Beschreibung und Optimierung der Vorgänge der dynamischen Gefriertrocknung

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Fakultät Naturwissenschaften

Universität Hohenheim

Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie

Fg. Lebensmittelverfahrenstechnik und Pulvertechnologie (150c)

vorgelegt von

Roland Pliske

aus Hildesheim

2018

Dekan:

1. berichtende Person:

2. berichtende Person:

Mündliche Prüfung am:

Prof. Dr. rer. nat. Uwe Beifuß Prof. Dr.-Ing. Reinhard Kohlus Prof. Dr.-Ing. Ulrich Müller 22.11.2018

Die vorliegende Arbeit wurde am 09.11.2018 von der Fakultät Naturwissenschaften der Universität Hohenheim als "Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften" angenommen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei vielen Menschen bedanken, die zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erste Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Reinhard Kohlus bedanken, der mich als Doktorrand der Universität Hohenheim aufgenommen hat und mir stets mit wertvollen Diskussionen und Denkanstößen zur Seite stand.

Auch möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Müller bedanken, der mich immer mit Rat und Tat unterstützte und das Amt des 2. Prüfers übernommen hat.

Weiter möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. sc. agr. Joachim Müller für die Übernahme des Amtes als 3. Prüfer bedanken.

Ohne die Bereitstellung von Material und Gerät der Firmen Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Chr. Hansen und Linde AG wäre die praktische Umsetzung des Forschungsvorhabens nicht möglich gewesen. Für die hervorragende Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Thomas Meyer, Dipl.-Ing. Helmut Scheibler und Frau Silvia Henke bedanke ich mich herzlichst.

Ebenfalls möchte ich mich bedanken bei den Mitarbeitern von Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Müller. Frau Dr.-Ing Anna Dammann, Dipl.-Ing. Patrick Wilhelm und Dipl.-Biologe Knut Schwarzer hatten stets ein offenes Ohr für meine Sorgen und Probleme und konnten mich öfters mal ablenken, was sehr gut tat.

Besonderen Dank möchte ich meiner Familie aussprechen. Ohne den Rückhalt meiner geliebten Ehefrau wäre diese Arbeit niemals möglich gewesen. Für dein Verständnis und deine Geduld gebührt Dir mein ewiger Dank.

Zusammenfassung

Die Gefriertrocknung ist eine schonende, aber auch zeitintensive Trocknungsmethode. Ein Grund für die längeren Trocknungszeiten ist die Bildung einer Trockenschicht während der Trocknung, welche einen Wärme- und Stofftransportwiderstand darstellt. Ein Ansatz zur Reduzierung der Trocknungszeit ist das Entfernen der Widerstände. In dieser Arbeit wurde die Gefriertrocknung unter aktiver Bewegung untersucht. Dieser Prozess wird als dynamische Gefriertrocknung bezeichnet und wird apparativ in einem Feststoffmischer umgesetzt, in welchem das Trocknungsgut bewegt wird. Durch das Abreiben der Trockenschicht findet die Trocknung stets an der feuchten Partikeloberfläche statt. Dies entspricht einer Trocknung im ersten Trocknungsabschnitt. Die Hypothese des ersten Trocknungsabschnittes während der dynamischen Gefriertrocknung konnte durch verschiedene Versuchsdurchführungen bestätigt werden. Damit unterscheidet sich die dynamische Gefriertrocknung von der konventionellen, statischen Gefriertrocknung, bei der sich die Trocknungsfront bereits unmittelbar nach dem Start in das Innere des Trocknungsgutes zurückzieht. Daraus folgt, dass durch den Einsatz einer dynamischen Gefriertrocknung die Trocknungsgeschwindigkeit gegenüber der statischen Gefriertrocknung gesteigert werden kann.

In Versuchen zur Bestimmung der erreichbaren Trocknungsgeschwindigkeit wurde gefunden, dass bei der dynamischen Gefriertrocknung erheblich höhere Heizmitteltemperaturen einsetzbar sind als bei der statischen Gefriertrocknung. Dies führt zu verkürzten Trocknungszeiten. Weil die Sublimation an der Partikeloberfläche stattfindet, kommt es selbst bei höheren Heizmitteltemperaturen nicht zu einer Produkterwärmung.

Es konnte gezeigt werden, dass unter identischen Trocknungsbedingungen mit der dynamischen Gefriertrocknung eine bis zu zehnfach höhere Trocknungsgeschwindigkeit erreicht werden kann im Vergleich zur konventionellen, statischen Gefriertrocknung. Ein Grund dafür ist der erhöhte Energieeintrag durch Leitung in die Schüttung. Ein weiterer Grund ist die Umwandlung der kinetischen Energie in Wärmeenergie während der Durchmischung der Schüttung, welche zusätzlich für die Sublimation genutzt wird.

Bei der dynamischen Gefriertrocknung wird die Trockenschicht entfernt, sodass der Vorteil bei größeren Ausgangsdurchmessern liegen sollte, die größere Wärme- und Stofftransportwiderstände im Vergleich zu kleineren Ausgangspartikeldurchmessern aufweisen. Allerdings liegen mehr Partikel vor, wenn bei gleicher Ausgangsmasse des Trocknungsgutes Partikel mit geringerem Durchmesser getrocknet werden. Somit haben mehrere Partikel Kontakt zur Mischerwand und auch zu anderen Partikeln, als bei Schüttungen mit größeren Partikeln. Aus diesem Grund ist die Trocknungsdauer der dynamischen Gefriertrocknung von Schüttungen mit geringerem Durchmesser stets geringer. Die Seite II messtechnischen Ergebnisse konnten mit Modellrechnungen dargestellt werden. Die Anzahl an Kontaktpunkten von Partikeln zur Mischerwand und anderen Partikeln während der dynamischen Gefriertrocknung ist dabei zentral für die Energieübertragung von der Mischerwand auf die Schüttung.

Da die Partikel während der Trocknung kleiner werden, die Anzahl jedoch konstant bleibt, hat dieser Parameter keinen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten. In diesem Kontext wurde ebenfalls gezeigt, dass das getrocknete Pulver, welches sich während der Trocknung im Mischer befindet, einen positiven Effekt auf die Trocknung hat. Bei Trocknungen mit einer geringen Drehfrequenz wurde wenig getrocknetes Pulver aus dem Mischer ausgetragen und die experimentellen Trocknungszeiten waren stets geringer als die modellierten Zeiten ohne Berücksichtigung von Trockenpulver. Das Pulver erwärmt sich an der Mischerwand und wird dann wieder in die Schüttung eingetragen. Somit steht dem System eine zusätzlicher "Wärmeeintrag" zur Verfügung. Bei hohen Drehfrequenzen wird das Pulver intensiver aufgewirbelt und mit dem Wasserdampf aus dem Mischer ausgetragen.

Da die dynamische Gefriertrocknung im ersten Trocknungsabschnitt stattfindet, ist eine Modellierung der Trocknungszeit mit einer Enthalpiebilanz möglich. In dieser Bilanz wird der Wärmeübergang durch einen effektiven Wärmeübergangskoeffizienten abgebildet. Dieser ist abhängig von der Drehfrequenz des Pflugscharmischers, der Manteltemperatur, der Beladung des Mischers und der Ausgangspartikelgröße. Der effektive Wärmeübergangskoeffizient wurde in Abhängigkeit von den genannten Parametern experimentell bestimmt. Im Anschluss konnte die Bilanzgleichung zur Bestimmung der Trocknungsdauer der dynamischen Gefriertrocknung integriert werden.

Die statische Gefriertrocknung deckt einen großen Teil der Mikroorganismenkonservierung (Starterkulturkonservierung) ab. In diesen Markt könnte die dynamische Gefriertrocknung vordringen. Die dynamische Gefriertrocknung wurde für die Trocknung von Mikroorganismen verwendet und die Keimzahl und die Aktivität der getrockneten Mikroorgansimen mit denen aus der statischen Gefriertrocknung verglichen. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Keimzahl der dynamisch getrockneten Mikroorganismen zwar reduziert wird, die Aktivität jedoch zum Teil höher ist als bei den statisch getrockneten Mikroorganismen, was auf eine Stressaktivierung hindeutet. Umfangreiche Untersuchungen blieben aus, weil der hier verwendete Kondensator nicht niedriger als bis -30°C temperiert werden kann. Dies hat zur Folge, dass die Starterkulturen ohne Zugabe von ,Gefrierschutzmedien' eingefroren werden mussten. Das Phänomen der Stressaktivierung muss noch an weiteren Milchsäurebakterien überprüft werden.

Summary

Freeze-drying is a gentle but also time-consuming drying method. One reason for the longer drying times is the formation of a dry layer during drying, which is a heat and mass transfer resistance. One approach for reducing the drying time is removing these resistances. The detail of an approach to remove the dry layer within a special powder mixer has been investigated. The process of freeze-drying while agitating has been termed 'dynamic freeze-drying'. The used mixer was a plow-share type, in which the dry layer is actively rubbed-off permanently during the drying process. In this process the drying always takes place on the moister particle surface. This corresponds to the characteristics of a constant drying rate period, which can be considered confirmed by independent dynamic freeze-drying experiments.

Freeze-drying process typically does not show a constant drying rate period. The drying front retreats immediately at the start of drying into inside of the particle. Therefore, drying rate of dynamic-freeze drying could be increased. The drying rate can be furthermore increased applying higher heating temperature in the case of dynamic freeze-drying compared to static freeze-drying. The danger of a collapse is prevented by abrasion of the dry layer during dynamic freeze drying.

It has also been shown that under identical drying conditions, dynamic freeze-drying has an up to tenfold faster drying rate compared to conventional, static freeze-drying. One reason for this is a higher conductive heat flux into the bed. Another reason is the conversion of the kinetic energy into heat energy during the mixing of the bed, which is additionally used for the sublimation.

Since the dry layer is removed during dynamic freeze-drying, the advantage should lie by larger initial diameters, because there are greater heat and mass transfer resistances compared to smaller initial particle diameters. This effect is overcompensated by the number of particles that are present if the same initial mass will be used for creation smaller particles than bigger particles. The contact number of particles to mixer wall determines the heat transfer by conduction and particle to particle determines the heat transfer by friction. For this reason, the drying time of the dynamic freeze-drying of smaller diameter beds is always lower. All results indicate that the number of contact points of particles to the mixer wall and other particles is relevant for the energy transfer to the bed during dynamic freeze-drying.

As the particles become smaller during the drying process, however their number remains constant, and so is the effective heat transfer coefficient. A positive effect on drying rate was determined for the dried powder, which is within the mixer during the drying process. While drying with low rotational frequency less dried powder was discharged from the mixer and the experimental drying times always were lower than the modeled ones. The powder is heated at the mixer wall and is then afterwards reintroduced into the bed. At high rotational frequencies the powder is fluidized up more intensively and discharged with the water vapor from the mixer. During the drying process the water vapor leaves the mixer and partially the dried final product, too, and the load decreases and the energy input as well.

Since the dynamic freeze-drying takes place in the first drying section, a modeling of the drying time with an enthalpy balance was conducted. The effective heat transfer coefficient in this balance depends on the rotary frequency of the plow-share mixer, the jacket temperature, the mixer load and the initially particle size. The effective heat transfer coefficient was determined experimentally and approximated by a response surface approach. Subsequently, the balance could be integrated to determine the drying time of the dynamic freeze-drying. Experimental results as well as the theoretical considerations have shown that the initially particle size, but not the particle size change, has an influence on the effective heat transfer coefficient and hence necessary drying time of dynamic freeze-drying.

Freeze-drying covers a large part of microorganism conservation so called starter culture conservation. First trials in using dynamic freeze-drying for this application have been conducted. Dynamic freeze-drying has been used in the drying of microorganisms in order to compare the viable count and the activity of the dried microorganisms with those from static freeze-drying. The presented results show that the viable count of the dynamic freeze-dried microorganisms is reduced. The activity however is partly higher than that of static freeze-dried microorganisms, which indicates stress activation. These results were found using starter cultures that were frozen without adding "protective medium". Whether trials using protective medium will show similar results is currently unclear. The phenomenon of stress activation has to be confirmed using a large variety of lactic acid bacteria.

Inhaltsverzeichnis

Abk	ürzui	ngen und Formelzeichen	IX
Abb	oildun	ngsverzeichnis	XII
1.	Einl	eitung und Problemstellung	1
2.	Star	nd des Wissens	4
2	.1	Grundlagen der Gefriertrocknung	4
	2.1.	1 Einfrieren	4
	2.1.	2 Haupttrocknung	7
	2.1.	3 Nachtrocknung	8
2	.2	Starterkulturen	9
2	.3	Bauarten von Gefriertrocknern	11
2	.4	Trocknungskinetiken bei Konvektionstrocknungen	12
2	.5	Kontakttrocknung	14
2	.6	Trocknungskinetiken bei Gefriertrocknungen	16
2	.7	Dynamische Gefriertrocknung	18
3. (1. '	Unt Veröf	ersuchung zur Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit der Gefriertrocknung fentlichung)	20
4. (2. '	Proz Veröf	zesscharakterisierung der dynamischen Gefriertrocknung in einem Feststoffmischer fentlichung)	31
5.	Мо	dellierung der Trocknungsdauer für die dynamische Gefriertrocknung (3. Veröffentlichu	ing)45
6. (4. '	Inflı Veröf	uence of dynamic freeze-drying on the activity and survival rate of starter cultures fentlichung)	59
7. Vor	Einf berei	luss der Partikelgrößenänderung während der dynamischen Gefriertrocknung (Vortrag itung einer Publikation)	zur 71
8.	Disk	kussion	76
9.	Aus	blick	83
10.	Zusa	ammenfassung	85
11.	Lite	raturverzeichnis	90

Abkürzungen und Formelzeichen

А	Fläche [m²]
а	Steigung der linearen Funktion des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten
	über die Beladung des Mischers [W/(m ² ·K·g)]
b	Ordinatenabschnitt der linearen Funktion des effektiven
	Wärmeübergangskoeffizienten über die Beladung des Mischers [W/(m ² ·K)]
с	spezifische Wärmekapazität [kJ/(kg·K)]
d	Durchmesser [m]
Fr	Froudezahl [-]
G	Schubmodul [Pa]
g	Erdbeschleunigung [m/s ²]
k	Konstante
Μ	molare Masse [kg/mol]
m	Masse [kg]
'n	Massenstrom [kg/s]
Ν	Anzahl [-]
n	Drehfrequenz des Feststoffmischers [UpM]
р	Druck [Pa]
<i>Q</i>	Wärmestrom [kW]
R	universelle Gaskonstante [J/(mol·K)]
r	Radius [m]
S	Strecke [m]
т	Temperatur [K]
t	Zeit [s]
T _g ʻ	Glasübergangstemperatur [K]
u	Umfangsgeschwindigkeit [m/s]
V	Volumen [m³]
v	Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
x	Beladung des Mischers [g]
Z	Integrationskonstante [s]

α	Wärmeübergangskoeffizient [W/(m ² ·K)]
$lpha^*$	effektiver Wärmeübergangskoeffizient [W/($m^2 \cdot K$)]
γ	Akkomodationskoeffizienten [-]
Δh^{s-v}	Sublimationsenthalpie von Eis [kJ/kg]
Δp	Druckdifferenz [Pa]
Δt	Zeitdifferenz [s]
$\Delta \vartheta$	Temperaturdifferenz [K]
θ	Manteltemperatur [°C]
Λ	mittlere freie Weglänge [m]
λ	Wärmeleitkoeffizient [W/(m·K)]
ν	Querkontraktionszahl [-]
ρ	Dichte [kg/m ³]
x	Stoffmengenanteil [-]
ω	Winkelgeschwindigkeit [s ⁻¹]

Indices:

0	Ausgangswert
С	Kollapstemperatur
Dom	Rohr zwischen Mischer und Zyklon
Gas	gasförmiger Zustand
ges	gesamt
Gutsoberfläche	Oberfläche des Gutes
H ₂ O	Wasserdampf
Kugel	bezogen auf eine Kugel
Mantel	Doppelmantel des Mischers
max	maximal
Mischer	bezogen auf den Feststoffmischer
Reibung	Reibung der Partikel am Mantel und zwischen den einzelnen Partikeln im
	Feststoffmischer
Rohr	Rohrleitung zwischen Dom und Zyklon
р	konstanter Druck
Partikel	bezogen auf ein Partikel
РВТ	Polybutylenterephthalat-Granulat
Pellet	bezogen auf Pellets
Seite X	

S	Stoßzahl
Schüttung	bezogen auf die Schüttung
Solid	Feststoff
Temperaturerhöhung	Temperaturerhöhung des PBT während des Mischens
Umgebung	Umgebung
Wand	bezogen auf die Wand
WÜ	Wärmeübertragung

