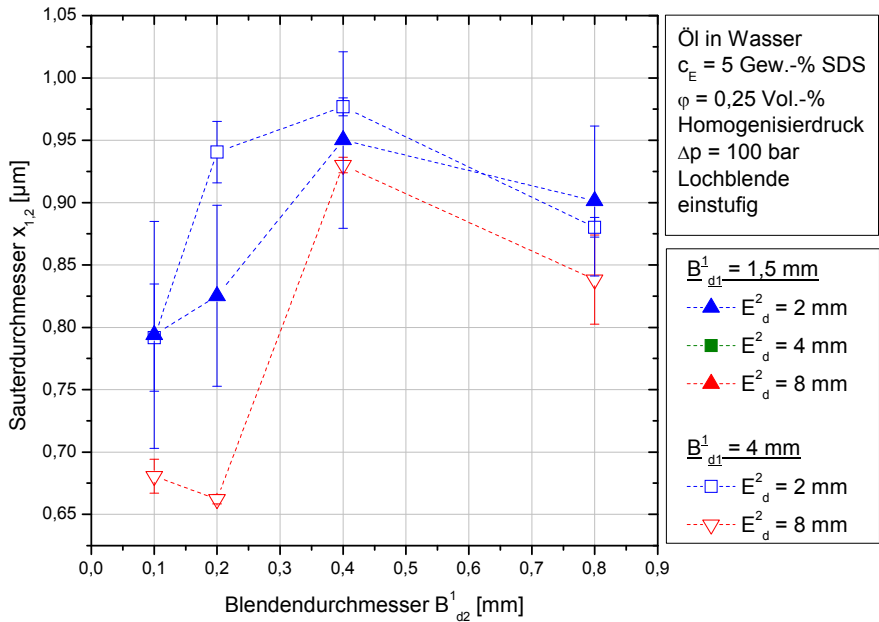


Abbildung 10.1 Einfluss des Einlauf-  $E_d^1$ , Blenden-  $B_{dz}^1$  und Auslaufdurchmessers  $E_d^2$  auf das Homogenisiererergebnis, dargestellt mit dem Sauterdurchmesser.

## 10.5 Simulation der Strömungsverhältnisse in einer Schlitzblende

Die in der eingesetzten Schlitzblende (Bestandteil der I-SEM-Blende) vorliegenden Strömungsverhältnisse wurden vorab mit Fluent<sup>®</sup> einphasig simuliert, um eine prinzipielle Vorstellung der vorliegenden Strömungsverhältnisse zu bekommen. Dies sollte helfen, relevante geometrische und Prozessparameter auszumachen und somit die experimentellen Ergebnisse besser interpretieren zu können. In Abbildung 10.2 ist die Verteilung und Intensität der turbulenten kinetischen Energie  $k$  in einer Schlitzblende dargestellt.

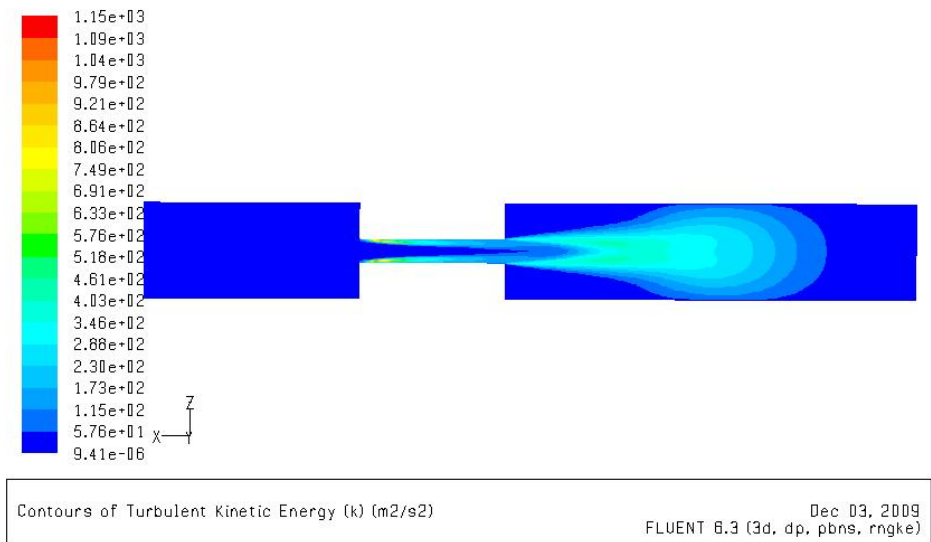


Abbildung 10.2: Verteilung und Intensität der turbulenten kinetischen Energie  $k$  in einer Schlitzblende.

Die Blendenlänge in der Schlitzblende beträgt 1,5 mm. Nach dem Verlassen der Blende weitet sich der Strahl aus (Auslaufskanaldurchmesser 1 mm) und schlägt turbulent um. Das Maximum der turbulenten kinetischen Energie  $k$  wird ca. 1 mm und ein vollständiges Abklingen ca. 4 mm nach Blendenausgang erreicht.

## 10.6 Simulationen der Strömungsverhältnisse in der II-SEM-Blende

### Einlaufwinkel

In allen II-SEM-Blenden-Simulationen wurde der Einlaufwinkel auf  $\alpha = 0^\circ$  gesetzt. In der Produktion wird der Einlauf jedoch gebohrt, so dass sich ein Einlaufwinkel von ca.  $\alpha = 36^\circ$  ergibt. Um diesen Fehler abzuschätzen, wurden Simulationen von SEM-Blenden mit den unterschiedlichen Winkeln verglichen. Simuliert wurde hierbei eine SEM-Blende des Typs II mit einem Halsteildurchmesser von  $B_{d2}^1 = 0,1$  mm und einem Zumischabstand von  $A_{11} = 0$  mm.

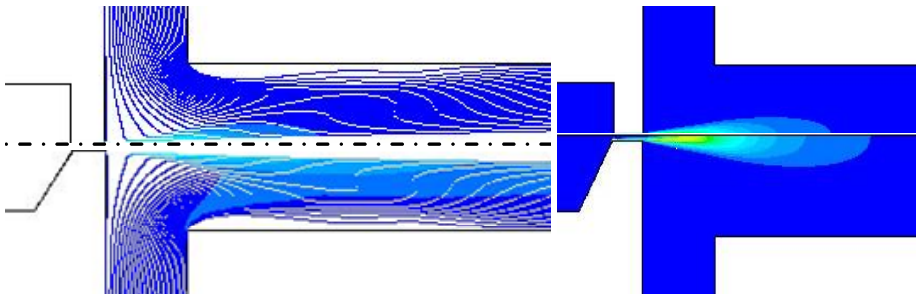


Abbildung 10.3: Darstellung der CFD-Simulationsergebnisse: Oben: Einlaufwinkel  $\alpha = 0^\circ$ ; Unten: Einlaufwinkel  $\alpha = 36^\circ$ ; Links: Stromlinien; Rechts: turbulente kinetische Energie.