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Phasendiagramm von flüssigem Wasser und Eis, mit unterschiedlichen Eisstrukturen, in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [52]	4
Abb. 2: Änderung der Struktur von Eiskristallen mit steigender Unterkühlung von links nach rechts [52]	5
Abb. 3: Schematisches eutektisches Phasendiagramm einer Zweikomponentenlösung (Wasser und eine weitere Substanz)	6
Abb. 4: Halblogarithmisches Zustandsdiagramm von Wasser mit eingezeichneten Tripelpunkt (T)	7
Abb. 5: Zusammenhang zwischen Zellwachstum und pH-Wertabsenkung am Beispiel von Lactobacillus helveticus mit der lag-Phase, dem exponentiellen Wachstum, der stationären Phase u dem Beginn der Absterbephase (SH° steht für die Soxhlet-Henkel-Zahl und entspricht dem Säuregra LKZ steht für die Lebendkeimzahl) [7]	ind ad; 10
Abb. 6: Schematische Darstellung einer Konvektionstrocknung vom Beginn der Aufheizphase bis zu Gleichgewichtszustand des sorptiv gebundenen Wassers	m 14
Abb. 7: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten von Schüttungen einer Partikelgröße in Abhängigkeit der Kontaktzeit. Links bei Schüttungen mit einer Partikelgröße von 3,1 mm und rechts bei einer Partikelgröße von 0,5 mm [73]	s 16
Abb. 8: Schematische Darstellung des Temperatur- und Druckgradienten an einer teilweise getrockneten Kugel während der Gefriertrocknung	17
Abb. 9: Verfahrensfließbild der dynamischen Gefriertrocknungsanlage	18
Abb. 10: Keimzahlen bezogen auf Gramm Trockenmasse von <i>P. pastoris, S. cerevisiae, L. plantarum</i> sowie <i>E. coli</i> vor und nach der dynamischen bzw. statischen Gefriertrocknung. Als Prozessparamete ist die Drehfrequenz des Mischwerkzeugs sowie die Mantel- bzw. Stellflächentemperatur angegebe (*Ausreißer bzgl. Restfeuchte: 34%) [11]	er en. 19
Abb. 11: Verlauf der Wassermassenabnahme bei der statischen und dynamischen Gefriertrocknung von Milchkugeln in einem Feststoffmischer aufgetragen über die Trocknungszeit bei einer Doppelmanteltemperatur von -10°C und bei einer Drehfrequenz des Pflugschars von 0 (statische Trocknung) bzw. 50 min ⁻¹ (dynamische Trocknung). Zusätzlich angegeben sind angepasste Funktion für die sublimierte Menge an Eis für die statische und dynamische Gefriertrocknung	en 25
Abb. 12: Verlauf des Trockenstoffgehalts einer Milchkugel während der statischen und der dynamischen Gefriertrocknung mit einem Vertrauensintervall von 90% in einem Feststoffmischer	26
Abb. 13: Bestimmung der Massenstromdichte aus der modellierten Massenabnahme der Milchkugeln bei der dynamischen Gefriertrocknung in einem Feststoffmischer	27
Abb. 14: Verlauf des Durchmessers von 10 Milchkugeln bei der dynamischen Gefriertrocknung bei 2 und 50 min ⁻¹ des Pflugscharmischers	25 28
Abb. 15: Berechnete Massenstromdichte für die dynamische und statische Gefriertrocknung der Milchplatten (22 cm x 3,7 cm) im FKM-Gefriertrockner bei einer Kondensatortemperatur von -30°C und einer Stellflächentemperatur von 40°C. Bei der dynamischen Gefriertrocknung wird die Trockenschicht alle 15 min abgerieben	29

Abb. 16: Fließbild der dynamischen Gefriertrocknungsanlage mit zusätzlichen Anlagenteilen für die Bestimmung der Anlagenkennlinie 34	ł
Abb. 17: Anlagenkennlinie der dynamischen Gefriertrocknungsanlage, gravimetrisch ermittelt mit Wasserdampf	,
Abb. 18: Berechnete effektive Wärmeübergangskoeffizienten von Gefriertrocknungsversuchen bei einer Manteltemperatur von 0°C einer Laktoselösung (5% Feststoffanteil) bei verschiedenen Beladungen und Drehfrequenzen 38	3
Abb. 19: Trockenstoffanteil nach der dynamischen Gefriertrocknung (21 h) von Magermilchpellets im Mischer und der Trockenstoffverlust bei verschiedenen Manteltemperaturen und Drehfrequenzen 39)
Abb. 20: Massenstromdichten vom Wasserdampf während Trocknungen mit unterschiedlichen Beladungen und Manteltemperaturen (links). Der Trocknungsverlauf des Versuches mit einer Manteltemperatur von 0°C und hoher Anfangsbeladung wurde nach links verschoben (schwarze Linien), als sie denselben Wassergehalt aufweist wie der Trocknungsversuch mit geringerer Beladung und sonst identischen Trocknungsbedingungen (rechts) 40)
Abb. 21: Partikelgrößenverteilung des getrockneten Milchpulvers nach der dynamischen Gefriertrocknung bei verschiedenen Trocknungsparameter aus dem Mischer (gefüllt Symbole) und dem Zyklon (hohle Symbole) und deren Feuchtigkeit nach der Trocknung 41	L
Abb. 22: Ermittelte Drehmomente und Energieeinträge aus der zeitlichen Temperaturerhöhung von 17 auf 21°C vom Kunststoffgranulat bei unterschiedlichen Froudezahlen und unterschiedlichen Beladungen des Mischers)
Abb. 23: Gefriertrocknungsversuche von 1500 g Milchpellets im Mischer (Beladung 60%) bei verschiedenen Manteltemperaturen und Drehfrequenzen des Mischorgans. Aus den Achsenabschnitten der einzelnen linearen Regressionen kann der Leistungseintrag nach Gl. 17 bestimmt werden 43	8
Abb. 24: R&I-Fließbild der dynamischen Gefriertrocknungsanlage mit den verschiedenen Messpunkten	,
Abb. 25: Effektive Wärmeübergangskoeffizienten der dynamischen Gefriertrocknungsanlage bei einer Manteltemperatur von 0°C am Beispiel von Milchpellets mit einem mittleren Durchmesser von etwa 4,5 mm aufgetragen über die Beladung des Feststoffmischers von 500 bis 2000 g (entspricht 20 bis 80%) mit verschiedenen Drehfrequenzen des Mischorgans 49)
Abb. 26: Modellierte und berechnete Trocknungsverläufe aus Messwerten der dynamischen Gefriertrocknung mit unterschiedlichen Beladungen von Milchpellets bei einer Manteltemperatur von 0°C, einer Kondensatortemperatur von -30°C und einer Drehfrequenz von 100 min ⁻¹ 50)
Abb. 27: Berechnete und experimentell ermittelte Trocknungszeit von dynamisch gefriergetrockneten Milchpellets bei verschiedenen Trocknungsbedingungen (die Farbe repräsentiert die entsprechende Manteltemperatur während der Trocknung (hellgrau = 30°C; dunkelgrau = 60°C; schwarz = 90°C), die Füllung entspricht der Froudezahl während der Trocknung (horizontale Streifen = 0,07; vertikale Streifen = 0,60; quergestreift von oben links nach unten rechts = 2,39; quergestreift von unten links nach oben rechts = 4,25) und die Form entspricht der Beladung während der Trocknung (Kreis = 20% (500 g); Dreieck = 40% (1000 g); Quadrat = 60% (1500 g))	

Abb. 28: Berechnete und experimentell ermittelte Trocknungszeit von dynamisch gefriergetrockneten Milchkugeln bei verschiedenen Trocknungsbedingungen (die Farbe repräsentiert die entsprechende Manteltemperatur während der Trocknung (hellgrau = 30°C; dunkelgrau = 60°C; schwarz = 90°C), die Füllung entspricht der Froudezahl während der Trocknung (horizontale Streifen = 0,07; vertikale Streifen = 0,60; quergestreift von oben links nach unten rechts = 2,39; quergestreift von unten links nach oben rechts = 4,25) und die Form entspricht der Beladung während der Trocknung (Kreis = 20% (500 g); Dreieck = 40% (1000 g); Quadrat = 60% (1500 g)) 54

Abb. 29: Berechnete und experimentell ermittelte Trocknungszeiten von Milch- und Starterkulturpellets bei unterschiedlichen Trocknungsbedingungen

55

Abb. 30: Trocknungszeiten von statisch und dynamisch getrockneten Milchkugeln bei verschiedenenTrocknungsbedingungen56

Abb. 31: R & I flow diagram of the dynamic freeze-drying plant with the various measuring points 62

Abb. 32: Germ count (Pediococcus pentosaceus), determined by flow cytometry, relative to the dry matter mass, the differently frozen samples, the industrially static freeze-dried sample with a protective medium and the dynamic freeze-dried samples without protective medium. In dynamic freeze-dried samples, the freezing rate (rapid at -196°C, slow at -22°C), the loading of the solid mixer, the rotation frequency of the mixing and the sampling point are listed in the legend 64

Abb. 33: pH profiles of the frozen cells (Pediococcus pentosaceus), the static freeze-dried sample (with and without the protective medium) and the dynamic freeze-dried samples. In dynamic freeze-dried samples (without protective medium), the freezing rate (rapid at -196°C, slow at -22°C), the loading of the solid mixer, the rotation frequency of the mixing and the sampling point are listed in the legend 65

Abb. 34: Germ count (with drop plate method) of the model germ (Pediococcus pentosaceus) after the respective treatment of the previously dried material in a static freeze-dryer (shelf temperature 20°C and condenser temperature -30°C) in a solid mixer at different rotation frequencies and stress times. The reference conforms to the static freeze-dried cells 67

Abb. 35: Measurement times up to a lowering of the pH to 5.3 of differently claimed samples (Pediococcus pentosaceus) in the dynamic freeze-drying plant and the reference sample which was dried in static freeze-dryer at a shelf temperature of 20°C and a condenser temperature of -30°C 68

Abb. 36: Germ count of active cells (Pediococcus pentosaceus) after the respective treatment of the previously dried material in a static freeze-dryer (shelf temperature 20°C and condenser temperature -30°C) in a solid mixer at different temperatures and rotation frequencies for 1 h each. The reference value is the total count of the reference sample ($6.02 \cdot 1011$) obtained from the static freeze-dryer because the total count has decreased for each dynamic freeze-dried sample with increased rotation frequency 69

Abb. 37: Measurement times up to a lowering of the pH to 5.3 of differently claimed samples (*Pediococcus pentosaceus*) in dynamic freeze-dryer plant at a rotation frequency of 75 min-1 at various temperatures and the reference sample in static freeze-dry with shelf temperature at 20°C and a condenser temperature at -30°C 69

Abb. 38: Unterschiedliche maximale Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Partikelgröße und dem Umgebungsdruck berechnet nach Gl. 7 mit einer Markierung bei einem Umgebungsdruck von 70 Pa. Dies entspricht dem Druckniveau der dynamischen Gefriertrocknung 72 Seite XIV Abb. 39: Trocknungsverläufe der Masterkurven von Milchkugeln der dynamischen Gefriertrocknungmit unterschiedlichen Drehfrequenzen bei einer Manteltemperatur von 30°C. Zusätzlich sind dieTrocknungsdauern von noch 1000 und 500 g sowie 500 g Restbeladung von ursprünglich 1500 bzw.1000 g Anfangsbeladung dargestellt75

1. Einleitung und Problemstellung

Die Vakuumgefriertrocknung, auch Sublimationstrocknung oder Lyophilisation genannt, ist ein schonendes Trocknungsverfahren, das sich in vielen Bereichen der Lebensmittel- und Pharmaindustrie etabliert hat. Die Sublimation ist definiert als Übergang der festen in die gasförmige Phase. Somit ist der erste Schritt, beim Prozess der Gefriertrocknung, das Einfrieren des flüssigen Trocknungsgutes. In den meisten Fällen handelt es sich bei der Flüssigkeit um Wasser, welche durch die Gefriertrocknung entfernt werden soll. Beim nächsten Prozessschritt müssen die Bedingungen geschaffen werden, dass eine Sublimation stattfinden kann. Wenn Wasser entfernt werden soll, muss dies auf < 0°C abgekühlt werden und dazu das System auf einen Druck von < 6 mbar reduziert werden. Weil der Umgebungsdruck sehr gering ist, liegt eine starke Volumenausdehnung des gebildeten Wasserdampfs vor. Das gebildete Wasserdampfvolumen ist mindestens 100-mal größer als bei Umgebungsdruck, wenn die gleiche Masse an Wasser in den gasförmigen Zustand überführt wird. Aus diesem Grund müssen die Gefriertrocknungsanlagen so geschaffen sein, dass möglichst geringe Strömungswiderstände vorliegen. Sobald das ausgefrorene Wasser entfernt ist, findet der letzte Prozessschritt statt. Dieser Schritt wird genutzt, um stärker gebundenes Wasser zu entfernen. Somit wird der Wassergehalt vom Endprodukt weiter reduziert und das Produkt erreicht eine bessere Lagerstabilität. Nach der Trocknung hat das Endprodukt eine weiterhin hohe Produktqualität, weil während der Trocknung nur wenige chemische Reaktionen stattfinden. Bei anderen Trocknungstechnologien, wie z.B. der Sprüh- oder Wirbelschichttrocknung, wird das Trocknungsgut mit einem erwärmten Fluid (meist Luft) umströmt. Das Fluid kann dabei Temperaturen von 150°C aufweisen. Auch wenn ein großer Teil der zugeführten Energie für den Phasenwechsel des Wassers verwendet wird, kommt es zu einer Erwärmung des Trocknungsgutes. Diese Erwärmung kann bereits bei sensiblen Gütern eine chemische oder physikalische Veränderung hervorrufen. Zusätzlich kann der Sauerstoff der erwärmten Luft leichter Reaktionen mit dem Gut eingehen und somit die Qualität mindern. Beide qualitätsmindernde Einflüsse werden durch den Einsatz der Vakuumtrocknung reduziert, weil mit geringeren Temperaturen und Drücken gearbeitet wird. Daraus folgt zugleich, dass auch die Trocknungsgeschwindigkeit abnimmt. Bei der Vakuumgefriertrocknung wird mit noch geringeren Temperaturen und Drücken gearbeitet, damit das gefrorene Trocknungsgut nicht während der Trocknung schmilzt und die ursprüngliche Form beibehalten wird. Die Folge ist eine weitere Reduzierung der Trocknungsgeschwindigkeit im Vergleich der oben erwähnten Trocknungsmethoden. Aus diesem Grund wird die Gefriertrocknung hauptsächlich als Trocknungsmethode von sensiblen Produkten verwendet. Einen Teil davon sind zelluläre Güter, welche besondere Ansprüche bei der Trocknung haben. Beispiele für zelluläre Produkte sind Früchte oder Mikroorganismen. Zuletzt genannte werden als Starterkulturen in der Biotechnologie, Agra oder der Lebensmittelindustrie verwendet. 2016 wurde in der Milchindustrie etwa 3.000 Mio. Tonnen fermentiere Milchprodukte erzeugt. Jedem fermentieren Milchprodukt werden Starterkulturen zugesetzt, um den Herstellungsprozess kontrollierbarer zu gestalten [81]. Über eine Abschätzung von gefriergetrockneten Starterkulturen konnte keine Aussage gefunden werden. Der Prozess der Gefriertrocknung findet auch bei der Herstellung von Instantkaffee statt. So wird für das Jahr 2018 mit einem Umsatz von 1.140 Mio. € in Deutschland gerechnet [82]. Nachteile der Gefriertrocknung sind unter anderem die hohen Energiekosten, weil das Gut erst eingefroren werden muss und während der Trocknung dem Gut Energie, Sublimationsenthalpie, zugeführt werden muss, damit das Eis in den gasförmigen Zustand überführt wird. Auch sind die Trocknungszeiten im Vergleich zu anderen Trocknungsmethoden länger, was sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit der Gefriertrocknung auswirkt. Die höheren Trocknungszeiten liegen zum einen daran, dass im Vergleich zu anderen Trocknungsmethoden auf einem geringen Temperaturniveau gearbeitet wird. Dies hat gleichzeitig zur Folge, dass geringe Dampfdrücke gebildet werden. Zum anderen beruhen die längeren Trocknungszeiten darauf, dass sich während der Trocknung eine Trockenschicht um den sich nach innen zurückziehenden Eiskern bildet. Diese Trockenschicht ist eine hoch poröse Matrix, welche einen zusätzlichen Wärmetransportwiderstand darstellt, weil die Wärmeleitfähigkeit der Trockenschicht geringer ist, als die ursprüngliche mit Wasser versetzte Matrix. Für den sich während der Trocknung bildenden Wasserdampf stellt diese Trockenschicht ebenfalls einen Widerstand dar, weil der Dampf bei den gegebenen Trocknungsbedingungen mittels Knudsen-Diffusion durch diese Matrix diffundieren muss, damit die Trocknung aufrechtgehalten wird. Abhängig vom zu trocknenden Gut kann eine Reihenschaltung des zusätzlichen Wärme- und Stofftransportwiderstandes auftreten.