In obiger Abbildung ist zu sehen, dass die Stromlinien vom Einlaufwinkel kaum beeinflusst werden. Hingegen wird sowohl das Ende der turbulenten kinetischen Energie  $k$  als auch der Volumenstrom der SEM-Blende um ca. 10% unterschätzt, wenn der Einlaufwinkel auf  $\alpha = 36^\circ$  gesetzt wird. Dies ist durch den geringen Reibungsverlust am Einlauf der Blende zu erklären.

### Abstand

Bei der II-SEM-Blende hat der Durchmesser des Abstandshalters  $A_d$  einen ganz entscheidenden Einfluss auf die Zumischung. Bei einem kleinen Durchmesser von  $A_d = 2$  mm wird die Zerkleinerung nicht gestört und die Zumischung findet – abgese-



hen von einer Rückvermischung – erst ab dem jeweiligen Abstand statt. Bei einem großen Durchmesser von  $A_d = 30$  mm findet die Zumischung immer direkt ab der Blende statt nur der Bereich, in dem die Zumischung erfolgt, wird größer.

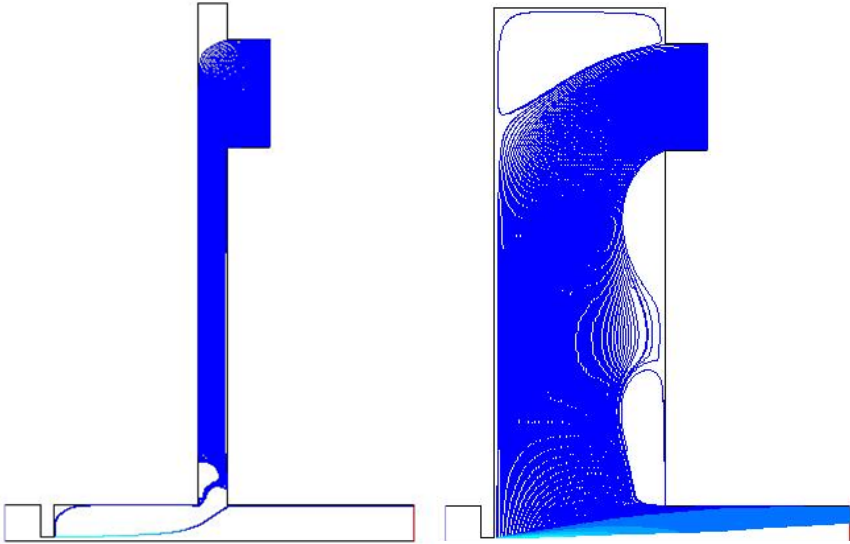


Abbildung 10.4: Einfluss des Durchmessers des Abstandshalters  $A_d$  auf die Zumischung in der II-SEM-Blende. (II-SEM-Blende:  $E^1_{B^1_{d2}} A^1_{l} A^1_{d} M^1_{E^2}; 2_{0,2} 4_{A1d} S_2$ ; links  $A^1_{d} = 2$  mm; Rechts  $A^1_{d} = 30$  mm)

Während bei den I-SEM-Blenden (siehe Anhang 10.7) die Volumenströme aus den Experimenten gut mit den Simulationen übereinstimmen, unterscheiden sich in den II-SEM-Blenden die Volumenströme zwischen Simulation und Experiment signifikant. In den Simulationen wurde bei einem Abstand von  $A^1_{l} = 4$  mm ein Volumenstrom im Mischstrom von ca. 0 L/min bei der II-SEM-Blende berechnet. In den Experimenten (siehe Abbildung 10.4) ergaben sich jedoch Volumenströme von ca. 45 L/min.

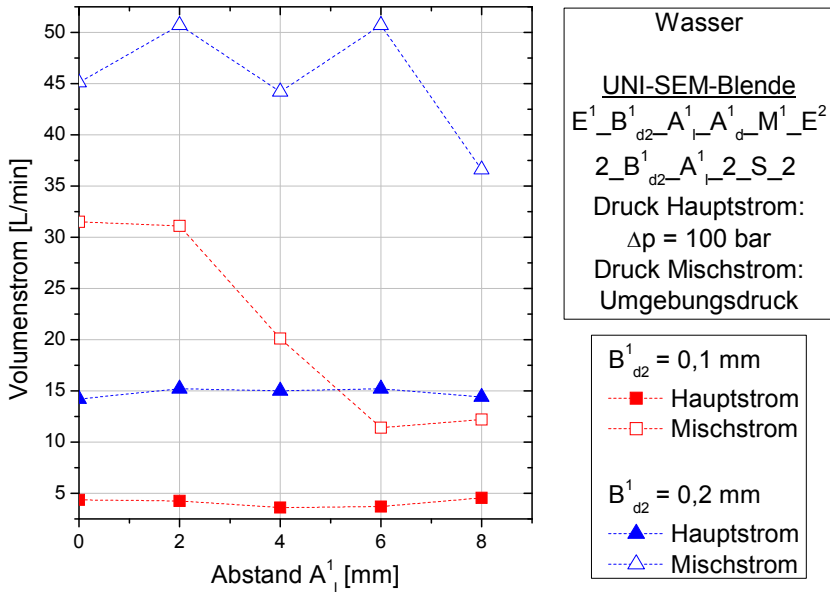


Abbildung 10.5: Volumenstrom der II-SEM-Blenden in Abhängigkeit vom Blendendurchmesser  $B^1_{d2}$  und dem Abstand der Zumischung  $A^1_1$ .

Aufnahmen von einer einfachen Lochblende, deren Auslauf in Plexiglas gefertigt ist, haben gezeigt, dass auch noch ca. 6 cm nach der Blende Kavitationsblasen die Strömung stark dominieren. Somit reicht die Kavitation bei einfachen Lochblenden weit über den in dieser Arbeit untersuchten Bereich hinaus.

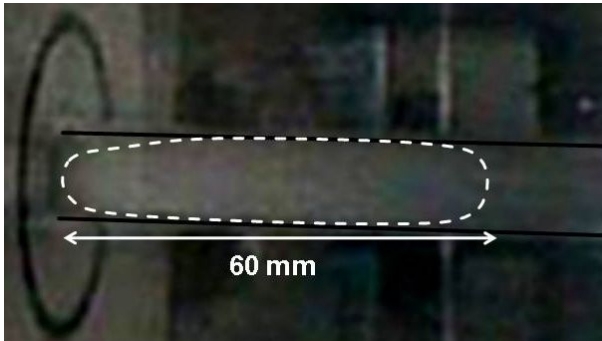


Abbildung 10.6: Foto des Kavitationsbereichs im Auslauf einer einfachen Lochblende bei einem Homogenisierdruck von 100 bar beim Pumpen von reinem Wasser.

Die große Differenz zwischen Simulation und Experimenten kann somit möglicherweise mit der Kavitation erklärt werden. Da in der I-SEM-Blende der seitliche Mischstrom mit hohem Druck zugemischt wird, wird hierbei die Kavitation unterdrückt und die einphasigen Simulationen können gute Vorhersagen über die Volumenströme erreichen. Bei den II-SEM-Blenden hingegen wird der Unterdruck scheinbar sowohl räumlich als auch in der Intensität unterschätzt, wodurch eine Vorhersage des Mischstroms nicht möglich ist.

### Mischdruck

Wenn in der II-SEM-Blende der Mischstrom zu gering ist, kann über die Prozessgröße des Mischdrucks der Volumenstrom angepasst werden. Welchen Einfluss dies hat, ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

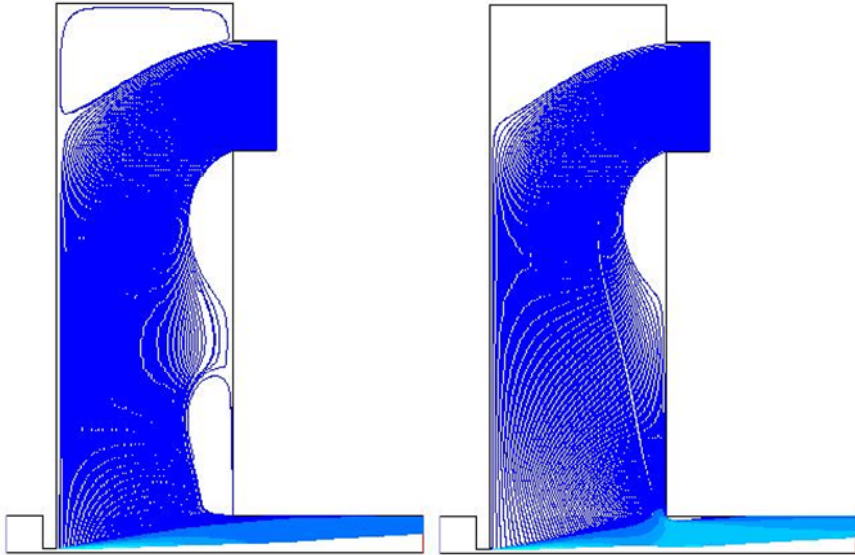


Abbildung 10.7: Einfluss des Mischdrucks auf das Strömungsbild der II-SEM-Blende, Links: Zumischdruck = Umgebungsdruck; Rechts: Zumischdruck = 3 bar.

Bei der Zumischung mit Umgebungsdruck wird der Großteil des Mischstroms direkt nach dem Blendenausgang eingemischt. Dagegen wird bei einem Zumischdruck von 3 bar der Großteil des Mischstroms erst kurz vor dem Ende der Zumischung in den Hauptstrom gemischt. Hierbei entsteht ein Bypass, der kaum durchmischt wird. Dieser Bypass steht damit nicht für die kurzfristige Stabilisierung zur Verfügung, sondern vermischt sich erst langsam im Auslauf und ist somit nicht hilfreich zur schnellen Stabilisierung von Tropfen.

Aus diesen Strömungssimulationsergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass eine Erhöhung des Seitendrucks die Mischqualität nur schwach verbessert, da ein Großteil des Volumens nicht richtig in den Hauptstrom eingemischt wird. Für eine Erhöhung des Mischstroms wäre es somit von Vorteil, die Geometrie anzupassen, anstatt den Mischdruck zu erhöhen.

## 10.7 Simulationen der Strömungsverhältnisse in der I-SEM-Blende

Um die Homogenisierergebnisse der I-SEM-Blende zu verstehen, wurden einphasige CFD-Simulationen durchgeführt. In diesen wurde nur der Abstand zwischen Blendenausgang und dem Ort der Zumischung variiert.

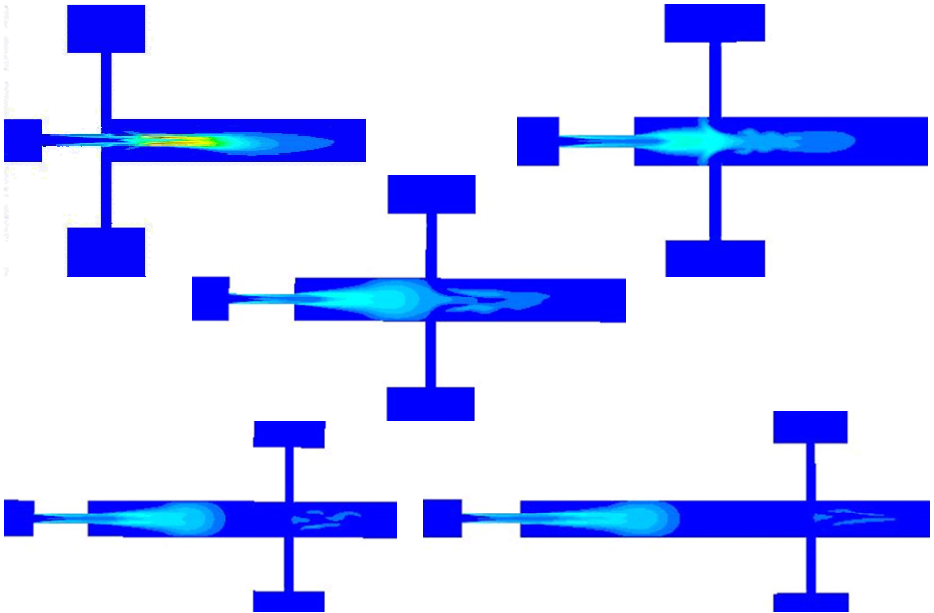


Abbildung 10.8: Turbulente kinetische Energie  $k$  der I-SEM-Blende simuliert bei einem Homogenisierdruck von 100 bar bei den Abständen 0 (oben links) bis 7 mm (unten rechts).

Bei der 0 mm SEM-Blende (oben links) wird die turbulente kinetische Energie in der Mitte des Auslaufkanals zentriert und die zwei Ströme interagieren stark. Bei einem Abstand von 1 mm (oben rechts) wird die Turbulenz in zwei Bereiche unterteilt, nämlich in den Bereich vor der Zumischung und in den danach. Ab einem Abstand von 3 mm (Mitte) wird die Interaktion immer schwächer. Unter Berücksichtigung, dass das Ende der Turbulenz um ca. 20% unterschätzt wird, ist bei einem Abstand von ca.

5 mm keine Interaktion zwischen Turbulenz und Mischstrahl mehr zu sehen. Danach ändert sich die Turbulenz auch mit zunehmendem Abstand nicht mehr.

Um die Durchmischung nach der Blende zu charakterisieren, wurde das Path-Line-Verfahren verwendet. Mit diesem Verfahren wurden über die Zeit unterschiedliche Stromlinien verfolgt und die Geschwindigkeit  $v$  und die Konzentration  $x$  an der Stelle der Stromlinie ermittelt.

Mit diesen Werten wurde die Varianz der Konzentrationen an Emulgator über alle Fließlinien im Verhältnis zum erwarteten Mischungsgleichgewicht betrachtet und mit einem Geschwindigkeitsfaktor gewichtet, der wegen der inhomogenen Verteilung des Volumenstroms pro Gitterzelle am Blendenausgang eingeführt wurde. Mit der Gewichtung soll berücksichtigt werden, dass am Rand der Blende die Fließgeschwindigkeit und somit auch der Massenstrom deutlich geringer ist. Diese Randbereiche haben dementsprechend auf die Durchmischung eine geringere Auswirkung und werden bei der Varianz nur schwach berücksichtigt. Dieser Gewichtungsfaktor stimmt allerdings nur, wenn am Blendenausgang die Flächen der Zellen gleich groß sind, was in der Simulation gegeben war.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(c_i - \bar{c})^2 * \frac{\dot{v}_i}{\bar{v}}]}{n * (n - 1)}} \quad (26)$$

Als Maß für die Mischgüte wurde die Varianz  $\sigma$  der Konzentrationsverteilung herangezogen, die gemäß obiger Gleichung ermittelt wurde. Je geringer die Varianz  $\sigma$  ist, desto besser ist die Mischgüte, also der räumliche Konzentrationsunterschied. Eine homogene Phase resultiert in einer Varianz  $\sigma = 0$ .