Die Trocknungsgeschwindigkeit der Gefriertrocknung kann demzufolge gesteigert werden, wenn die sich während der Trocknung bildende Trockenschicht entfernt wird. Aus dieser Idee ist die dynamische Gefriertrocknung entstanden. Im Vergleich zur konventionellen (statischen) Gefriertrocknung, findet die Gefriertrocknung in einem hermetisch abgedichteten Feststoffmischer statt, in welchem das Trocknungsgut permanent in Bewegung gehalten wird. Einige Vorversuche zeigen, dass die Trockenschicht während der Gefriertrocknung entfernt wird und die Trocknungsgeschwindigkeit gesteigert werden kann. Durch diese neuartige Trocknungsmethode werden einige Fragen aufgeworfen, wie z.B.:

- wie weit kann die Trocknungsgeschwindigkeit durch das Entfernen der Trockenschicht gesteigert werden und findet eine Gefriertrocknung im ersten Trocknungsabschnitt statt, weil direkt an der Eisoberfläche getrocknet wird? Beim ersten Trocknungsabschnitt liegt die höchste Trocknungsgeschwindigkeit während einer Trocknung vor und konnte bisher nicht bei einer Gefriertrocknung beschrieben werden.
- hat die Partikelgrößenänderung während der dynamischen Gefriertrocknung einen Einfluss auf die Trocknungsgeschwindigkeit?

- welchen Anteil der zuzuführenden Energie für die Trocknung wird vom Mischorgan während der Trocknung durch Umwandeln von kinetischer in Wärmeenergie eingetragen?
- ist eine Modellierung der Trocknungszeit für die dynamische Gefriertrocknung möglich?
 Wenn ja, ist die folgende Frage besser zu beantworten:
 ist die Reduzierung der Trocknungszeit durch das aktive Abreiben der Trockenschicht noch signifikant, wenn Schüttungen aus kleinen Einzelpartikeln getrocknet werden?
- kann mit der dynamischen Gefriertrocknung auch Mikroorganismen getrocknet werden oder hat der mechanische Energieeintrag einen negativen Einfluss auf die Keimzahl und Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen?

Innerhalb dieser Arbeit sollen unter anderem die oben aufgeführten Fragen beantwortet werden.

2. Stand des Wissens

2.1 Grundlagen der Gefriertrocknung

Die Vakuumgefriertrocknung setzt sich aus drei Prozessschritten, dem Einfrieren, der Haupttrocknung und der Nachtrocknung, zusammen.

2.1.1 Einfrieren

Durch das Einfrieren des Lösungsmittels, in den meisten Fällen Wasser, bleibt die Struktur des Trocknungsgutes während und nach der Trocknung erhalten [26].

Eismoleküle können in verschiedenen Strukturen vorliegen. Bei höheren Drücken ist die Eiskristallstruktur druckabhängig [25]. Wird Wasser unter Umgebungsdruck eingefroren, bildet sich eine hexagonale Kristallstruktur [37, 52] (roter Punkt in Abb. 1).



Abb. 1: Phasendiagramm von flüssigem Wasser und Eis, mit unterschiedlichen Eisstrukturen, in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [52]

Das Wachsen und die Struktur der Eiskristalle während des Einfriervorgangs sind abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit und der Unterkühlung (Temperaturen der Flüssigkeit unter dem Gefrierpunkt) [37], weil die Kristallisationskerne schneller an deren Ecken wachsen als an den Innenstellen. Aus diesem Grund bilden sie die charakteristische Erscheinungsform, welche während des Einfrierprozesses weiter verzweigen [52] (siehe Abb. 2).



Abb. 2: Änderung der Struktur von Eiskristallen mit steigender Unterkühlung von links nach rechts [52]

Für das Wachstum von Kristallen muss erst der Kristallisationskern vorliegen. Diese Kerne können homogene oder heterogen sein. Homogene Kristallisationskerne bestehen nur aus Wassermolekülen und können sich bei starker Unterkühlung spontan bilden und starten den Auskristallisationsprozess. Diese Art der Kristallisationskerne tritt nur bei reinem Wasser auf, was in der Praxis selten der Fall ist [50, 62]. Das Auskristallisieren von Wasser ist häufiger auf heterogene Kristallisationskerne zurückzuführen, welche durch eine Verunreinigung gebildet werden [50, 62]. Hat der heterogene Kristallisationskern wie die Eiskristalle, findet ein schnelles Ausfrieren statt und die Lösung kann nicht stark unterkühlt werden [52].

Wie weit eine Lösung unterkühlt werden kann ist abhängig von der Menge und der Art der gelösten Teilchen [39]. Ist eine Lösung stark unterkühlt und es erfolgt ein spontanes Auskristallisieren, sind die Einfriergeschwindigkeiten sehr hoch, sodass eine ungeordnete Anordnung der Moleküle entsteht [54]. Je größer die Unterkühlung des flüssigen Wassers ist, desto kleiner werden die Kristalle. Häufig wird diese Einfriermethode der Unterkühlung beim Trocknen von biologischem Material genutzt, da dies zu einer geringen Beschädigung der Zellen führt. Die Einfriergeschwindigkeit hat auch einen signifikanten Einfluss auf die Haupttrocknungsphase während der Gefriertrocknung. Wenn kleine Eiskristalle während des Einfrierens entstehen, dann liegen während der Trocknung Kapillaren mit geringen Durchmesser vor, welche einen größeren Widerstand für den diffundierenden Wasserdampf darstellen als Kapillaren mit einem größeren Durchmesser, erzeugt durch eine geringere Unterkühlung [55].

Werden Lösungen eingefroren, die gut kristallisierende Substanzen enthält, wie z.B. Salze, findet ein eutektisches Einfrierverhalten statt [19, 37, 62, 63]. Dabei kristallisiert zuerst das Wasser aus und die Lösung wird aufkonzentriert, wodurch sich der Gefrierpunkt weiter nach unter verschiebt [72] und es findet eine Gefrierkonzentrierung statt [54, 55]. Diese Aufkonzentrierung erfolgt bis zum eutektischen Punkt der Lösung. Bei weiterem Abkühlen fallen Eis und die gelösten Stoffe in konstantem Verhältnis aus [1, 50] (siehe Abb. 3).



Abb. 3: Schematisches eutektisches Phasendiagramm einer Zweikomponentenlösung (Wasser und eine weitere Substanz)

Durch das Ausfrieren von Wasser kommt es zu einer Aufkonzentrierung der Lösung, was eine Verschiebung des pH-Wertes oder des osmotischen Druckes mit sich führen kann. Diese physikalische Änderung kann zu Veränderung und negativer Beeinflussung von biologischem Material führen, wenn sich dieses in der Lösung befindet [6, 31].

Sind in der Lösung Substanzen wie Zucker oder andere Polyhydroxyverbindungen enthalten, führen diese beim Abkühlen bis zur Glasübergangstemperatur Tg⁴, zu einer amorphen Glasstruktur [30, 40]. Durch die Aufkonzentrierung beim Einfrieren wird eine übersättigte Lösung gebildet [29]. Die übersättigte Lösung besitzt eine hohe Viskosität und die Wassermoleküle können nur langsam durch dieses Medium diffundieren [74]. Es kommt beim weiteren Abkühlen zu einem Erstarren der Lösung (Glaszustand) und nicht zu einem Auskristallisieren, obwohl dieses der stabilere Zustand wäre. Häufig werden in der Praxis diese Substanzen der zu trocknenden Lösung zugegeben, wenn Proteine, Enzyme, Mikroorganismen oder andere biologische Materialien getrocknet werden soll, weil diese in den amorphen Strukturen stabiler vorliegen [30, 31, 74]. Da es sich durch das Abkühlen um eine erstarrte Flüssigkeit (Viskosität liegt bei etwa 10¹⁴ Pa·s) handelt, kann diese wieder in einen fließfähigen Zustand überführt werden, wenn die Temperatur erhöht wird. Diese Temperatur Kollapstemperatur T_c und liegt meistens wenige Kelvin entspricht der über der Glasübergangstemperatur. Wird während der Trocknung die Kollapstemperatur überschritten, fängt die Gerüststruktur an zu fließen und verschließt die bereits gebildeten Poren, wodurch der Wasserdampf nicht weiter aus dem Inneren des Trocknungsgutes entweichen kann. Die Veränderung der Gerüststruktur durch zu starkes Erwärmen wird als Kollaps bezeichnet und darf während der Seite 6

Trocknung nicht auftreten [38, 39, 50, 55]. Die Morphologie des getrockneten porösen Materials wird somit vom Einfrierprozess (Einfriergeschwindigkeit/Unterkühlung) beeinflusst [19, 20].

2.1.2 Haupttrocknung

Aus dem Zustandsdiagramm des Wassers (siehe Abb. 4) ist erkennbar, dass die verschiedenen Prozessschritte ineinander überführt werden können durch Änderung der Temperatur und/oder des Drucks. Bei der Sublimationsgefriertrocknung wird das gefrorene Eis direkt in den gasförmigen Zustand überführt, was nur möglich ist, wenn der Druck unterhalb des Tripelpunktes (alle drei Phasen liegen gleichzeitig vor; bei Wasser 0,01°C und 611 Pa) abgesenkt wird [52]. Wegen des geringen Druckes während der Gefriertrocknung ist das Produkt gegenüber Oxidationsvorgängen geschützt.



Abb. 4: Halblogarithmisches Zustandsdiagramm von Wasser mit eingezeichneten Tripelpunkt (T)

Ein weiterer Vorteil durch das Absenken des Drucks ist neben dem Oxidationsschutz auch die Reduzierung des Wasserdampfpartialdrucks der Umgebung, da dieser eine Funktion vom Gesamtdruck ist, gemäß dem Dalton-Gesetz (siehe Gl. 1).

$$p_{H_2O,Umgebung} = y_{H_2O} \cdot p_{ges}$$
Gl. 1

Die treibende Kraft bei der Trocknung ist die Partialdruckdifferenz zwischen dem Gut und der Umgebung. Durch die Reduzierung des Umgebungsdruckes wird der Massenstrom des Lösungsmittels nach Gl.2 erhöht. Somit ist die treibende Kraft bei der Vakuumgefriertrocknung höher als bei der atmosphärischen Gefriertrocknung, bei welcher mit kalter (ca. – 10°C) und trockner Luft getrocknet wird.

$$\Delta p_0 = p_{H_2O,Gutsoberfläche} - p_{H_2O,Umgebung} \sim \dot{m}$$
Gl. 2

Damit die Partialdruckdifferenz aufrecht gehalten werden kann und damit auch der Trocknungsprozess, muss der gebildete Wasserdampf permanent entfernt werden [1]. Dies geschieht Seite 7 an einem Kondensator, welcher sich meistens zwischen Trockenkammer und Vakuumpumpe befindet und die niedrigste Temperatur aufweist und somit der Wasserdampf an den kalten Oberflächen resublimiert [65, 79].

Neben dem Absenken des Druckes kann die Gefriertrocknung beschleunigt werden, indem die Temperatur des Gutes während der Trocknung erhöht wird [33], weil dann auch der Dampfdruck erhöht wird. Die Temperatur darf jedoch nicht soweit erhöht werden, dass entweder das Eis bei kristalliner Struktur schmilzt oder die Trockenschicht bei amorpher Struktur zu kollabieren beginnt.

Der Phasenwechsel von Eis zu Wasserdampf kann auch nur dann erfolgen, wenn dem Eis Energie zugeführt wird, welche die Sublimationsenthalpie (Δh^{s-v}) abdeckt. Das Zuführen der Energie erfolgt zum größten Teil durch die Wärmeleitung über die Stellflächen, welche in der Regel Temperaturen bis 60°C aufweisen [22], wobei unerwünschte Reaktionen, z.B. Maillard-Reaktion oder Hydrolysen, kaum auftreten. Die Wärmekonvektion und die Wärmestrahlung spielen eine untergeordnete Rolle und werden bei der Vakuumgefriertrocknung meistens vernachlässigt [50].

Während der Gefriertrocknung bildet sich Wasserdampf aus der festen Matrix und die Eisfront wandert in das Innere der Matrix. Übrig bleibt ein poröses Gerüst des Feststoffs um den Eiskern. Diese poröse Feststoffschicht bildet einen Wärmetransportwiderstand, weil das gut wärmeleitende Eis entfernt ist. Der Wasserdampf, welcher sich durch die Energiezufuhr gebildet hat, muss durch das poröse Material Richtung Kondensator diffundieren und stellt einen Widerstand für den Stofftransport dar. Der Stofftransportwiderstand ist abhängig von der Einfriergeschwindigkeit [23]. Die Haupttrocknung ist dann abgeschlossen, wenn das ausgefrorene Eis aus dem Produkt entfernt ist.

2.1.3 Nachtrocknung

Bei der Nachtrocknung wird das sorptiv gebundene Kapillar- und Kristallwasser und das in amorphen Gebieten eingeschlossenes Wasser entfernt. Dies geschieht meistens bei weiter reduziertem Druck und erhöhter Temperatur, weil das nicht ausgefrorene Wasser stärkere Wechselwirkungen mit dem Trockenstoff eingeht [31]. Wegen der starken Wechselwirkungen oder der langen Diffusionszeiten aus den amorphen Bereichen nimmt die Nachtrocknung zum Teil längeren Prozesszeit als die Haupttrocknung ein [34, 50]. Ein Teil der Nachtrocknung erfolgt schon während der Haupttrocknung in den Gebieten, aus welchen das Eis bereits sublimiert ist. Je weiter sich die Trocknungsfront in das Innere zurückzieht, desto wärmer wird die Trockenschicht, weil in den Gebieten der abgeschlossenen Haupttrocknung die kühlende Sublimation fehlt [31, 55, 79]. Die Nachtrocknung ist beendet, wenn die zugeführte Energie nicht ausreicht, weiteres Wasser zu entfernen und ist abhängig von der Stellflächentemperatur und geringfügig vom Druck [52, 66]. Allerdings ist bei der Stellflächentemperatur darauf zu achten, dass die Kollapstemperatur nicht überschritten wird, weil auch während der Nachtrocknung die Trockenschicht kollabieren kann [13].

Seite 8

Aufgrund der Bedingungen während der Gefriertrocknung (geringer Sauerstoffgehalt, geringe Produkttemperaturen), finden nur wenige und langsame unerwünschte Reaktion statt. Aus diesem Grund wird die Gefriertrocknung dann als Trocknungsmethode ausgewählt, wenn sensible und hochwertige Substanzen getrocknet werden müssen, wie z.B. Proteine, Arzneistoffe oder Mikroorganismen.

2.2 Starterkulturen

Zur Herstellung fermentierter Produkte war es bis zum Ende des 19. Jahrhunderts üblich, ein Teil einer zuvor erzeugten Charge zu bewahren, um die nächste Charge damit zu beimpfen [43]. Vorteile von Lebensmitteln durch vorherige Zugabe von Starterkulturen ist eine höhere Produktsicherheit, z.B. Unterdrückung von Fehlaromabildung oder pathogener Mikroorganismen [32]. In dem Endprodukt können bis zu 10⁶ Keime/g Produkt vorhanden sein, was das Wachstum fremder Keime unterdrückt und eine mikrobiologische Stabilität mit sich bringt [43]. Seit etwa 1960 ist der Vertrieb von Starterkulturen in Deutschland in Form von gefriergetrocknetem Pulver oder Gefrierkonzentraten üblich [43]. Einige Starterkulturen senken den pH-Wert während der Fermentation des Produktes durch die Bildung von Milchsäure, was die Hauptaufgabe bei der Anwendung dieser Starterkulturen darstellt. Als häufigste Vertreter der Milchsäurebakterien werden Mikroorganismen der Gattung *Lactobacillus* oder *Pediococcus* verwendet, welche beide der Familie *Lactobacillaceae* angehören.