Die Varianz aufgetragen über die Zeit ergab für die fünf untersuchten I-SEM-Blenden folgenden Verlauf:

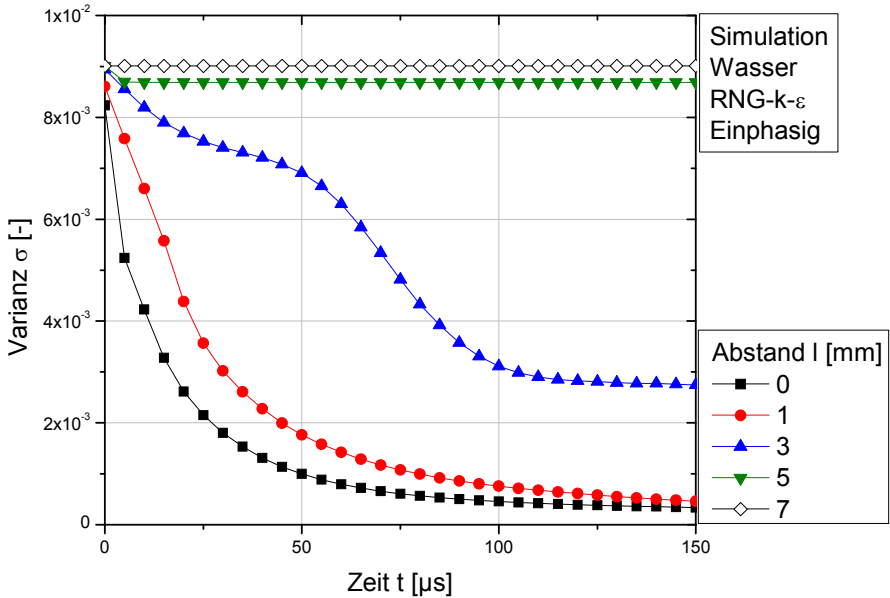


Abbildung 10.9: Varianz der Vermischung der fünf untersuchten I-SEM-Blenden über die Zeit.

Wie in Abbildung 10.9 dargestellt, fällt die Varianz  $\sigma$  der Konzentrationsverteilung  $\square$  bei der I-SEM-Blende mit direkter Zumischung am Blendenausgang (Distanz  $l = 0$  mm) am steilsten ab. Hieraus lässt sich schließen, dass bei der I-SEM-Blende mit  $l = 0$  mm die mit dem Mischstrom seitlich zugeführten Emulgatormoleküle am schnellsten eingemischt werden.

Bei der I-SEM-Blende mit  $l = 1$  mm Distanz zwischen Blendenausgang und Zumischung läuft die Vermischung um ca.  $10 \mu\text{s}$  verzögert ab, die Kurve verläuft jedoch fast parallel zur I-SEM-Blende mit  $l = 0$  mm. Nach ca.  $150 \mu\text{s}$  werden fast gleiche Mischgüten erreicht. Weiterhin konnte durch die Simulation gezeigt werden, dass die Durchmischung bei der Mischstrecke innerhalb von 7 mm nach der Blende größtenteils abgeschlossen ist. Vor und hinter den seitlichen Zumischungen bilden sich Rückströmungen aus, die zu Rückmischung führen. Außerdem ist aus der Simulation er-

sichtlich, dass durch das Zusammentreffen der Flüssigkeitsstrahlen aus den Zumischungen die turbulente kinetische Energie  $k$  stark eingeschnürt wird. Diese Einschnürung der turbulenten kinetischen Energie  $k$  führt zu einer Aufteilung in zwei Bereiche, womit ein Maximum der turbulenten kinetischen Energiefreisetzung vor und das zweite hinter der Zumischung liegt.

Bei der I-SEM-Blende mit  $l = 3$  mm Distanz zwischen Blendenausgang und Zumischung fällt die Varianz in den ersten  $20 \mu\text{s}$  nach Blendenausgang zunächst ab, stagniert dann aber nahezu bis ca.  $t = 60 \mu\text{s}$ . Dies resultiert aus dem Stauchpunkt und den Rückströmungen, die durch die spätere Zumischung induziert werden. Nach der Zumischung fällt die Varianz weiter ab, erreicht jedoch nicht die Endwerte der I-SEM-Blenden mit  $l = 0$  und  $1$  mm Distanz. Der Grund hierfür ist bei einer zeitlich aufgelösten Beobachtung der Strömungssimulationsergebnisse zu erkennen. Durch den induzierten Stauchpunkt bilden sich Rückströmungen neben dem aus der Blende austretenden Strahl aus. In der betrachteten Zeitspanne von  $150 \mu\text{s}$  können die Grenzwerte der Varianz nicht erreicht werden, da eine gewisse Fraktion des Volumens im Rückströmungsgebiet verbleibt.

Bei der I-SEM-Blende mit  $l = 5$  mm kommt es nur noch zu einem marginalen Abfall der Mischgüte zu Beginn, und danach verläuft sie konstant. Der marginale Abfall ist damit zu erklären, dass ein geringer Anteil rückvermischt wird. Bei einer Blende mit dem Abstand  $l = 7$  mm kommt es zu keiner Rückvermischung mehr. Bei beiden Strahlen reicht die dargestellte Zeit nicht aus, um das Auftreffen der Strahlen auf den Mischstrahl darzustellen.

## 10.8 Viskosität der untersuchten Modell-Emulsionen

Es wurde eine Messung der Pflanzenöl-in-Wasser-Emulsion bei unterschiedlichen Dispersphasenanteilen durchgeführt. Bei einem Dispersphasenanteil von 80 Gew.-% konnte keine Emulsion mit dem Microfluidizer hergestellt werden, da die Emulsion brach.



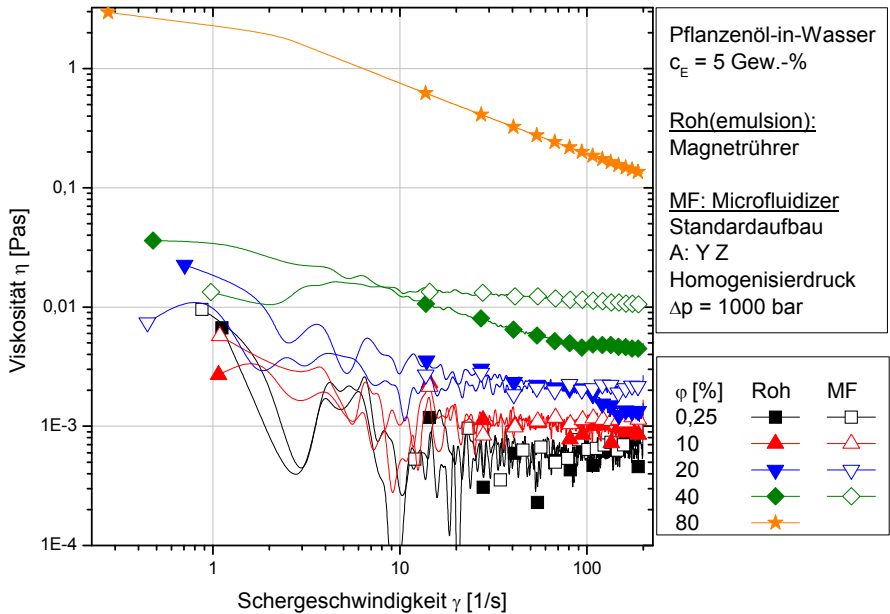


Abbildung 10.10: Abhängigkeit der Viskosität vom Dispersphasenanteil und dem Herstellungsprozess, aufgetragen über der Schergeschwindigkeit. (RheoStress RS 150; Fa. HAAKE; Rotor: Z 20 DIN; Spalt = 4,2 mm; CR = lin; Messdauer  $t = 3$  min; Messtemperatur  $T = 25,0 \text{ °C} \pm 0,1 \text{ °C}$ )

Mit steigendem Dispersphasenanteil steigt die Viskosität der Emulsion. Wegen der Übersichtlichkeit sind die Messungen von Emulsionen mit Dispersphasenanteilen von 0,5, 1, 2 und 5 Gew.-% nicht dargestellt, da diese zwischen den 0,25 und 10 Gew.-% liegen und der Tendenz entsprechen.

## 10.9 Vergleich unterschiedlicher Zerkleinerungseinheiten im Gegendruckoptimum

In vorangegangenen Arbeiten wurden unterschiedliche Zerkleinerungseinheiten im Gegendruckoptimum für die Homogenisierung von Milch verglichen.

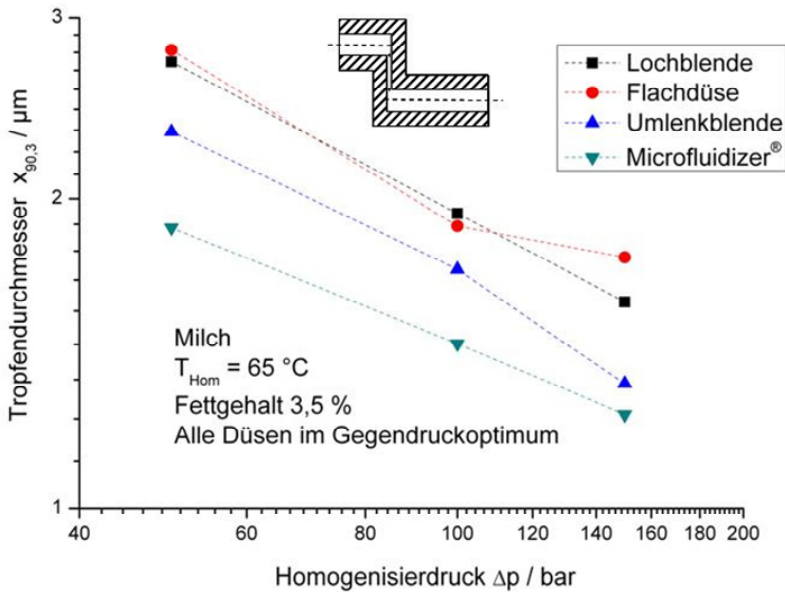


Abbildung 10.11: Vergleich verschiedener Homogenisierdüsen. Alle Düsen wurden zweistufig bzw. im Gegendruckoptimum gefahren. (Microfluidizer mit der Z- und der Y-Blende in Reihe) [AiF FV 14073 N, 2008].

Bei diesen Arbeiten wurde festgestellt, dass die Zerkleinerung mit dem Microfluidizer die kleinsten Tropfen erreicht.

## 10.10 Volumenströme der unterschiedlichen Microfluidizer-Kombinationen

Um den Gegendruck ausrechnen zu können, wurden zuerst die Pumpenkennlinien mit den jeweiligen Zerkleinerungseinheiten mit Wasser bei Raumtemperatur ermittelt.

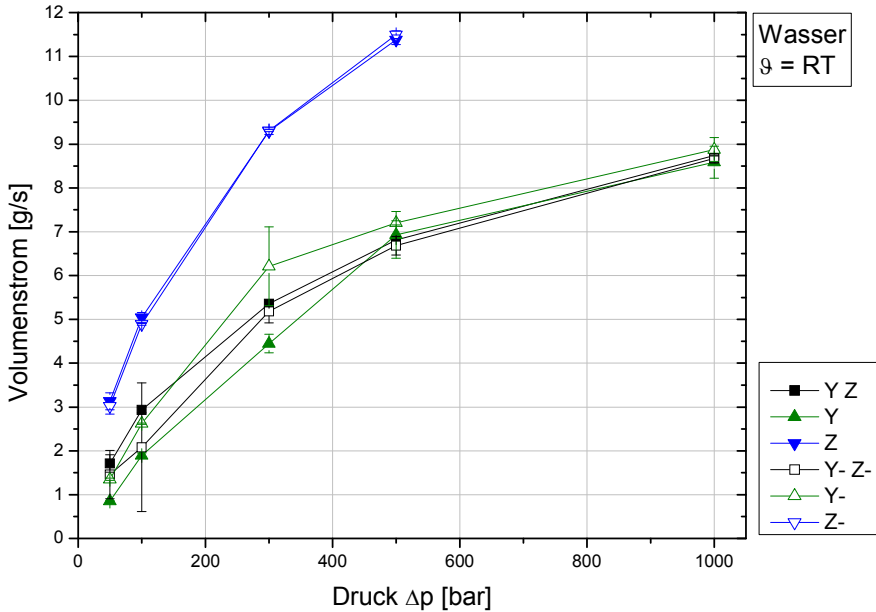


Abbildung 10.12: Pumpenkennlinien der einzelnen Kombinationen.

Der Volumenstrom bei Verwendung der Z-Kammer ist ungefähr doppelt so hoch wie der Volumenstrom der Y-Kammer bei gleichem Druck. Weiterhin wird der Volumenstrom in der Standardkombination eindeutig von der Y-Kammer bestimmt. Bei der Y-Kammer scheint eine Richtungsabhängigkeit zu bestehen, so dass in umgekehrter Betriebsweise der Volumenstrom höher ist. Dies konnte aber auf der aktuellen Datenbasis nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Unter der Voraussetzung, dass keine Interaktionen zwischen den beiden Stufen bestehen wenn sie in Reihe geschaltet werden, ist bei den Kombinationen, bei denen die Z-Kammer in der ersten Stufe ist, der Druckabfall vollständig über der Y-Kammer festzustellen. Bei den Kombinationen, bei denen die Y-Kammer in der ersten Stufe ist, wird mit der Z-Kammer ein Gegendruck aufgebaut. Dieser Gegendruck liegt bei ca. 30%, was einer Thoma-Zahl von 0,3 entspricht.