Werden Mikroorganismen in ein neues Medium gegeben, findet immer erst eine Anlaufphase, auch als Latenzphase oder lag-Phase bezeichnet, statt. In dieser Phase überprüfen die Mikroorganismen das Nährmedium auf verfügbare Substanzen. Sind die benötigten Stoffe im Nährmedium vorhanden, beginnt die Zelle mit der Bildung entsprechender Enzyme. Nach der Bildung der Enzyme beginnt der Stoffwechsel, welche die Grundlage für das Zellwachstum ist [41] (siehe Abb. 5). Beginnen die Zellen mit der Zellteilung, startet die exponentielle Phase. Dabei erreicht die Zellteilung den maximalen Wert. Durch den hohen Stoffwechsel werden auch Stoffwechselprodukte in erhöhter Menge aus der Zelle ausgeschleust. Bei Milchsäurebakterien hat dies zur Folge, dass es in dieser Wachstumsphase zu einem schnellen Abfallen des pH-Wertes kommt [41] (siehe Abb. 5). Sind viele Nährstoffe verbraucht worden und eine kritische Anzahl an Zellen erreicht, sterben einige der Zellen ab. Gleichzeitig findet aber noch weitere Zellenteilung statt, sodass sich ein Gleichgewicht einstellt (stationäre Phase) [41]. Nachdem praktisch sämtliche Nährstoffe verbraucht sind, sterben mehr Zellen wegen des Mangels ab und die Gesamtkeimzahl fällt über die Zeit (Absterbephase). Ein weiterer Grund für das Zellsterben kann die erhöhte Konzentration an Stoffwechselprodukten im Nährmedium sein [41].

In der Abb. 5 ist der Verlauf der Keimzahl (LKZ) und des pH-Wertes für *Lactobacillus helveticus* über die Fermentationszeit aufgetragen. Die ursprüngliche Fermentationslösung besitzt einen pH-Wert von etwa 6,1 und obwohl nur eine geringe Zugabe von sauren Molekülen in diesem pH-Wertbereich

für eine Änderung des pH-Wertes nötig ist, zeigt der pH-Wert für die ersten zwei Stunden einen konstanten Verlauf auf. Erst mit dem Beginn der exponentiellen Wachstumsphase sinkt der pH-Wert. Eine weitere Korrelation zwischen Bakterienwachstum und pH-Wertänderung kann nach 18 h festgestellt werden. Die Keime befinden sich in der stationären Phase und auch der pH-Wert zeigt praktisch keine Änderung mehr auf.



Abb. 5: Zusammenhang zwischen Zellwachstum und pH-Wertabsenkung am Beispiel von Lactobacillus helveticus mit der lag-Phase, dem exponentiellen Wachstum, der stationären Phase und dem Beginn der Absterbephase (SH° steht für die Soxhlet-Henkel-Zahl und entspricht dem Säuregrad; LKZ steht für die Lebendkeimzahl) [7]

Einen großen Anteil von fermentierten Milch- und Fleischerzeugnissen, erzeugt mit der Hilfe der Starterkulturen der Gattung Pediococcus, nimmt die Art *Pediococcus pentosaceus* ein. Auch hier ist eine schnelle pH-Wertabsenkung zur Stabilisierung dieser Lebensmittel wichtig. *Pediococcus pentosaceus* sind unbewegliche, homofermentative, grampositive und fakultativ anaerobe Kokken und werden für die Herstellung von verschiedenen Fleischwaren, zur Käseherstellung und fermentiertes Gemüse verwendet. Damit die Lagerung und Haltbarkeit der Starterkulturen verbessert wird, werden die Bakterien häufig gefriergetrocknet. Dazu wird den Bakterien vor dem Einfrieren in der Regel weitere Substanzen (Gefrierschutzmedium) zugesetzt, damit unter anderem die Bakterien beim Einfrieren nicht beschädigt werden oder nach der Trocknung vor Oxidation geschützt sind. Substanzen für die Veränderung des Einfrierveraltens können Saccharose, Maltodextrin, Maltose, Trehalose, Inulin oder andere Zuckermoleküle sein. Eine wichtige Eigenschaft der zugegebenen Substanz ist, dass beim Einfrieren keine ausgeprägte Kristallisation stattfindet (siehe Kap. 2.1.1 **Einfrieren**). Eine weitere Eigenschaft der Substanzen ist es, dass diese gegen gebundene Wassermoleküle an der Zellmembran ausgetauscht werden können, damit diese nicht während der Gefriertrocknung kollabieren, wenn ein kritischer Wassergehalt unterschritten wird [78].

Wenn Mikroorganismen nicht optimalen Bedingungen ausgesetzt sind, z.B. eine spontane Änderung der Temperatur oder des pH-Wertes [3], können diese auf den verursachten Stress reagieren. In vielen Fällen werden kleine Proteine gebildet, welche sie vor dem Stress schützen sollen [3, 24]. In manchen Fällen können die Mikroorganismen auch Substrate in die Zelle aufnehmen, um den Stress zu bewältigen. Gleichzeitig führt der Stress zu einem veränderten Verhalten der Transkription [3]. Dies kann zu einem früheren Beginn der stationären Phase führen und wenn die Zellen dem Stress für längere Zeit ausgesetzt sind, kann es zu einem früheren und rascheren Absterben führen.

2.3 Bauarten von Gefriertrocknern

Die ersten wissenschaftlichen Gefriertrocknungen erfolgten an histologischen Präparaten um 1890 von R. Altmann [2]. Dafür legte er seine eingefrorene Probe in einen Exsikkator über Schwefelsäure und lagerte sie dort für einige Tage. Die Schwefelsäure sorgt für den Wasserentzug.

Von Beginn bis Mitte des 20. Jahrhunderts kam es zu erheblichen Verbesserungen der Gefriertrocknungsanlagen. So wurde die Trockenkammer z.B. zu einem Raum mit temperierbaren Platten verändert. Auf diese Platten können sowohl Ampullen/Vials, als auch gefrorene Feststoffe in Form von Pellets oder Platten, gestellt werden. Die Stellflächen können meistens von -80°C bis +80°C temperiert werden [28], um das Gut einzufrieren oder um Energie an die Sublimationsfront zu transportieren. Die Konstruktionen der Gefriertrockner haben sich in den letzten 20 Jahren immer weiter den Bedürfnissen angepasst, damit die Güter möglichst schonend und schnell getrocknet werden können. Für größere Durchsätze wurden z.B. kontinuierliche Anlagen mit Vibrationstransport entwickelt. Oetjen [52] konnte zeigen, dass durch die ständige Umwälzung des Trocknungsgutes aufgrund des besser werdenden Wärmeübergangskoeffizienten eine bis zu zehnmal höhere Trocknungsgeschwindigkeit erzielt werden kann. Die höhere Trocknungsgeschwindigkeit kann allerdings nicht nur auf die Umwälzung des Gutes zurückgeführt werden. Oetjen beschreibt auch, dass bei den Vibrationsgefriertrocknern 20% der Partikel eine Größe von bis zu 0,5 mm aufweisen können, welche aufgrund des hohen Dampfstromes ausgetragen werden. Durch den Abrieb werden die Widerstände für den Wärme- und Stofftransport reduziert und stellen somit ebenfalls einen Beitrag zur Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit dar.

Eine weitere Art zur Erhöhung der Produktivität ist die Verwendung von kontinuierlichen Gefriertrocknern. Eine Voraussetzung für den kontinuierlichen Betrieb ist das Vorhandensein von mehreren Kondensatoren, die abwechselnd mit der Trockenkammer verbunden werden. So kann ein vollbeladener Kondensator abgetaut werden, während ein weiterer den gebildeten Wasserdampf resublimiert. Weiter muss eine Möglichkeit bestehen, dass Trocknungsgut in der Trockenkammer zu bewegen, sodass es nach der Trocknung aus dem Gefriertrockner ausgeschleust werden kann. Dort gibt es verschiedene Systeme, welche sich etabliert haben. Eine Möglichkeit ist das Ein- und Ausschleusen über Transportwagen. Der Transportwagen ist so aufgebaut, dass die nicht temperierfähige Stellfläche zwischen temperierten Platten fährt. Diese temperierfähigen Platten sind fest mit dem Gefriertrockner verbunden und übertragen die Energie hauptsächlich über Strahlungswärme an das Gut. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von temperierfähigen Transportbändern oder Vibrationsheiztplatten. Dem Gut wird dabei hauptsächlich über Wärmeleitung die notwendige Energie zugeführt [22].

Die Entwicklung der industriellen atmosphärischen Gefriertrocknung ist auf die 60iger Jahre des letzten Jahrhunderts zurückzuführen. Die Gefriertrocknung findet bei atmosphärischem Druck statt, wenn der Partialdruck des Wassers tief genug ist. Dazu wird die Luft sehr stark abgekühlt, damit das vorhandene Wasser der Luft ausfällt. Im Anschluss wird die Luft erwärmt und zum Trocknungsgut überführt. Für einen besseren Wärmetransport wird mit Hilfe der zugeführten Luft ein Wirbelbett des Trocknungsgutes erzeugt. Die aufgefeuchtete Luft wird im Kreislauf gefahren und dem Kondensator wieder zugeführt. Der Nachteil der atmosphärischen Gefriertrocknung ist, dass das Trocknen der Luft energieaufwändiger ist, als das Resublimieren vom Wasserdampf bei einer Vakuumgefriertrocknung.

Zwei weitere industrielle Trocknungsverfahren, bei denen die Wärmeübertragung durch Bewegung des Gutes verbessert wird, kommen von der Firma Hosokawa Micron B.V. (Niederlande) und der Firma Meridion (D-79379). Bei Hosokawa findet die Gefriertrocknung in einem Behälter mit einem Band- und Schraubenmischwerkzeug statt [75]. Das Gut kann entweder in dem Behälter eingefroren werden oder in gefrorener Form zugegeben werden. Nach dem Evakuieren sublimiert das Eis und sprengt die Trockenschicht vom vereisten Körper ab, wodurch ein feines Pulver erzeugt wird. Im Gegensatz zu den Vibrationstrocknern wird hier das ausgetragene Produkt mit Hilfe eines Filters zurückgehalten [76]. Bei Meridion werden mit Hilfe einer Düse Partikel von 200 bis 800 µm gebildet und anschließend in einem Kühlturm eingefroren. Die Partikel werden dann in eine rotierende Trommel mit einem Doppelmantel und integriertem IR-Strahler überführt. Aufgrund der geringen Durchmesser der Partikel kann der Wärme- und Stofftransportwiderstand während der Gefriertrocknung vernachlässigt werden [36, 59]. Während der Trocknung kommt es laut Hersteller nicht zu einer Reduzierung der Partikelgröße [75].

2.4 Trocknungskinetiken bei Konvektionstrocknungen

Bei Konvektionstrocknungen, z.B. Wirbel- oder Sprühtrocknungen, bei denen die Energiezufuhr über ein temperiertes Fluid erzeugt wird, kann der Trocknungsverlauf in zwei oder drei Abschnitte eingeteilt werden, je nachdem, ob das Trocknungsgut nicht sorptiv bzw. sorptiv (hygroskopisch) gebundenes Wasser enthält [27].

Seite 12

Das Gut wird nach einer Anlaufphase durch erwärmte Luft auf eine vorläufige stationäre Temperatur erwärmt. Die von der Luft zugeführt Energie wird in dieser Phase nur für das Verdampfen oder Verdunsten des Wassers verwendet und wird als **erster Trocknungsabschnitt** bezeichnet. Dieser Abschnitt zeichnet sich unter anderem dadurch aus, dass das Oberflächenwasser vom Trocknungsgut entfernt wird und die Oberfläche durch nachströmendes Wasser aus den groben Kapillaren von innen nach außen feucht bleibt. Weiter zeichnet sich dieser Abschnitt dadurch aus, dass die Trocknungsgeschwindigkeit konstant und den maximalen Wert besitzt (siehe Gl. 3).

$$\dot{m}_{max} = \frac{\beta}{R_{H_2O} \cdot T} \cdot \left(p_{H_2O,Gutsoberfläche} - p_{H_2O,Umgebung} \right)$$
Gl. 3

Die maximale Trocknungsgeschwindigkeit ist lediglich von den äußeren Bedingungen abhängig. Weil in diesem Abschnitt ein stationärer Zustand vorliegt, kann die Trocknungsgeschwindigkeit nur gesteigert werden, wenn die zugeführte Energie erhöht wird, z.B. durch Erhöhen des Massenstroms oder der Temperatur von der Luft. Aus diesem Grund ist die Trocknung in diesem Abschnitt limitiert durch die Wärmezufuhr [21, 27].

Ist das Oberflächenwasser entfernt, verringert sich die Trocknungsgeschwindigkeit, weil sich der Feuchtigkeitsspiegel in das Innere des Trocknungsgutes zurückzieht und somit ein weiterer Widerstand für den Wärme- und Stofftransport durch die Vergrößerung des Porensystems überwunden werden muss. Dieser Bereich der Trocknung wird **zweiter Trocknungsabschnitt** genannt und kann mit Gl. 4 beschrieben werden.

$$\dot{m} = \frac{1}{R_{H_2O} \cdot T} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1! \cdot S}{\delta}} \cdot \left(p_{H_2O,Gutsoberfläche} - p_{H_2O,Umgebung} \right)$$
Gl. 4

Er ist unter anderem dadurch gekennzeichnet, dass er nach dem ,1. Knickpunkt' anschließt und gehorcht einer Wurzelfunktion (siehe Abb. 6).



Abb. 6: Schematische Darstellung einer Konvektionstrocknung vom Beginn der Aufheizphase bis zum Gleichgewichtszustand des sorptiv gebundenen Wassers

Lediglich die kapillaren Eigenschaften des Trocknungsgutes entscheiden, bei welcher Restfeuchtigkeit der 1. Knickpunkt liegt. Weil die zugeführte Energie konstant bleibt (bei konstanten Trocknungsbedingungen) wird dem Gut mehr Energie zugeführt, als durch das Entfernen von freiem Wasser entzogen wird, sodass das Gut vom stationären Zustand in den instationären Zustand übergeht und erwärmt wird. Der Trocknungsprozess geht in eine Stofftransportlimitierung über [21, 27].

Handelt es sich bei dem Trocknungsgut um eine Substanz, welche Wasser sorptiv gebunden hat, z.B. durch Kristallwasser oder in feinen Kapillaren (< 10⁻⁶ m), wird dieses erst im dritte Trocknungsabschnitt entfernt. Im Vergleich zum zweiten Trocknungsabschnitt fällt die Trocknungsgeschwindigkeit erneut ab. In diesem Bereich liegt die geringste Trocknungsgeschwindigkeit vor und nähert sich asymptotisch dem Wert null an (siehe Abb. 6). Die Trocknungsgeschwindigkeit fällt zwischen den beiden Abschnitten weiter, weil zunehmend stärkere Bindungen überwunden werden müssen, um das Wasser zu entfernen. Dieser Abschnitt ist beendet, wenn die zugeführt Energie nicht ausreicht, weiteres Wasser zu entfernen. Es stellt sich eine Gleichgewichtsrestfeuchte im Produkt ein, welche von den äußeren Trocknungsparametern abhängig ist. Dieser Punkt kann über eine Sorptionsisotherme beschrieben werden [21, 27].

2.5 Kontakttrocknung

Bei einer Kontakttrocknung berührt das Trocknungsgut unmittelbar die mit Dampf, Heißwasser, Öl oder elektrischem Strom indirekt beheizte Oberfläche [77]. Somit wird die benötigte Energie für die Trocknung mittels Wärmeleitung transportiert. Zusätzlich kann, abhängig vom Trockner und Trocknungsgut, weitere Energie durch Wärmekonvektion oder –strahlung zugeführt werden. Dabei bilden pulvrige und pastige Trockengüter einen guten Kontakt zur Heizoberfläche und begünstigen die Trocknung durch eine gute Wärmeübertragung.

Seite 14
Bei der Kontakttrocknung von ruhenden Schüttungen erfolgt die Energiezufuhr mittels erwärmter Platten, auf denen sich das Trocknungsgut befindet. Es wird eine maximale Trocknungsgeschwindigkeit erreicht, wenn:

- die Trocknung an der Partikeloberfläche erfolgt und somit kein Stofftransportwiderstand innerhalb des Partikels auftritt und
- die Energiezufuhr alleine vom Wärmeübergang zwischen Wand und Partikel abhängt

Der Trocknungsgeschwindigkeit kann mit der Gl. 5 berechnet werden [77].

$$\dot{m}_{max} = \frac{\alpha \cdot (\vartheta_{Wand} - \vartheta_{Partikel}) \cdot A_{Wand}}{\Delta h^{s-v}}$$
Gl. 5

Für einen besseren Wärmeübergang bei der Trocknung von Schüttungen wird diese durchmischt. Der Wärmeübergangskoeffizient ist nach Schlünder [70] dabei von der Kontaktzeit des Trockengutes mit der warmen Oberfläche abhängig (siehe Gl. 6).

$$\alpha = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{(\rho \cdot \lambda \cdot c)_{Sch\"{u}ttung}}}{\sqrt{t}}$$
Gl. 6

Die Gl. 6 findet allerdings nicht für jede beliebige Kontaktzeit Anwendung. Bei sehr geringen Kontaktzeiten, welche identisch oder unterhalb der sogenannten kritischen Kontaktzeit sind, strebt der Wärmeübergangskoeffizient, unabhängig vom Stoff, aber abhängig vom Partikeldurchmesser und Umgebungsdruck, einen Grenzwert an [70] (siehe Abb. 7) und wird mittels Gl. 7 beschrieben. Somit ist eine weitere Steigerung des Wärmeübergangskoeffizienten durch intensiveres Rühren nicht mehr möglich.

$$\alpha_{max} = \frac{2 \cdot \lambda_{Gas}}{r} \cdot \left[\left(\frac{\sigma(\Lambda)}{r} + 1 \right) \cdot ln \left(\frac{r}{\sigma(\Lambda)} + 1 \right) - 1 \right]$$
Gl. 7

Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Gaszwickel in der Nähe des Berührungspunktes die mittlere freie Weglänge größer ist, als der Abstand zwischen Wand und Partikeloberfläche und somit der Wärmestrom in diesem Bereich gegen null strebt [70]. Mit steigendem Partikeldurchmesser nimmt die Anzahl an Berührungspunkten zwischen Partikel und Wand ab, weshalb dann ein geringer Wärmestrom übertragen werden kann. Aus diesem Grund nimmt der Wärmeübergangskoeffizient mit steigendem Durchmesser ab. Mit reduziertem Umgebungsdruck wird die Wärmeleitung im Gaszwickel schlechter, weshalb der Wärmeübergangskoeffizient mit geringerem Druck abnimmt.