## 10.11 Einfluss des Fettanteils bei der Vollstromhomogenisierung von Milch mit dem Flachventil

Bei der Homogenisierung von Milch spielt der Fettanteil eine ganz entscheidende Rolle. Es ist allgemein bekannt, dass mit steigendem Fettanteil die Agglomeration und ab einem kritischen Fettanteil sogar die Koaleszenz das Homogenisierergebnis im Vollstromverfahren verschlechtert. Im folgenden Diagramm ist dies für ein kommerzielles Flachventil (APV 2000) dargestellt.

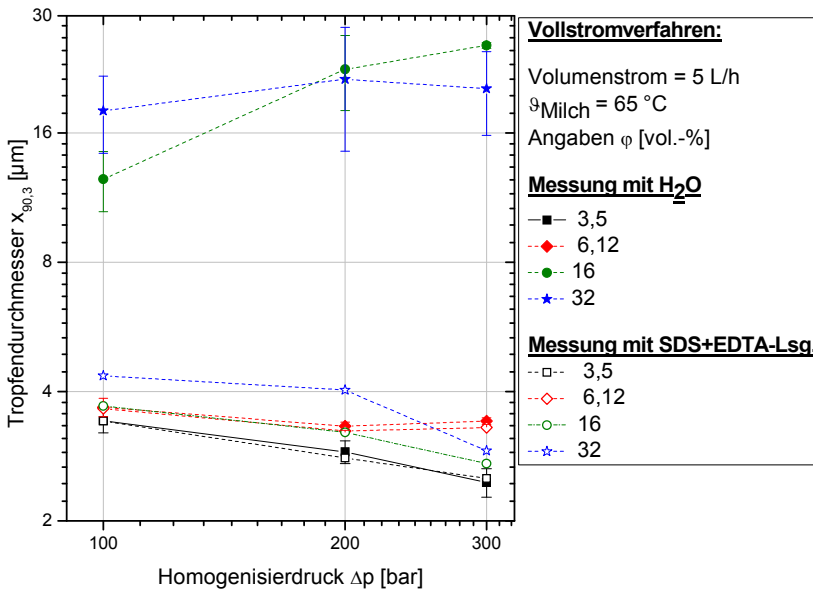


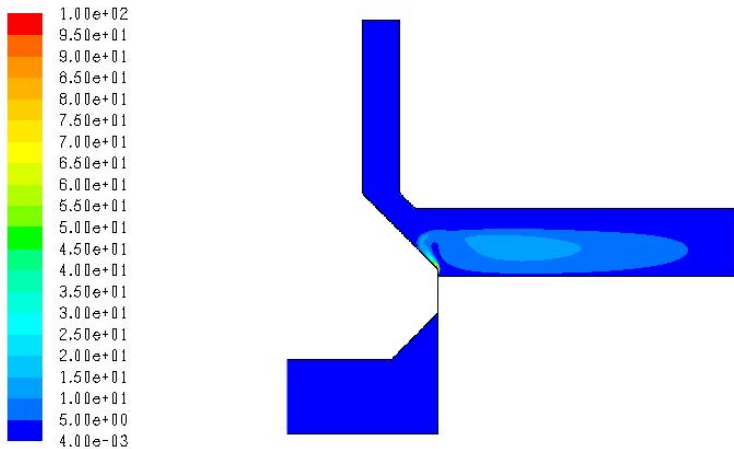
Abbildung 10.13: Abhängigkeit des Homogenisierergebnisses vom Homogenisierdruck und dem Fettanteil beim Homogenisieren von Milch mit einem Flachventil im Vollstromverfahren.

Deutlich zu erkennen ist, dass es bis zu einem Fettgehalt von 6 Vol.-% zu keiner signifikanten Änderung in der Tropfengröße  $x_{90,3}$  kommt. Ab einem Fettgehalt von

16 Vol.-% steigt die Primärtropfengröße (mit SDS + EDTA-Lsg.) nur leicht an, wobei es jedoch zu starker Aggregation der Tropfen kommt.

## 10.12 Simulation der Strömungsverhältnisse des SEM-Flachventils

Dargestellt ist das SEM-Flachventil bei 100 bar mit einem Abstand der Zumischung von 0 mm und einem Spalt von 0,01 mm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich ein starker Wirbel am Ausgang bildet, der den austretenden Strahl ablenkt.



Contours of Turbulent Kinetic Energy (k) (m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)

Nov 10, 2009  
FLUENT 6.3 (axi, dp, pbns, rngke)

Abbildung 10.14: CFD-Bild des SEM-Flachventils mit der Zumischung beim Abstand 0 mm, einem Druck von 100 bar und einem Homogenisierspalt von 0,01 mm.

## 10.13 Einfluss des Mischstroms auf die Homogenisierung von Milch in der II-SEM-Blende

Dargestellt ist die Tropfengröße von mit der II-SEM-Blende homogenisiertem Rahm unter Zumischung von Wasser und Magermilch.

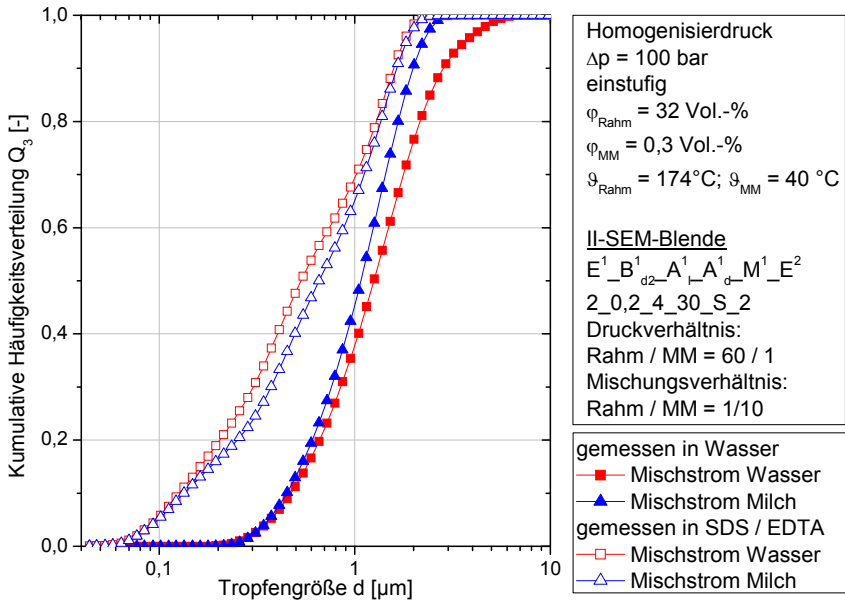


Abbildung 10.15: Abhängigkeit des Homogenisierungsergebnisses von dem Fluid im Mischstrom beim Homogenisieren mit der II-SEM-Blende.

Beim Messen der Tropfengrößenverteilung der erhaltenen Proben mit einer SDS- / EDTA-Lösung ist im Rahmen der Messgenauigkeit kein Unterschied festzustellen. Das heißt, dass die Zerkleinerung der Tropfen unabhängig vom Mischstrom ist und die Stabilisierung der einzelnen Tropfen gelingt. Jedoch hat die Probe beim Zumischen von Wasser einen deutlich größeren Anteil großer Agglomerate, so dass die Tropfen nicht gegen Agglomeratbildung geschützt werden können. Der Emulgatoranteil, der mit dem Rahm geliefert wird, ist somit nicht ausreichend.

## 10.14 Energetischer Vergleich der unterschiedlichen Milchverarbeitungsprozesse

Mit der SEM-Technik besteht eine dritte Möglichkeit neben der Vollstrom- und Teilstromhomogenisierung, Milch zu verarbeiten. Die Vollstrom-, Teilstrom- und SEM-Prozesse werden im Folgenden energetisch miteinander verglichen. Grundannahme beim Vergleich ist, dass alle drei Prozesse bei einem Homogenisierdruck von 100 bar dasselbe Homogenisierergebnis erreichen.

Vor der Homogenisierung wird die Rohmilch in einem Separator in einen fettreichen und einen fettarmen Teil aufgetrennt. Der Fettgehalt der fettarmen Phase beträgt höchstens 0,3 Vol.-%. Der Fettgehalt der fettreichen Phase ist höher als der Fettgehalt der Rohmilch (ca. 3,8 Vol.-%) und wird mit dem Separator je nach Anforderung eingestellt. Üblicherweise wird ein Fettgehalt von ca. 42 Vol.-% nicht überschritten, da einerseits der Energieaufwand mit zunehmendem Fettgehalt steigt und andererseits die Fettkügelchen agglomerieren und koaleszieren können, was zu einer vollständigen und unerwünschten Phasentrennung führen kann.

Als Grundlage der folgenden Berechnungen wird der Fettgehalt von 3,5 Vol.-% für Rohmilch und für homogenisierte Vollmilch festgelegt. Die Volumen an Rahm und Magermilch aus der Rohmilch nach der Separation berechnen sich aus der Bilanz der Milchmenge, *Gleichung 27*,

$$V_{M_0} = V_{\text{Rahm}} + V_{\text{MM}} \quad ( 27 )$$

und der Bilanz der Fettmenge, *Gleichung 28*:

$$V_{F,M_0} = V_{F,\text{Rahm}} + V_{F,\text{MM}} \quad ( 28 )$$

Aus *Gleichung 28* ergibt sich mit den entsprechenden Volumenanteilen *Gleichung 29*:

$$V_{M_0} \cdot \nu_{M_0} = V_{\text{Rahm}} \cdot \nu_{\text{Rahm}} + V_{\text{MM}} \cdot \nu_{\text{MM}} \quad ( 29 )$$

Durch Einsetzen von *Gleichung 27* in *Gleichung 29* lässt sich das Volumen der Magermilch berechnen, gemäß *Gleichung 30*,

$$V_{MM} = \frac{v_{Rahm} - v_{HM}}{v_{Rahm} - v_{MM}} \cdot V_{M_0} \quad ( 30 )$$

bzw. Gleichung 31, aufgelöst nach dem Volumen des Rahms:

$$V_R = \frac{v_{HM} - v_{MM}}{v_{Rahm} - v_{MM}} \cdot V_{M_0} = V_{M_0} - V_{MM} \quad ( 31 )$$

Die nachfolgende Tabelle 10-1 enthält die entsprechenden Mengen an Rahm und Magermilch für ein vorgegebenes Volumen von 1000 l Rohmilch mit 3,5 Vol.-% Fett. Hierbei wird Rahm mit drei Fettstufen hergestellt; mit den Fettgehalten von 17 Vol.-% Fett, entsprechend dem maximalen Fettanteil zur konventionellen Teilstromhomogenisierung, 32 Vol.-% Fett, entsprechend dem üblichen Fettanteil für Schlagsahne, und 42 Vol.-% Fett, als Beispiel für einen sehr hohen Fettanteil.

Tabelle 10-1: Jeweilige Volumina für Rahm und Magermilch bei entsprechenden Fettgehalten.

1000 l Rohmilch 3,5 % Fett	Rahm [l]	Magermilch 0,3 % Fett [l]	homogenisierte Vollmilch 3,5 % Fett [l]
17 % Fett	191,6	808,4	1000
32 % Fett	100,9	899,1	1000
42 % Fett	76,7	923,3	1000

Der Energiebedarf zur Homogenisierung von Milch errechnet sich im Allgemeinen aus

$$E = \Delta p \cdot V \quad ( 32 )$$

bzw. die entsprechende Leistung errechnet sich aus

$$P = \Delta p \cdot \dot{V} \quad ( 33 )$$

Zur Herstellung von 1000 l homogenisierter Milch mit 3,5 Vol.-% Fett wird in der folgenden Tabelle 10-2 der Energiebedarf bei jeweils unterschiedlichen Fettgehalten des Rahms für das Teilstromhomogenisieren dargestellt. Als Basis wird der Homoge-



nisierdruck von 100 bar verwendet. Die zum Homogenisieren benötigte Energie setzt sich zusammen aus der jeweiligen Energie zum Komprimieren des Rahms und der Magermilch. Im Fall der Vollstromhomogenisierung wird die Milch mit dem schon eingestellten Fettgehalt von 3,5 Vol.-% in einem einzelnen Strom homogenisiert. In Tabelle 10-2 wird die benötigte Energie bei Zumischung der Magermilch bei einem Druck von 100 bar berechnet.

Tabelle 10-2: Theoretischer Energiebedarf E zur Herstellung von 1000 l homogener Vollmilch mit 3,5 Vol.-% Fett bei dem Homogenisierdruck von 100 bar

Fettgehalt	Volumen	Volumen	Energie	Magermilch	Summe
Rahm, Milch	Rahm	Magermilch	Rahm	bei 1 bar	$\Sigma E_2$
[Vol.-%]	[l]	0,3 % Fett [l]	E [MJ]	E [MJ]	[MJ]
17	191,6	808,4	1,92	0,081	2,00
32	100,9	899,1	1,01	0,090	1,10
42	76,7	923,3	0,77	0,092	0,86
3,5	1000	0	10		10

Eine weitere Variante der Prozessführung lässt eine zusätzliche Betrachtung des Energiebedarfs zu. Da sich die Magermilch am Austritt des Separators noch unter Druck ( $1 \text{ bar} < p < 5 \text{ bar}$ ) befindet, kann der Energieaufwand der Magermilch in der Energiebilanz vernachlässigt werden. Für diesen Fall wird nur der Energieaufwand für die Verdichtung des Rahms bzw. der Milch bei den entsprechenden Fettgehalten betrachtet (4. Spalte Tabelle 10-2).

In Tabelle 10-3 wird der jeweilige Energieaufwand aus den unterschiedlichen Prozessführungen in [MJ] aufgeführt und in den letzten drei Spalten miteinander verglichen. Im ersten Vergleich wird die Energieersparnis bei der Erhöhung des Fettgehalts von 32 Vol.-% auf 42 Vol.-% für das neue Verfahren berechnet. In den nächsten zwei Vergleichen wird der Energiebedarf des neuen Homogenisierverfahrens mit erhöhtem

Fettgehalt von 32 Vol.-% bzw. 42 Vol.-% mit dem Energiebedarf des konventionellen Teilstromverfahrens bei einem maximal möglichen Fettgehalt von 17 Vol.-% ins Verhältnis gesetzt. Zuletzt wird die SEM-Technik bei der Verwendung von Rahm mit 42 Vol.-% Fett mit dem Vollstromverfahren von Milch mit einem Fettgehalt von 3,5 Vol.-% Fett verglichen. Bei der Berechnung wird der Energiebedarf zur Herstellung von 1000 Litern homogenisierter Milch mit 3,5 Vol.-% bei 100 bar zugrunde gelegt.