Abb. 7: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten von Schüttungen einer Partikelgröße in Abhängigkeit der Kontaktzeit. Links bei Schüttungen mit einer Partikelgröße von 3,1 mm und rechts bei einer Partikelgröße von 0,5 mm [73]

Aus den Ergebnissen der Abb. 7 können zwei Schlussfolgerungen gezogen werden. Zum einen nimmt mit kleiner werdender Partikelgröße auch die kritische Kontaktzeit ab. Somit ist bei sehr kleinen Partikeln bereits eine Abhängigkeit von Wärmeübergangskoeffizient und Kontaktzeit vorhanden, während bei größeren Partikeln der Wärmeübergangskoeffizient noch nicht von der Kontaktzeit abhängig ist. Das ist dadurch erkennbar, dass z.B. beim einem Druck von 1,33 · 10² Pa der waagerechte Bereich des Wärmeübergangskoeffizienten bei der 3,1 mm Schüttung bei etwa 9 s beginnt, während bei der feineren Schüttung bei identischen Druck und Kontaktzeit noch kein waagerechter Verlauf erkennbar ist. Zum anderen kann entnommen werden, dass bei geringeren Drücken die Abhängigkeit von Kontaktzeit und Wärmeübergangskoeffizient (siehe Gl. 4) zu längeren Kontaktzeiten geht. Daraus folgt, dass bei einem geringeren Umgebungsdruck, wie z.B. bei der Vakuumgefriertrocknung, eine intensivere Durchmischung der Schüttung für einen besseren Wärmeübergangskoeffizienten nicht wirtschaftlich ist [70].

2.6 Trocknungskinetiken bei Gefriertrocknungen

Die Gefriertrocknung kann auch mit den oben genannten Trocknungsabschnitten beschrieben werden. Allerdings fällt der erste Trocknungsabschnitt bei der Gefriertrocknung weg, weil sich mit dem Beginn der Trocknung die Eisfront in das Innere des Gutes zurückzieht und somit kein Oberflächenwasser mehr entfernt wird. Aus diesem Grund befindet sich die Gefriertrocknung nach einer kurzen Anlaufzeit gleich im zweiten Trocknungsabschnitt, in welchem das ausgefrorene Wasser aus dem Inneren als Dampf entfernt wird. Zeitgleich kann bereits der dritte Trocknungsabschnitt beginnen, bei dem das sorptiv gebundene Wasser entfernt wird. Allerdings wird das meiste sorptiv gebundene Wasser während der Nachtrocknung entfernt.

Während der Trocknung stellt sich ein Temperatur- und Druckprofil eines Partikels ein. An der Oberfläche des Partikels herrscht die Heizoberflächentemperatur und an der Trocknungsfront innerhalb des Partikels stellt sich die dem entsprechenden Dampfdruck zugehörige Temperatur ein (siehe Abb. 8).



Abb. 8: Schematische Darstellung des Temperatur- und Druckgradienten an einer teilweise getrockneten Kugel während der Gefriertrocknung

Die Abb. 8 zeigt schematisch die Eigenschaften eines Partikels während der Gefriertrocknung zu einem bestimmten Zeitpunkt. Durch die gegebene Stellflächen- und Kondensatortemperatur sind die höchste und niedrigste Temperatur und somit auch der Druck, an der Partikeloberfläche bzw. an der Eisfront, vorgegeben. Da während der Trocknung die Trockenschichtdicke zunimmt, werden die Gradienten über die Zeit flacher. Weil aber unter anderem die Gradienten die Trocknungsgeschwindigkeit die Trocknungsleistung beschreiben, nimmt während der Gefriertrocknung ab. Das Abflachen der Gradienten könnte nur durch die permanente Steigerung der Stellflächentemperatur ausgeglichen werden. Allerdings ist dies nicht immer möglich, da das Produkt thermisch beschädigt wird oder es zu einem Schmelzen/Kollaps kommen könnte.

Beim Gefriertrocknen einer ruhenden Schüttung muss erst die unterste Schicht teilweise getrocknet sein, damit eine ausreichende Wärmemenge der nächsten Schicht zur Verfügung steht um dort die Trocknung fortzusetzen. Der Anteil der Wärmestrahlung und der Wärmekonvektion kann dabei vernachlässigt werden. Da die Trocknungsgeschwindigkeit jeder Schicht über die Zeit abnimmt (siehe Abb. 8), werden Schüttungen bevorzugt in durchmischten Schüttungen getrocknet. Somit wird zum einen die transportierte Wärmemenge erhöht (siehe Kap. 2.5 **Kontakttrocknung**) und zum anderen können die Partikel Wärmeenergie an der Wand aufnehmen und diese nach dem Wiedereinmischen in die Schüttung an andere Partikel übertragen oder die Wärmeenergie wird mittels Wärmeleitung in das Innere des Partikels zur Eisfront transportiert, damit dort die Trocknung weiter stattfinden kann. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Gefriertrocknung aus zwei unabhängigen Gründen langsamer als andere Trocknungsmethoden ist. Der erste ist ein thermodynamischer Grund, da der Dampfdruck von Wasser nur Werte unterhalb von 611 Pa (Tripelpunktsdruck) annehmen kann und somit die maximale Partialdruckdifferenz wiedergibt. Zum anderen liegt es an den wachsenden Transportwiderständen während der Trocknung. Die sich während der Trocknung bildende Trockenschicht lässt den Temperatur- und Druckgradienten stetig geringer werden. Durch das Entfernen der Trockenschicht während der Gefriertrocknung können die Wärme- und Stofftransportwiderstände reduziert werden und somit die Trocknungsgeschwindigkeit gesteigert werden.

2.7 Dynamische Gefriertrocknung

Eine weitere Gefriertrocknungsvariante ist die eigens entwickelte dynamische Gefriertrocknung an der Hochschule Ostwestfalen-Lippe (D-32657). Dort wird das gefrorene Gut in einen temperierbaren doppelwandigen Feststoffmischer (A, siehe Abb. 9) gegeben. Durch die Bewegung des Mischwerkzeugs wird auch hier wieder der verbesserte Wärmeübergang zu der Schüttung ausgenutzt. Weiterhin wird durch die Bewegung des Mischwerkzeugs die gebildete Trockenschicht aktiv abgerieben und stellt keinen signifikanten Wärme- und Stofftransportwiderstand innerhalb der Partikel dar. Das abgerieben Pulver liegt zum Teil so fein vor, dass es mit dem Dampfstrom ausgetragen wird. Aus diesem Grund wurde ein nicht optimierter Zyklon (B, siehe Abb. 9) zwischen dem Feststoffmischer und dem Kondensator (C, siehe Abb. 9) eingebaut und scheidet das Pulver unvollständig vom Wasserdampf ab. Der Kondensator wird mit einer Solekühlung (D, siehe Abb. 9) auf -30°C temperiert und mit einer Drehschiebervakuumpumpe evakuiert (E, siehe Abb. 9). Ein Verfahrensfließbild der Anlag ist in der Abb. 9 dargestellt.



Abb. 9: Verfahrensfließbild der dynamischen Gefriertrocknungsanlage

Die dynamische Gefriertrocknung soll zur Erzeugung von getrockneten Starterkulturen verwendet werden. In ersten Vorversuchen wurden eine Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*), ein Pilz (*Pichia* Seite 18

pastoris), ein grampositives (*Lactobacillus plantarum*) und ein gramnegatives (*Escherichia coli*) Bakterium getrocknet. In der Abb. 10 sind die verschiedenen Überlebenskeimzahlen dargestellt. Es hat sich gezeigt, dass der mechanische Energieeintrag durch das Mischorgan keine wesentliche Reduzierung der Keimzahl der Hefe und beider Bakterien gegenüber der statischen Gefriertrocknung erzeugt hat [11].



Abb. 10: Keimzahlen bezogen auf Gramm Trockenmasse von *P. pastoris, S. cerevisiae, L. plantarum* sowie *E. coli* vor und nach der dynamischen bzw. statischen Gefriertrocknung. Als Prozessparameter ist die Drehfrequenz des Mischwerkzeugs sowie die Mantel- bzw. Stellflächentemperatur angegeben. (*Ausreißer bzgl. Restfeuchte: 34%) [11]

Neben der hohen Keimzahl der getrockneten Starterkulturen ist auch eine hohe Stoffwechselaktivität der Starterkulturen wichtig, damit diese nach Zugabe die gewünschte Änderung des Ausgangproduktes hervorrufen. In dieser Arbeit wird die Aktivität der getrockneten Starterkulturen zum einen über die Dauer der lag-Phase nach Zugabe in einer definierten Modelllösung untersucht und zum anderen über die Dauer bis zum Absenken des pH-Wertes auf einen speziellen Wert (siehe Kap. 6 Influence of dynamic freeze-drying on the activity and survival rate of starter cultures (4. Veröffentlichung)).

3. Untersuchung zur Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit der Gefriertrocknung (1. Veröffentlichung)

eingereicht am 23.04.2014

akzeptiert am 25.03.2015

Zitat: Pliske, R.; Müller, U.; Kohlus, R.: "Untersuchungen zur Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit der Gefriertrocknung", Chemie-Ingenieur-Technik Nr.87 (7, 2015), Seitenzahl 1006-1010

Investigation to increase the velocity of the freeze-drying

Roland Pliske, Ulrich Müller, Reinhard Kohlus

Abstract:

Die Gefriertrocknung bietet gegenüber anderen Trocknungsmethoden den Vorteil einer schonenden Behandlung. Ein Nachteil ist jedoch die längere Trocknungszeit. Abhilfe kann diesbezüglich die dynamische Gefriertrocknung schaffen. Hierbei wird der Wärmeübergang auf das Produkt verbessert und die sich bildende Trockenstoffschicht wird permanent entfernt. Somit wird der Wärme- und Stofftransportwiderstand der Trockenschicht reduziert und es wird in der Nähe der Eiskristalle getrocknet. Dies bringt eine Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit mit sich, da im ersten Trocknungs-abschnitt getrocknet werden kann

The dynamic freeze drying improves the heat transfer to the product and the forming dry layer is permanently removed. Thus, the heat and mass transfer resistance is reduced and it is dried in the vicinity of the ice crystals, resulting in an increase in drying rate with it, since it can be dried in the first drying stage

Schlagwörter:

erster Trocknungsabschnitt, dynamische Gefriertrocknung, Trocknungsgeschwindigkeit, Wärme- und Stofftransportwiderstand

first drying stage, dynamic freeze-drying, drying rate, Heat and mass transport resistance

3.1 Einleitung

Die Gefriertrocknung ist eine sehr schonende Trocknungsmethode, bei der mit geringen Temperaturen und Drücken unterhalb des Tripelpunktes getrocknet wird, vorzugsweise aber bei Drücken unter 100 Pa. Die zu trocknende Probe wird vor der Trocknung eingefroren. Durch das Einfrieren werden auch chemische Reaktionen unterdrückt [5, 17, 32 51]. Die Probe wird bei der Trocknung in der Regel auf Stellflächen gestellt, welche während der Trocknung Temperaturen von etwa 20 bis 70°C annehmen können [52, 60, 61, 83]. Der Druck muss während der Trocknung unterhalb des Tripelpunktdrucks sein, damit ein Phasenwechsel vom festen Aggregatzustand direkt in den gasförmigen stattfinden kann. Ein weiterer Vorteil der Gefriertrocknung gegenüber anderen Trocknungsmethoden ist, dass aufgrund des geringen Drucks nur ein geringer O₂-Partialdruck vorliegt und das Produkt so fast vollständig vor Oxidationsreaktionen während der Trocknung geschützt ist. Die Nachteile der Gefriertrocknung sind zum einen die hohen Investitionskosten für die Anlage und zum anderen die Betriebskosten und längeren Trocknungszeiten.

Die Trocknung erfolgt, analog zu anderen Trocknungsmethoden, mit der Wanderung der Trocknungsfront von außen in das Innere des Produktes. Dabei bildet sich eine während der Trocknung immer dicker werdende Schicht aus getrocknetem Produkt. Da das Eis die Sublimationsenthalpie benötigt, um in den gasförmigen Zustand übergehen zu können, muss diese durch eine Wärmequelle an die Eisfront transportiert werden. Dieser Transport wird im Laufe der Trocknung verlangsamt, da die getrocknete Produktschicht, bedingt durch die steigende Porosität, im Allgemeinen eine schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzt. Ist eine Sublimation des Wassers eingetreten, muss der Wasserdampf durch die Kapillaren der porösen Schicht aus dem Produkt austreten. Je weiter der Trocknungsprozess fortgeschritten ist, umso langsamer erfolgt die Diffusion des Dampfes, da die dicker werdende Trockenschicht einen immer größeren Widerstand für das durchströmende Fluid hervorruft.

Die sich während des Prozesses bildende Trockenschicht stellt also einen Widerstand für den Wärmeund/oder Stofftransport dar. In der hier beschriebenen Arbeit befindet sich das Trocknungsgut in einem Feststoffmischer mit Pflugscharen als Mischorgan. Dieses dreht sich und reibt permanent die trockene Produktschicht ab, sodass die Trocknung immer in der Nähe der Eiskristalle erfolgt. Somit kann die Gefriertrocknungsgeschwindigkeit für nichtformbeständige Trocknungsgüter gesteigert werden.

Innerhalb dieser Arbeit wurde geprüft, ob durch das Abkratzen der Trockenschicht eine Trocknung im ersten Trocknungsabschnitt möglich ist, d.h. die Massenstromdichte bleibt konstant. Dies hätte den

Vorteil, dass die Trocknungszeiten wesentlich verkürzt werden, da der erste Trocknungsabschnitt definitionsgemäß den höchsten Wasserdampfmassenstrom aufweist [27].

3.2 Material und Methoden

3.2.1 Modellsubstanz

Die Modellsubstanz war fettarme (1,5% Fett), ultrahocherhitzte und homogenisierte Milch mit einem mittleren Trockenstoffgehalt von 0,1066 der EUCO GmbH. Die Milch wurde in Form von Platten (Länge: 0,22 m; Breite: 3,7 cm; Höhe: 0,9 cm) eingefroren (-36°C). Jede Platte hatte eine Masse von etwa 75 g. Auch wurde die Milch als Kugeln mit einem Durchmesser von etwa 2,9 cm eingefroren. In jedem Versuch wurde eine Kugel mit einer Masse von etwa 12,9 g eingesetzt und anschließend wurde der mittlere Massenstrom an sublimiertem Wasser bestimmt.

3.2.2 Berechnung der Massenstromdichte

Um eine charakteristische Größe (Massenstromdichte) bei Trocknungsprozessen zu ermitteln, muss der Massenstrom bestimmt werden (siehe Gl. 8).

$$\dot{m} = \frac{\frac{\mathrm{dm}(t)}{\mathrm{dt}}}{A_{\mathrm{Produkt}}(t)} = \frac{\frac{\mathrm{d}(V(t)\cdot\rho)}{\mathrm{dt}}}{A_{\mathrm{Produkt}}(t)} = \frac{\frac{\mathrm{d}\left(\frac{\pi}{6}d_{Kugel}(t)^{3}\cdot\rho\right)}{\mathrm{d}t}}{\pi\cdot d_{Kugel}(t)^{2}} = \frac{\frac{\pi}{6}\cdot\mathrm{d}\left(d_{Kugel}(t)^{3}\right)}{\pi\cdot d_{Kugel}(t)^{2}} \qquad \text{Gl. 8}$$

Die letzten beide Terme der Gl. 8 beziehen sich speziell auf die Geometrie einer Kugel.

Unter der Voraussetzung eines ersten Trocknungsabschnittes (konstante Massenstromdichte) und der Integration des rechten Teils der Gl. 8 ergibt sich, dass die Massenstromdichte einer Kugel nur dann konstant sein kann, wenn der Durchmesser linear mit der Zeit abnimmt (siehe Gl. 9). Da das Wasser von der Kugel sublimiert, weist der Massenstrom ein negatives Vorzeichen auf.

$$\dot{m}_{0} = \frac{\frac{\mathrm{d}m(t)}{\mathrm{d}t}}{A_{\mathrm{Produkt}}(t)} = \frac{\frac{\pi}{6} \cdot \rho \cdot \frac{\mathrm{d}d_{Kugel}(t)^{3}}{\mathrm{d}t}}{\pi \cdot d_{Kugel}(t)^{2}} = \frac{\rho \cdot \pi}{6 \cdot \pi} \cdot \frac{3 \cdot d_{Kugel}(t)^{2} \cdot \frac{\mathrm{d}d_{Kugel}(t)}{\mathrm{d}t}}{d_{Kugel}(t)^{2}} = \frac{\rho}{2} \cdot \frac{\mathrm{d}d_{Kugel}(t)}{\mathrm{d}t} \qquad \text{Gl. 9}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\mathrm{d}d_{Kugel}(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{2 \cdot \dot{m}_{0}}{\rho} \Leftrightarrow d_{Kugel}(t) = \frac{2 \cdot \dot{m}_{0}}{\rho} \cdot (t+z), z \in \mathbb{R}$$

$$\Rightarrow d_{Kugel}(t) = \frac{2 \cdot \dot{m}_0}{\rho} \cdot t + d_{0,Kugel}$$

3.2.3 Trocknungsverfahren

Für die Untersuchungen wurden zwei unterschiedliche Trocknungsverfahren mit verschiedenen Trocknern angewendet.

3.2.3.1 Dynamischer Gefriertrockner

Es wird eine spezielle Gefriertrocknungsanlage eingesetzt, die aus einem Pflugscharmischer, einem Wasserdampfkondensator, einer Drehschiebervakuumpumpe, einer Kälteanlage und Messeinrichtungen besteht.

Der Labor-Pflugscharmischer M5 der Fa. Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH (Paderborn) besteht aus einer horizontalen, zylindrischen 5 L Trommel. Kühlung oder Beheizung des Produktes ist über einen Doppelmantel möglich. Die Drehfrequenz des Mischwerks ist stufenlos regelbar von 25 bis 245 min⁻¹.

Für die Bestimmung der Massenstromdichte wird der Doppelmantel auf -10°C temperiert, damit die Milchkugel beim Start oder Ende der Messung nicht schmilzt (Gefrierpunkt \approx -0,5°C). Der Kondensator wird auf -30°C gekühlt und nach der Massenbestimmung der Milchkugel wird diese in die Mischkammer gegeben. Die Mischkammer wird dann evakuiert und der Mischer wird auf eine Drehfrequenz von 50 min⁻¹ eingeschaltet (dynamische Gefriertrocknung). Nach einer Versuchsdauer von 1 h wird der Versuch gestoppt und somit der Trocknungsversuch beendet. Im Anschluss werden die Masse, der Durchmesser und der Feuchtegehalt der ungetrockneten Kugel bestimmt. Es folgten weitere 23 Versuche zur dynamischen Gefriertrocknung, wobei ein Versuch jeweils nach einer weiteren vollen Stunde abgebrochen wird. Für Vergleichszwecke erfolgt eine zweite Versuchsreihe mit gleichen Bedingungen, allerdings ohne Bewegung des Mischorgans (statische Gefriertrocknung).

3.2.3.2 Statischer Gefriertrockner

Für die Gefriertrocknungsversuche zur Bestimmung des Wasserdampfmassenstroms aus den Milchplatten wird die Gefriertrocknungsanlage der Fa. FKM (Marburg) verwendet.

Für die Bestimmung des Massenstroms wird die Milch als Platte (siehe 2.1 Modellsubstanz) auf einer Bodenisolierung in den statischen Gefriertrockner bei einer Stellflächentemperatur von -10°C eingefahren. Nach dem Erreichen eines ausreichenden Unterdrucks wird die Stellflächentemperatur auf 40°C erhöht. Somit wird gewährleistet, dass die Gefriertrocknung auf der oberen Oberfläche erfolgt. An dem Ventil des Gefriertrockners, welches Trocknungskammer und Kondensator voneinander trennt, befindet sich ein Schaber, welcher alle 15 min betätigt wird. Somit wird die sich bildende Trockenschicht permanent abgerieben. Nach einer Versuchsdauer von 1,5 h wird der Versuch abgebrochen und die Masse und der Feuchtegehalt der ungetrockneten Platte bestimmt. Es erfolgen weitere sieben Versuche zur dynamischen Gefriertrocknung, wobei ein Versuch jeweils nach einer weiteren Stunde abgebrochen wird. Für Vergleichszwecke erfolgt eine Versuchsreihe unter gleichen Bedingungen, allerdings ohne Bewegung des Schabers (statische Gefriertrocknung).

3.2.4 Bestimmung der Restfeuchte

Die Bestimmung der Restfeuchte der Modellsubstanz wird mit dem elektronischen Feuchtigkeitsbestimmer der Firma Denver Instrument, Modell IR-60 durchgeführt. Dieser dient zur Bestimmung der Materialfeuchte nach dem Verfahren der Thermogravimetrie. Die Probe wird bei 105°C getrocknet bei einer Beharrungszeit von 24 s.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Bestimmung der Massenstromdichte an Milchkugeln

Die Ergebnisse der Versuche aus dem Feststoffmischer sind in der Abb. 11 dargestellt. Auf der Abszisse sind die Trocknungszeiten aufgetragen und auf der Ordinate die sublimierte Menge an Wasser aus der jeweiligen Milchkugel eines Versuches. Ebenfalls ist die durchschnittliche Menge an Wasser einer Milchkugel eingetragen.

Die Trocknungsverläufe beider Trocknungsmethoden zeigen einen erwartungsgemäßen Verlauf. Mit höherer Trocknungszeit geht bei der statischen Trocknungsmethode die Eisfront ins Innere des Produktes zurück. Damit nimmt zum einen die Sublimationsoberfläche ab und gleichzeitig steigt der Widerstand für den Wärme- und Stofftransport. Eine signifikante Erhöhung des Widerstands gibt es bei der dynamischen Trocknung nicht, weil die Trockenschicht permanent abgerieben wird (siehe Abb. 12). Eine Reduzierung der Trocknungsgeschwindigkeit ist somit lediglich auf die kleiner werdende Kugel zurückzuführen. Aus den experimentellen Werten wird je eine exponentielle Regressionsfunktion gefunden, welche ebenfalls in der Abb. 11 dargestellt ist. Mit Hilfe der Regressionsgleichung erfolgt eine Glättung bei der Berechnung der Massenstromdichte. Im Vergleich zur statischen Gefriertrocknung zeigt die dynamische Variante eine fast 100%ige Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit bei Trocknungsgütern mit einem Anfangsdurchmesser von 2,9 cm.



Abb. 11: Verlauf der Wassermassenabnahme bei der statischen und dynamischen Gefriertrocknung von Milchkugeln in einem Feststoffmischer aufgetragen über die Trocknungszeit bei einer Doppelmanteltemperatur von -10°C und bei einer Drehfrequenz des Pflugschars von 0 (statische Trocknung) bzw. 50 min⁻¹ (dynamische Trocknung). Zusätzlich angegeben sind angepasste Funktionen für die sublimierte Menge an Eis für die statische und dynamische Gefriertrocknung

In der Abb. 12 ist zu erkennen, dass der Trockenstoffgehalt der statischen Gefriertrocknung wegen der größer werdenden Trockenschicht erwartungsgemäß ansteigt. Der Trockenstoffgehalt während der dynamischen Trocknung bleibt über die gesamte Trocknungsdauer bei einem konstanten Wert. Ebenfalls ist für den Trockenstoffgehalt der dynamischen Gefriertrocknung ein Vertrauensintervall von 90% eingezeichnet. Der Grund für den Trockenstoffverlauf ist, dass die Trockenschicht während der dynamischen Trocknung permanent abgerieben wird, somit findet die Trocknung an der Oberfläche statt - ein erstes Anzeichen für eine Gefriertrocknung im ersten Trocknungsabschnitt.



Abb. 12: Verlauf des Trockenstoffgehalts einer Milchkugel während der statischen und der dynamischen Gefriertrocknung mit einem Vertrauensintervall von 90% in einem Feststoffmischer

Ein charakteristisches Merkmal eines ersten Trocknungsabschnitts ist z.B. die gleichbleibende Massenstromdichte (siehe GI. 8) [27]. Um die Massenstromdichte der dynamischen Gefriertrocknung zu erstellen und auf einen waagerechten Verlauf zu untersuchen, kann durch die modellierte Funktion der dynamischen Gefriertrocknung (siehe Abb. 11) die Menge an sublimiertem Wasser bestimmt werden und diese entspricht damit dem Massenstrom für ein Intervall. Da bei der dynamischen Gefriertrocknung nicht nur Wasser, sondern auch die Trockenschicht von der Kugel entfernt wird, muss die Gesamtmasse der ungetrockneten Milchkugel mit folgender Anpassungsgleichung (siehe GI. 10) beschrieben werden:

$$m_{Kugel}(t) = 12.9 \text{ g} \cdot \exp(-2.36 * 10^{-5} \cdot s^{-1} \cdot t)$$
 Gl. 10

Mit Hilfe der Dichte der gefrorenen Milchkugeln (980 kg/m³) kann nun das Volumen und somit auch der Durchmesser der Kugel sowie die resultierende Sublimationsfläche, über die Gleichung zur Bestimmung der Oberfläche von Kugeln, bestimmt werden. Der Quotient aus Massenstrom zu Sublimationsfläche bildet die Massenstromdichte und ist in der Abb. 13 dargestellt.



Abb. 13: Bestimmung der Massenstromdichte aus der modellierten Massenabnahme der Milchkugeln bei der dynamischen Gefriertrocknung in einem Feststoffmischer

Der Verlauf in Abb. 13 zeigt keine konstante Massenstromdichte. Nach Gl. 9 ist dies nur möglich, wenn der Durchmesser der Kugeln linear mit der Zeit abnimmt. Um die dynamische Gefriertrocknung näher auf den ersten Trocknungsabschnitt zu untersuchen, werden weitere Trocknungsversuche durchgeführt. Unterschiede der Trocknungsparameter sind die Drehfrequenz mit 25 und 50 min⁻¹, sowie die Beladung des Mischers (10 Milchkugeln). Die Ergebnisse der Abnahme des Durchmessers über die Trocknungszeit sind in der Abb. 14 dargestellt. Zum einen ist zu erkennen, dass bei einer höheren Drehfrequenz des Mischers, die Trocknungsgeschwindigkeit zunimmt. Dies liegt daran, dass durch die steigende Bewegung die Reibung zwischen den Kugeln und dem Mischorgan zunehmen, aber auch die Reibung untereinander. Weiter wird der Wärmeübergang vom Doppelmantel (-10°C) zu den Kugeln verbessert. Und zum anderen ist zu erkennen, dass der Durchmesser der Milchkugel bei der dynamischen Gefriertrocknung nicht linear abnimmt. Mit Hilfe des Tests nach Mandel, kann mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,9% angenommen werden, dass eine quadratische Anpassung bei einer Drehfrequenz von 25 min⁻¹ besser geeignet ist, als eine lineare.



Abb. 14: Verlauf des Durchmessers von 10 Milchkugeln bei der dynamischen Gefriertrocknung bei 25 und 50 min⁻¹ des Pflugscharmischers

Da sich die Fragestellung nach dem ersten Trocknungsabschnitt durch diese Versuche an den Milchkugeln nicht eindeutig beantworten lässt, wurden weitere Versuche an gefrorenen Milchplatten durchgeführt.

3.3.2 Bestimmung der Massenstromdichte an Milchplatten

Die Milchplatten werden beim Einfahren auf -10°C gekühlte Stellflächen des FKM-Gefriertrockners gestellt. Nach einer Trocknungszeit von zwei Stunden erreichen die Stellflächen die Solltemperatur von 40°C. Aus diesem Grund steigen die Massenstromdichten beider Trocknungsmethoden innerhalb dieser Zeit an.

Die Ergebnisse aus dem FKM-Gefriertrockner sind in der Abb. 15 dargestellt. Dabei ist auf der Abszisse die Trocknungszeit und auf der Ordinate die sublimierte Masse an Wasserdampf pro Trocknungsfläche für die statische und dynamische Gefriertrocknung aufgetragen.



Abb. 15: Berechnete Massenstromdichte für die dynamische und statische Gefriertrocknung der Milchplatten (22 cm x 3,7 cm) im FKM-Gefriertrockner bei einer Kondensatortemperatur von -30°C und einer Stellflächentemperatur von 40°C. Bei der dynamischen Gefriertrocknung wird die Trockenschicht alle 15 min abgerieben

Bei der statischen Gefriertrocknung bildet sich im Laufe der Trocknung eine immer dickere poröse Schicht der getrockneten Milch von oben nach unten aus. Diese führt dazu, dass ein zusätzlicher Stofftransportwiderstand aufgebaut wird. Die Folge ist, dass mit zunehmender Trocknungszeit weniger Wasser sublimieren kann und somit auch die Massenstromdichte (siehe Gl. 8) permanent abnimmt. Bei der dynamischen Gefriertrocknung der Milchplatten wird die gebildete Trockenschicht stetig abgerieben und es findet eine Trocknung in Nähe der Eiskristalle statt. Es entsteht somit kein zusätzlicher Widerstand, und die Massenstromdichtefunktion der Milchplatten verläuft waagerecht nach dem Erreichen stationärer Bedingungen.

Beim Vergleich der Massenstromdichten der Milchproben in der dynamischen Gefriertrocknungsanlage (siehe Abb. 13) mit denen aus dem statischen Gefriertrockner (siehe Abb. 15) wird deutlich, dass diese bei den Versuchen aus dem Pflugscharmischer wesentlich geringer sind. Ein Grund dafür ist die geringere "Stellflächentemperatur" im Pflugscharmischer [9, 10, 71]. Außerdem liegen aufgrund von zu geringen Rohrdurchmessern anlagenverursachte Limitierungen vor [52].

3.4 Schlussfolgerung

Aus den Ergebnissen aller Versuche kann geschlossen werden, dass eine Gefriertrocknung im ersten Trocknungsabschnitt möglich ist. Die Voraussetzung dafür ist, dass die Trockenschicht permanent entfernt wird. Mit der Bewegung des Mischorgans wird nicht nur die Trockenschicht abgerieben, sondern auch zusätzlich Energie eingetragen, wodurch die Trocknungsgeschwindigkeit weiter gesteigert werden kann. Eine genauere Quantifizierung des zusätzlichen Energieeintrags durch die Bewegung des Mischorgans folgt. Bei Trocknungsgütern mit einer Ausgangsgröße von 2,9 cm hat sich die Trocknungszeit halbiert. Gleichzeitig wird ein trockenes und gemahlenes Pulver generiert, wie es bei der Starterkulturpulverherstellung angestrebt wird. Eine offene Frage ist, warum der Durchmesser der Kugeln über die Zeit nicht linear abnimmt und wird in weiteren Versuchen geprüft. Eine Möglichkeit dafür ist, dass das abgeriebene Pulver im Mischer über die Doppelwand erwärmt wird und durch die Bewegung der Pflugschar mit den Kugeln in Kontakt tritt. Dies würde zu einem zusätzlichen (effizienteren) Energietransport und somit zu höheren Massenstromdichten am Ende der Trocknung führen. Mit Hilfe eines mathematischen Modells, basierend auf einer Wärmebilanzierung, wird derzeit untersucht, ab welcher Ausgangspartikelgröße die Trocknungsdauer durch die dynamische Gefriertrocknung noch signifikant reduziert werden kann.

4. Prozesscharakterisierung der dynamischen Gefriertrocknung in einem Feststoffmischer (2. Veröffentlichung)

eingereicht am 22.09.2015 revidiert am 02.06.2016 akzeptiert am 02.06.2016

Zitat: Pliske, R.; Haase, M.; Müller, U.; Kohlus, R.: "Prozesscharakterisierung der dynamischen Gefriertrocknung in einem Feststoffmischer", Chemie-Ingenieur-Technik Nr.88 (8, 2016), Seitenzahl 1169-1176

Process characterisation of dynamic freeze-drying in a solids mixer

Roland Pliske, Matthias Haase, Ulrich Müller, Reinhard Kohlus

Abstract:

Zur Prozesscharakterisierung der dynamischen Gefriertrocknung wurde ein effektiver Wärmeübergangskoeffizient bestimmt und separat der spezifische Energieeintrag durch die Bewegung des Rührwerkzeugs berechnet. Durch die erzwungene Bewegung der Schüttung findet ein mechanischer Energieeintrag von bis zu 9,7 kW/m³ in die Schüttung statt, welcher zur Deckung der Sublimationsenthalpie dient und die Trocknungszeit weiter reduziert. Die Untersuchungen wurden mit Milch und einer Laktoselösung als Modellsubstanz durchgeführt.