Tabelle 10-3: Energieersparnis aus dem Vergleich der Teilstromverfahren mit unterschiedlichem Fettgehalt der Rahmphase und Vergleich des Teilstromverfahrens mit dem Vollstromverfahren

Fettgehalt Rahm, Milch [Vol.-%]	Energie Homogenisator E [MJ]	Vergleich der Verfahren	Energie Aufwand in %	Energie Ersparnis in %
17	1,92	42 % : 32 %	76,0	24,0
32	1,01	32 % : 17 %	52,7	47,3
42	0,77	42 % : 17 %	40,0	60,0
3,5	10	42 % : 3,5 %	7,7	92,3

## 10.15 Zusätzliche Ergebnisse der Strömungssimulationen

In Abbildung 10.16 sind alle Meso-Energiedichten der einfachen Lochblende mit einem Halsteil  $B_{d2}^1 = 0,8$  mm dargestellt.

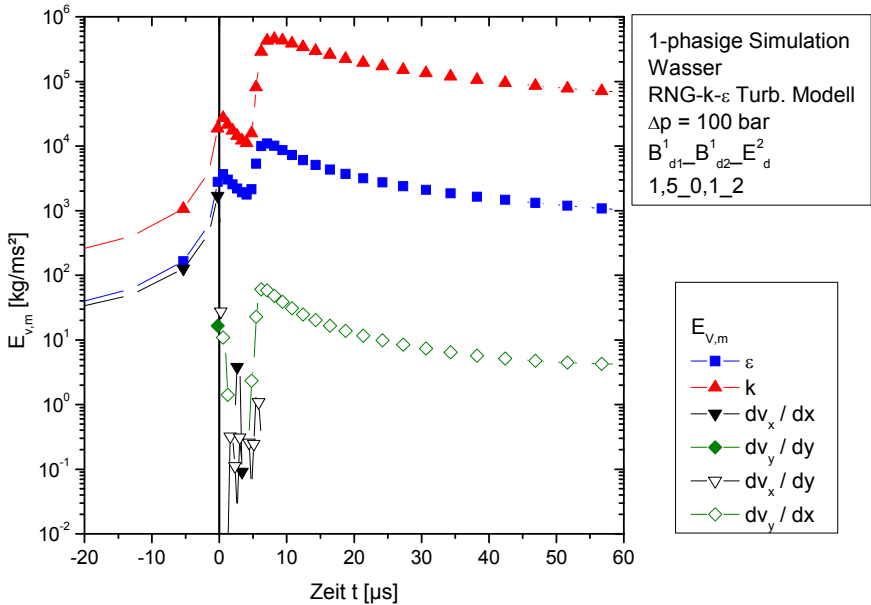


Abbildung 10.16 Verlauf der Meso-Energiedichten in einer einfachen Lochblende mit einem Blendendurchmesser von  $B_{d2} = 0,1$  mm.

## 10.16 Ausgleichskurven der statistischen Versuchsplanung

In folgender Tabelle sind die Ausgleichskurven der statistischen Versuchsplanung für die einzelnen Diagramme angegeben:

	Fit-Funktion	Bestimmtheitsmaß $R^2$ [-]
Abbildung 6.4	$= 5,448 - 0,012 * \Delta p - 0,211 * \dot{V}$ $+ 2,668 * 10^{-4} * \dot{V} * \Delta p + 1,324 * 10^{-5} * \Delta p^2$ $+ 2,945 * 10^{-3} * \dot{V}^2$	0,9832
Abbildung 6.12	$= 4,289 + 0,010 * \Delta p - 0,201 * \dot{V}$ $- 5,494 * 10^{-3} * \Delta p * \dot{V}$ $+ 6,065 * 10^{-5} * \Delta p^2 + 0,077 * V^2$	0,8453
Abbildung 6.14	$= 3,33 - 0,014 * g_{\text{Rahm}} - 9,08 * 10^{-3} * g_{\text{MM}}$ $+ 4,89 * 10^{-5} * g_{\text{MM}} * g_{\text{Rahm}} +$ $2,95 * 10^{-5} * g_{\text{Rahm}}^2 + 2,25 * 10^{-5} * g_{\text{MM}}^2$	0,9498

## 10.17 Zeta-Potential der Partikel der Pickering-Emulsionen gemessen mit dem Delsa Nano<sup>®</sup>

Um die Zeta-Potential-Messungen zu validieren, wurden zusätzliche Messungen mit dem Delsa Nano<sup>®</sup> gemacht. Diese decken sich gut mit den Messungen des Acoustosizers<sup>®</sup> im Rahmen der Messgenauigkeit von 5-10 mV.

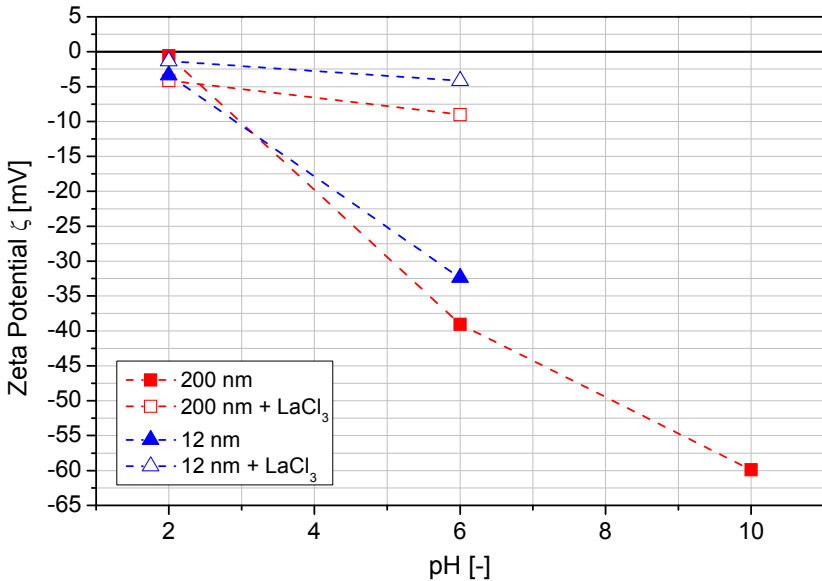


Abbildung 10.17: Einfluss des pH-Wertes auf das Zeta-Potential für Silica-Partikel mit dem Nominaldurchmesser 12 und 200 nm, gemessen mit und ohne LaCl<sub>3</sub>.

## 10.18 Zitat zum Themengebiet

"Wenn ich in den Himmel kommen sollte, erhoffe ich Aufklärung über zwei Dinge: Quantenelektrodynamik und Turbulenz. Was den ersten Wunsch betrifft, bin ich ziemlich zuversichtlich." Horace Lamb, 1932, zitiert in Gerthsen Physik. 22. Auflage, S. 128.