An effective heat transfer coefficient of the dynamic freeze-drying process was determined as a crucial step in process characterisation. The mechanical energy input due to the agitation action was calculated independently. Values up to 9.7 kW/m³ were found for the mechanical energy input. This energy input contributes to covering the required sublimation enthalpy and to reduce the drying time. Trials were conducted using milk and a lactose solution as model substances.

Schlagwörter:

dynamische Gefriertrocknung, Prozesscharakterisierung, Trocknungsgeschwindigkeit, effektiver Wärmeübergangskoeffizient, Energieeintrag

dynamic freeze-drying, drying rate, effective heat transfer coefficient, energy input, Process characterization

4.1 Einleitung

Die Gefriertrocknung ist eine schonende Trocknungsmethode, wird allerdings nur bei hochwertigen Produkten angewendet, da der Gefriertrocknungsprozess, im Vergleich zu anderen Trocknungsmethoden, kostspielig ist. Das liegt zum einen daran, dass die Gefriertrocknung energieintensiv ist, weil das Rohmaterial erst eingefroren wird und im Anschluss muss die Sublimationsenthalpie dem Material zugeführt werden und zum anderen daran, dass zum Teil lange Trocknungszeiten nötig sind. Die längeren Trocknungszeiten resultieren zum einen daraus, dass bei geringeren Dampfdrücken und somit auch Dampfdruckdifferenzen getrocknet wird und zum anderen, dass durch die sich bildende Trockenschicht eine Kombination von Wärme- und Stofftransportwiderstand während der Gefriertrocknung auftreten. Das sublimierte Wasser strömt, abhängig vom Ausgangstrockenstoffanteil, unterschiedlich gut durch diese poröse Schicht. Ist der Druckverlust innerhalb der porösen Matrix zu hoch, folgt damit auch eine Temperaturerhöhung. Die Folge davon kann eine negative Beeinflussung der Produktqualität sein, aufgrund eines Kollapses des Produktes und der damit nicht ausreichenden Abführung des Wasserdampfes [35, 52, 56].

Die hier vorgestellte dynamische Gefriertrocknung findet in einem Feststoffmischer statt, welcher als Trockenkammer fungiert. Die Trocknungsgeschwindigkeit kann bei der dynamischen Gefriertrocknung gesteigert werden, wenn durch die Bewegung des Trocknungsgutes im Feststoffmischer die Trockenschicht permanent abgerieben wird. Pliske et al. [57] hat gezeigt, dass dann eine Trocknung im ersten Trocknungsabschnitt möglich ist.

In dieser Arbeit soll eine Möglichkeit gezeigt werden, die Trocknungsgeschwindigkeit während der Haupttrocknungsphase der Gefriertrocknung zu bestimmen, ohne den Trocknungsvorgang zu unterbrechen. Weiter kann mit der Kenntnis der Trocknungsgeschwindigkeit ein effektiver Wärmeübergangskoeffizient bestimmt werden. In späteren Arbeiten soll mit dem effektivem Wärmeübergangskoeffizienten eine Modellierung durchgeführt werden, um abschätzen zu können ab welcher Ausgangspartikelgröße die dynamische Gefriertrocknung eine wesentlich geringere Trocknungsdauer gegenüber der konventionellen Gefriertrocknung hat. Weiter wird untersucht, welche Einflüsse verschiedene Prozessparameter (Drehfrequenz des Mischers, Manteltemperatur und Beladung) auf den Trocknungserfolg (sublimierte Menge an Wasser, Trockenstoffverlust) haben. Im Speziellen soll auf den zusätzlichen Energieeintrag durch das Mischorgan eingegangen werden.

4.2 Material und Methoden

4.2.1 Modellsubstanzen

Das Trocknungsobjekt ist fettarme (1,5% Fett), ultrahocherhitzte und homogenisierte Milch mit einem mittleren Trockenstoffgehalt von 0,1066 der EUCO GmbH. Die Milch wurde mittels Siebeinsatz in flüssigen Stickstoff (-196°C) eingetropft und eingefroren. Die Pellets haben Durchmesser von 0,86 bis 5,3 mm und haben eine mittlere Partikelgröße von 4,5 mm.

Für die Bestimmung der Trocknungsgeschwindigkeit werden die Versuche mit Laktose (Carl Roth; Karlsruhe) in einer 5%igen Lösung durchgeführt. Die Proben werden vor der Trocknung ebenfalls in flüssigem Stickstoff zu Pellets eingefroren.

Für die Energieeintragsversuche durch das Mischorgan wird unter anderem ein Kunststoffgranulat mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften (Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Partikelgröße), wie die Milchpellets gewählt. Dabei handelt es sich um Polybutylenterephthalat (PBT) von Bayer (Leverkusen). Mit dem Kunststoffgranulat soll geprüft werden, ob durch die Bewegung des Mischorgans ein relevanter Energieeintrag in die Schüttung eingetragen werden kann. Die Versuche erfolgten nicht mit den Milchpellets, weil die sich während der Trocknung in ihrer Struktur und Partikelgröße ändern.

4.2.2 Versuchsdurchführungen

Die Bestimmung der Anlagenkennlinie und die Trocknung finden in einer speziellen Gefriertrocknungsanlage statt, welche aus einem Pflugscharmischer (A), einem Zyklon (B) zur Trennung des Wasserdampfes von mitgerissenen Partikeln, einem Wasserdampfkondensator (C), einer Drehschiebervakuumpumpe (D) und einer Kälteanlage (E) besteht (siehe Abb. 16).

Wegen des Anspruchs an geringe Leckageströme wurde der Labor-Pflugscharmischer M5 der Fa. Gebrüder Lödige Maschinenbau (Paderborn) ausgewählt. Er besteht aus einer horizontalen, zylindrischen 5 L Trommel mit einer Mantelfläche von 0,101 m². Kühlung oder Beheizung des Produktes ist über einen Doppelmantel möglich. Die Drehfrequenz des Mischwerks ist stufenlos regelbar von 25 bis 245 min⁻¹.

Für die Bestimmung der Trocknungsgeschwindigkeit wird zuerst die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes ermittelt. Dazu wird ein Volumenstrom aus dem Kopfraum eines doppelwandigen Behälters in die dynamische Gefriertrocknungsanlage überführt (siehe Abb. 16). Über die Bestimmung des Druckverlustes zwischen Mischer und Zyklon (PDI; siehe Abb. 16) und der gleichzeitigen Messung des Wasserdampfvolumenstroms bei einem niedrigen Druckniveau der Anlage (60 bis 140 Pa) kann die Anlagenkennlinie bestimmt werden. Diese Versuche werden mit Normvolumenströmen von 1,81·10⁻⁵ bis 1,93·10⁻⁴ m³/s durchgeführt. Die Bestimmung der Anlagenkennlinie erfolgt nicht über eine Messblende, da sonst ein zusätzlicher Druckverlust entsteht. Aus diesem Grund wird die Druckdifferenz aus zwei Messpunkten bestimmt (siehe Abb. 16).



Abb. 16: Fließbild der dynamischen Gefriertrocknungsanlage mit zusätzlichen Anlagenteilen für die Bestimmung der Anlagenkennlinie

Mit Hilfe der so erzeugten Anlagenkennlinie kann, durch die Ermittlung des Druckverlustes während der Trocknung, die Strömungsgeschwindigkeit vom Wasserdampf bestimmt werden. Weiter kann der Massenstrom nach Gl. 11 berechnet werden, da der thermodynamische Zustand des Dampfes an diesem Punkt (Dom) bekannt ist.

$$\dot{m}_{Dampf} = v \cdot \frac{p_{Dom} \cdot M_{H_2O}}{R \cdot T_{H_2O}} \cdot A_{Rohr}$$
Gl. 11

Nach der Bestimmung des Massenstroms an Wasserdampf kann mit Hilfe der Sublimationsenthalpie, der Temperaturdifferenz zwischen Manteltemperatur (entspricht der Flüssigkeitstemperatur des Thermostaten) und Schüttung (gemessen mit einem Widerstandsthermometer im inneren der Kammer) und der Mantelfläche des Mischers auch ein effektiver Wärmeübergangskoeffizient α^* bestimmt werden (siehe Gl. 12). Innerhalb des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten wird der Energieeintrag von außen über den Doppelmantel, die Wärmestrahlung, die Reibung des Materials, sowie der Phasenwechsel (Sublimation) berücksichtigt.

$$\alpha^{*} = \frac{\Delta h^{s-v} \cdot \dot{m}}{A_{\text{Mischer}} \cdot \Delta \vartheta}$$

Seite 34

Die Milchpellets werden bei einer mittleren Beladung von 50% und verschiedenen Manteltemperaturen (-10 bis 0°C) und verschiedenen Drehfrequenzen des Mischorgans (25 bis 200 min⁻¹) für 21 h getrocknet. Die Proben werden nach der Trocknung auf Feuchte und Partikelgrößenverteilung untersucht.

Das Kunststoffgranulat wird nicht für Trocknungsversuche herangezogen, sondern um den Energieeintrag durch die Bewegung des Gutes zu untersuchen (Reibung der Partikel untereinander und mit dem Mischorgan). Dazu wird das Kunststoffgranulat (30 und 60% Beladung des Mischers) auf 17°C temperiert. Nach dem Erreichen der Zieltemperatur von 21°C durch die Bewegung des Mischorgans kann durch die zeitliche Temperaturänderung des Granulats der Energieeintrag berechnet werden (siehe Gl. 13).

$$\dot{Q}_{\text{Reibung}} = \dot{Q}_{\text{PBT-Temperaturerhöhung}} - \dot{Q}_{\text{Umgebung}}$$
 Gl. 13

Der letzte Term der Gl. 13 beschreibt den Energieeintrag durch die Umgebung und kann vernachlässigt werden, da mittels Thermostaten die Temperatur des Doppelmantels dynamisch der Temperatur der Schüttung angepasst wird und somit kein Energieaustausch stattfindet. Der Term \dot{Q}_{PBT} wird ermittelt aus der gemessenen Temperaturerhöhung des Granulats. Die Temperaturänderung der Schüttung wird mittels Widerstandsthermometer gemessen. Mit der eingesetzten Masse des PBT und seiner Wärmekapazität kann der Energieeintrag durch die Reibung nach Gl. 14 berechnet werden.

$$\dot{Q}_{Reibung} = m_{PBT} \cdot c_{p,PBT} \cdot \frac{\Delta \vartheta}{\Delta t}$$
 Gl. 14

Für die bessere Vergleichbarkeit mit der Literatur wird die, nach Gl. 15 berechnet, dimensionslose Froudezahl verwendet.

$$Fr = \frac{\omega^2 \cdot r}{g}$$
Gl. 15

Der ermittelte Energieeintrag durch das Mischorgan wird auch mittels Versuchen mit 1500 g (Beladung 60%) Milchpellets bei verschiedenen Drehfrequenzgeschwindigkeiten des Mischorgans unter Gefriertrocknungsbedingungen verglichen. Dazu wird eine Massenbilanz aufgestellt (siehe Gl. 16), welche mit Gl. 11 berechnet wird. Der gesamte Wasserdampfmassenstrom setzt sich aus dem Massenstrom durch den Energietransport über den Doppelmantel und dem Massenstrom durch den mechanischen Energieeintrag zusammen.

$$\dot{m}_{ges} = \dot{m}_{W\ddot{u}} + \dot{m}_{Reibung}$$
 Gl. 16

Um den sich bildenden Massenstrom an Wasserdampf, bedingt durch die Wärmeübertragung, anders auszudrücken, wird Gl. 12 nach dem Massenstrom aufgelöst und in Gl. 16 eingesetzt (siehe Gl. 17). Auch der Massenstrom bedingt aus der Reibung wird mit einer Wärmebilanz substituiert.

$$\dot{m}_{ges} = \frac{\alpha^* \cdot A_{Mantel}}{\Delta h^{s-v}} \left(\vartheta_{Mantel} - \vartheta_{Schüttung} \right) + \frac{\dot{Q}_{Reibung}}{\Delta h^{s-v}}$$
Gl. 17

Die Gl. 17 stellt eine lineare Funktion da, welche als Achsenabschnitt den Massenstrom an Wasserdampf durch die Reibung darstellt. Der Achsenabschnitt kann experimentell ermittelt werden, wenn die Manteltemperatur während der Trocknung denselben Wert aufweist wie die Schüttung. Innerhalb dieser Arbeit wird die Manteltemperatur variiert und eine lineare Regression durchgeführt, welche dann den Achsenabschnitt liefert.

4.2.3 Bestimmung der Restfeuchte

Die Bestimmung der Restfeuchte der getrockneten Milch wird mit einem IR-Feuchtigkeitsbestimmer der Firma Denver Instrument (Bohemia, USA), Modell IR-60 durchgeführt. Dieser dient zur Bestimmung der Materialfeuchte nach dem Verfahren der Thermogravimetrie. Dabei wird die Probe auf 105°C erwärmt und ist beendet, wenn sich für 24 s keine Änderung der Masse im Milligrammbereich mehr ergibt.

4.2.4 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des getrockneten Milchpulvers aus den Mischer und dem Zyklon wird mit dem Laserbeugungsspektrometer der Firma Malvern Instruments (Malvern, UK), Modell Mastersizer 2000 + Scirocco 2000 durchgeführt. Die Partikelgrößenverteilung wird nach dem Verfahren des Lichtstreuverhaltens bestimmt.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Bestimmung der Anlagenkennlinie, der Trocknungsgeschwindigkeit und des effektiven Wärmeübergangskoeffizientens

Der Massenstrom an Wasserdampf, der durch die Anlage strömt und einen Druckverlust verursacht, wird gravimetrisch bestimmt und in einer Strömungsgeschwindigkeit umgerechnet. Die so ermittelte Anlagenkennlinie und die Anpassungsfunktion sind in Abb. 17 dargestellt. Die ermittelte Anlagenkennlinie wurde bei einem Druckniveau zwischen 60 und 140 Pa ermittelt. Der Faktor der Anpassungsfunktion (6,6 Pa) ist nur für diese Trocknungsbedingungen gültig und muss beim Verlassen des oben genannten Druckniveaus neu angepasst werden.



Abb. 17: Anlagenkennlinie der dynamischen Gefriertrocknungsanlage, gravimetrisch ermittelt mit Wasserdampf

Der Druckverlust bei einer laminaren Strömung steigt linear mit der Strömungsgeschwindigkeit an. In der Abb. 17 ist kein linearer Bereich erkennbar. Für eine beginnende turbulente Rohrströmung (Reynoldszahl: 2320) ist eine Geschwindigkeit von 0,045 m·s⁻¹ nötig. Dieser Bereich der laminaren Strömung ist so klein, dass er für weitere Betrachtungen vernachlässigt werden kann.

Mit Hilfe der erzeugten Anlagenkennlinie werden für sechs Trocknungsversuche mit Milchpellets bei unterschiedlichen Laufzeiten (2 x 1 h, 3 x 2 h und 1 x 3 h) die Wasserabnahme unter gewöhnlichen Gefriertrocknungsparametern bei einer Drehfrequenz von 25 min⁻¹ des Mischorgans ermittelt und auch anhand der Gl. 11 berechnet, um die Güte der Kennlinie zu untersuchen. Die Abweichung der empirischen Wasserabnahmen zu den berechneten liegt bei höchstens 6%. Aus diesem Grund wird die Anlagenkennlinie als hinreichend genau angesehen und mit dieser kann der Massenstrom an Wasserdampf während der Gefriertrocknung bestimmt werden. Mittels Gl. 12 wird der effektive Wärmeübergangskoeffizient bestimmt. Dazu werden Versuche mit einer gefrorenen Laktoselösung (5% Feststoffanteil) bei verschiedenen Beladungen des Mischers (20, 40, 60 und 80%), verschiedenen Manteltemperaturen (-10, -5 und 0°C) und bei verschiedenen Geschwindigkeiten des Mischorgans (25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225 und 245 min⁻¹) durchgeführt. Die erhaltenen effektive Wärmeübergangskoeffizienten bei 0°C Manteltemperatur können der Abb. 18 entnommen werden.



Abb. 18: Berechnete effektive Wärmeübergangskoeffizienten von Gefriertrocknungsversuchen bei einer Manteltemperatur von 0°C einer Laktoselösung (5% Feststoffanteil) bei verschiedenen Beladungen und Drehfrequenzen

Mit der Abb. 18 kann gezeigt werden, dass der effektive Wärmeübergangskoeffizient ab einer Drehfrequenz von 125 min⁻¹ (Fr = 1,66) zunimmt. Dies ist damit zu begründen, dass die Schiebmischung im Feststoffmischer in eine Wurfmischung übergeht. Somit steigt der Grad der Verwirbelung und auch die Kontaktfläche zur Mischerwand, von der Energie auf die Partikel übertragen wird. Weiter folgt daraus, dass mit steigender Drehfrequenz die Kontaktzeit einzelner Partikel mit der Mischerwand abnimmt. Schlünder [70] konnte zeigen, dass der effektive Wärmeübergangskoeffizient für eine Schüttung mit sinkender Kontaktzeit zunimmt. Dies entspricht der Theorie zur Kontaktwärmeübertragung nach Mollekopf [44]. Eine andere Erkenntnis ist, dass mit steigender Beladung der Wärmeübergang zunimmt. Dies liegt zum Teil daran, dass ein höherer Bedeckungsgrad zur Mischerwand vorliegt, aber auch daran, dass die Partikel eine stärkere innere Reibung aufweisen [46]. Auch wird der Unterschied der effektiven Wärmeübergangskoeffizienten zwischen den verschiedenen Beladungen immer geringer. Bei einer Drehfrequenz von 245 min⁻¹ kann eine Froudezahl von 6,4 berechnet werden. Nach Hoffmann [16] liegt hier noch keine Ringschicht vor. Daraus kann vermutet werden, dass die Reibung zwischen den Partikeln einen immer kleineren Einfluss haben und das Zunehmen des effektiven Wärmeübergangskoeffizientens auf das weitere Bedecken der Mantelfläche zurückzuführen ist.

4.3.2 Untersuchung des Trocknungserfolgs in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter

In vorhergehenden Versuchen konnte gezeigt werden, dass der Trockenstoffgehalt der noch nicht getrockneten Objekte konstant bleibt [57]. Aus diesem Grund wird in diesem Artikel unter anderem untersucht, wie groß die Trockenstoffverluste bei verschiedenen Trocknungsparametern sind und wie die Partikelgrößenverteilung der getrockneten und abgeriebenen Trockenschicht ist. Während der Trocknung wurde die sich bildende Trockenschicht abgerieben. Ein Teil der abgeriebenen Trockenschicht wurde über die Dampfströme aus dem Feststoffmischer ausgetragen und zum Teil im Zyklon abgeschieden, während ein Teil des abgeriebenen Trockenstoffes im Mischer zurückgeblieben ist (siehe Abb. 19). Die Differenz aus dem ursprünglichen Trockenstoffeinsatz von der Trockenstoffmasse im Mischer und Zyklon bildet den Trockenstoffverlust.



Abb. 19: Trockenstoffanteil nach der dynamischen Gefriertrocknung (21 h) von Magermilchpellets im Mischer und der Trockenstoffverlust bei verschiedenen Manteltemperaturen und Drehfrequenzen

Aus der Abb. 19 (links) ist zu erkennen, dass der Massenanteil des Trockenstoffs nach der Trocknung im Mischer mit steigender Drehfrequenz des Mischorgans abnimmt. Durch die steigende Drehfrequenz werden mehr Partikel aufgewirbelt, welche dann einfacher mit dem Dampfstrom ausgetragen werden. Der Dampfstrom nimmt mit steigender Manteltemperatur zu und sorgt für einen zusätzlichen Austrag durch höhere Volumenströme. Diese ausgetragenen Partikel werden anschließend im Zyklon vom Dampf getrennt und gesammelt. Aus der rechten Abb. wird ersichtlich, dass mit steigender Drehfrequenz und steigender Manteltemperatur der Trockenstoffverlust zunimmt. Dies liegt daran, dass bei höheren Drehfrequenzen zum Teil noch feuchte Partikel im Zyklon abgeschieden werden. Der Bunker des Zyklons wird nicht temperiert, sodass dort eine Nachtrocknung erfolgt. Feine Partikel werden mit dem Dampfstrom aus dem Bunker des Zyklons gerissen und Richtung Vakuumpumpe gefördert. Der Trockenstoffverlust nimmt tendenziell mit der Drehfrequenz des Mischorgans zu (siehe Abb. 19). Bei einer Manteltemperatur von -5°C zeigen die Versuche unerwartete Ergebnisse. Dort sind die Verluste zum Teil sogar höher als bei den Versuchen mit 0°C, obwohl davon ausgegangen werden muss, dass bei geringen Temperaturen auch ein geringer Dampfstrom erzeugt wird und somit weniger Partikel ausgetragen werden können.

Mit Hilfe der Anlagenkennlinie kann der Wasserdampfmassenstrom zeitaufgelöst bestimmt werden. Dies ist für einige Trocknungen von Milchpellets in der Abb. 20 dargestellt.



Abb. 20: Massenstromdichten vom Wasserdampf während Trocknungen mit unterschiedlichen Beladungen und Manteltemperaturen (links). Der Trocknungsverlauf des Versuches mit einer Manteltemperatur von 0°C und hoher Anfangsbeladung wurde nach links verschoben (schwarze Linien), als sie denselben Wassergehalt aufweist wie der Trocknungsversuch mit geringerer Beladung und sonst identischen Trocknungsbedingungen (rechts)

Für die Trocknung bei einer Mischerbeladung von mehr als 20% wurde eine deutliche Abhängigkeit des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten von der Beladung festgestellt. Dieser Effekt ist bei geringer Drehfrequenz, wie in Abb. 18 dargestellt, besonders ausgeprägt. In Abb. 20 links sind die Verläufe für die Manteltemperaturen von 0 und -10°C aufgetragen. Bei der höheren Temperatur erfolgt die Trocknung schneller, die damit verbundene schnelle Abnahme der Beladung erklärt die größere Steigung im Kurvenverlauf. Die geringe Beladung bedeutet einen niedrigeren effektiven Wärmeübergangskoeffizienten und damit eine langsamere Trocknung. In Abb. 20 rechts ist ein Vergleich der Trocknungsverlaufskurven einer Startbeladung von 750 g Milchpellets dargestellt. Die Verschiebung erfolgte so, dass rechnerisch die Beladung zum Zeitpunkt t*=0 ebenfalls 750 g Milchpellets beträgt.

Die Proben aus dem Bunker des Zyklons hatten unabhängig von den Prozessparametern ähnliche relative Restfeuchten von etwa 3,4% und eine ähnliche Partikelgrößenverteilung mit einem Modalwert von etwa 25 µm (siehe Abb. 21). Im Gegensatz zur Probe aus dem Bunker des Zyklons ist die Partikelgrößenverteilung der Probe aus dem Mischer abhängig von der Drehfrequenz des Mischorgans während der Trocknung. Bei höheren Drehfrequenzen werden die verbleibenden Partikel immer feiner und auch die Restfeuchte wird immer geringer. Bei einer Drehfrequenz von 125 min⁻¹ entspricht die Partikelgrößenverteilung der Probe im Mischer, die der im Bunker zurückgehaltenen Probe.



Abb. 21: Partikelgrößenverteilung des getrockneten Milchpulvers nach der dynamischen Gefriertrocknung bei verschiedenen Trocknungsparameter aus dem Mischer (gefüllt Symbole) und dem Zyklon (hohle Symbole) und deren Feuchtigkeit nach der Trocknung

Die erhöhten Feuchte der Probe aus dem Mischer lassen sich durch eine fehlende Nachtrocknung erklären. Das Material im Mischer mit ähnlicher Partikelgrößenverteilung wie das Material aus dem Bunker des Zyklons hat eine höhere Restfeucht. Die Probe aus dem Zyklon trocknet bei erhöhter Temperatur auf die gefundene Restfeuchte von 3% nach. Somit kann kein Zusammenhang zwischen Restfeuchte und Partikelgrößenverteilung angenommen werden.

4.3.3 Energieeintrag durch das Mischorgan

Durch die Bewegung des Rührorgans während der dynamischen Gefriertrocknung wird die sich ursprünglich bildende Trockenschicht abgerieben, indem die Partikel aneinander reiben. Durch diese Reibung kommt es zu einem Leistungseintrag, welcher nach Gl. 14 berechnet wird und in Abb. 22 und Tab. 1 dargestellt ist. Auch befindet sich in der Tab. 1 das ermittelte Drehmoment bei einer Beladung von 60% des Kunststoffgranulates.

Drehfrequenz	Froudezahl	Drehmoment	Leistungseintrag	Volumenspezifischer
[min ⁻¹]	[-]	[N·m]	[W]	Leistungseintrag [kW/m ³]
25	0,07	1,77	4,67	3,15
50	0,26	1,06	5,51	3,72
75	0,60	0,93	7,33	4,95
100	1,07	0,91	9,58	6,48
150	2,39	0,92	14,38	9,72

 Tab. 1: Berechneter Leistungseintrag und volumenspezifischer Energieeintrag durch das Mischen von Kunststoffgranulat

 bei einer Beladung von 60% bei Umgebungsdruck im Pflugscharmischer und verschiedenen Drehfrequenzen



Abb. 22: Ermittelte Drehmomente und Energieeinträge aus der zeitlichen Temperaturerhöhung von 17 auf 21°C vom Kunststoffgranulat bei unterschiedlichen Froudezahlen und unterschiedlichen Beladungen des Mischers

Lücke [35] und Scheuber [69] berichten, dass in einem Wurfmischer das Drehmoment ein Minimum bei Froudezahlen zwischen 1 und 2 erreicht, weil die Partikeldichte durch den Gaseintrag innerhalb des Mischers verringert wird und damit auch die Reibung zwischen den Partikeln. Dies tritt auch bei den Versuchen mit dem Kunststoffgranulat auf. Bei höheren Drehfrequenzen sollte aber das Drehmoment wieder zunehmen, da die Partikel mehr Platz im Mischer einnehmen und somit auch mehr Wandreibung entsteht (Übergang zur Wurf- und Ringmischung). Das Ansteigen des Drehmomentes kann hier nicht festgestellt werden, obwohl der Übergang zur Wurfmischung ab einer Froudezahl > 1 erreicht wird. In der Abb. 23 ist der Dampfmassenstrom in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz (Mantel- und Schüttungstemperatur) bei verschiedenen Drehfrequenzen des Mischorgans bei der dynamischen Gefriertrocknung von Milchpellets dargestellt. Dieser ergibt sich aus der Überlappung des Leistungseintrags durch Reibung und Kontaktwärmeübertragung. Der Reibungsanteil ist wie für das Kunststoffgranulat gezeigt Drehfrequenzabhängig. Mit Hilfe einer linearen Regression kann eine Ausgleichsfunktion für jede Drehfrequenz gefunden werden. Wie erwartet, nimmt der Reibungsanteil (Achsenabschnitt) mit steigender Drehfrequenz zu. Im Vergleich zu dem Kunststoffgranulat beträgt der Leistungseintrag bei einer Drehfrequenz von 25 min⁻¹ etwa 60 W (berechnet nach Gl. 17).



Abb. 23: Gefriertrocknungsversuche von 1500 g Milchpellets im Mischer (Beladung 60%) bei verschiedenen Manteltemperaturen und Drehfrequenzen des Mischorgans. Aus den Achsenabschnitten der einzelnen linearen Regressionen kann der Leistungseintrag nach Gl. 17 bestimmt werden

4.4 Schlussfolgerung

Bei hohen Drehfrequenzen des Mischorgans kommt es zu einem starken Austrag von Trockenstoff aus dem Mischer. Dieses Pulver wird zum größten Teil im Zyklon vom Wasserdampf abgetrennt. Eine Nachtrocknung erfolgt im Bunker des Zyklons. Durch den entstehenden Dampfstrom wird feines Pulver mitgerissen und führt zu einem erheblichen Trockenstoffverlust. Aus diesem Grund soll in weiteren Arbeiten geprüft werden, ob der Einsatz eines Filters hinter dem Zyklon die Partikel der mittleren Größe von 25 µm (Modalwert) zurückhalten kann. Sollte dies wegen eines zu hohen Druckverlustes nicht möglich sein, so muss die Gefriertrocknung bei geringen Drehfrequenzen betrieben werden. Bei geringen Drehfrequenzen wird etwa 60 W bei einer Beladung von 1500 g Milchpellets durch Reibung zwischen den Milchpellets in die Schüttung eingetragen. Dies entspricht 24% des gesamten Energieeintrags bei einer Manteltemperatur von 20°C und knapp 13% bei einer Manteltemperatur von 60°C. Durch die Bewegung des Trocknungsgutes findet zum einen ein Energieeintrag statt und zum anderen wird die Trockenschicht abgerieben. Der Abrieb der Trockenschicht vermeidet, dass es bei zu starker Erwärmung zu einem Kollaps der Struktur kommt. Im Vergleich zur statischen Gefriertrocknung liegen keine Stofftransportwiderstände vor und die Manteltemperatur kann höher eingestellt werden, wodurch die Trocknungsdauer mit der dynamischen Gefriertrocknung erheblich reduziert werden kann. Durch den teilweisen Partikelaustrag aus dem Mischer in den Zyklon besteht die Möglichkeit, die dynamische Gefriertrocknungsanlage als halbkontinuierliche Trocknungsanlage zu betreiben. Die effektivste Prozessführung liegt bei hohen Drehfrequenzen und gleichzeitig hohen Beladungen, weil somit die höchsten effektiven Wärmeübergangskoeffizienten erzielt werden (siehe Abb. 18), auch weil der zurückbleibende Trockenstoff den Wärmeübergang verbessern kann. Der Einfluss des Abriebs auf die Produkteigenschaften wie z.B. Rehydratisierbarkeit und Lagerstabilität oder Überlebensrate und Stoffwechselaktivität bei der Gefriertrocknung von Mikroorganismen wird später untersucht.

5. Modellierung der Trocknungsdauer für die dynamische Gefriertrocknung (3. Veröffentlichung)

eingereicht am 26.11.2017 revidiert am 23.04.2018 akzeptiert am 17.05.2018

Zitat: Pliske, R.; Müller, U.; Kohlus, R.: "Modellierung der Trocknungsdauer für die dynamische Gefriertrocknung", Chemie-Ingenieur-Technik Nr.90 (8, 2018), Seitenzahl 1097-1103

Modeling drying time of dynamic freeze drying

Roland Pliske, Ulrich Müller, Reinhard Kohlus

Abstract:

Während der dynamischen Gefriertrocknung wird die sich bildende Trockenschicht permanent abgerieben, was eine Steigerung der Trocknungsleistung mit sich bringt. Über die experimentelle Ermittlung der Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit einiger Prozessparameter (Drehfrequenz, Beladung, Trocknungstemperatur) kann der Wärmeübergangskoeffizient mittels des vorgestellten Modells interpoliert werden und daraus die Trocknungsdauer bestimmt werden. Als Modellsysteme wurden Milchkugeln, Milchpellets sowie Starterkulturpellets des Stammes *Pediococcus pentosaceus* verwendet.

During dynamic freeze-drying, the dry layer is permanently rubbed off, which results in an increase in drying performance. By means of the experimental determination of the heat transfer coefficients in dependence of some process parameters (rotational frequency, loading, drying temperature), the heat transfer coefficient can be interpolated by means of the presented model and from this the drying time can be determined. Milk spheres, milk pellets and starter culture pellets of the strain Pediococcus pentosaceus were used as model systems.

Schlagwörter:

Dynamische Gefriertrocknung, effektiver Wärmeübergangskoeffizient, Trocknungsdauer actual heat transfer coefficient, drying time, dynamic freeze-drying

5.1 Einleitung und Problemstellung

Die Gefriertrocknung ist die am häufigsten verwendete Trocknungsmethode für die Konservierung von Mikroorganismen oder für die Trocknung von sauerstoff- und wärmeempfindlichen Gütern. Während der Gefriertrocknung bildet sich eine Trockenschicht aus, die einen Wärme- und/oder Stofftransportwiderstand darstellt. Je nach Trocknungssystem ist entweder der Wärme- oder Stofftransportwiderstand wesentlich für die Trocknungsgeschwindigkeit. Während der letzten 30 Jahre wurden eine Reihe spezieller Anlagentypen entwickelt, um auf die jeweiligen Bedürfnisse des Produktes einzugehen. Für größere Durchsätze wurden z.B. kontinuierliche Tellertrockner entwickelt. Umwälzen Ständiges des Trocknungsgutes führt aufgrund eines besseren Wärmeübergangskoeffizienten bis zu einer zehnmal höheren Trocknungsgeschwindigkeit [53]. Bei der dynamischen Gefriertrocknung wird der Effekt des besseren Wärmeübergangskoeffizienten durch die Trocknungsgutbewegung aufgegriffen. Die Trocknung findet in einem Feststoffmischer statt und die sich bildende Trockenschicht wird permanent abgerieben. Somit wird immer in der Nähe der Eiskristalle getrocknet und eine Trocknung im ersten Trocknungsabschnitt wird erreicht [57]. Zusätzlich kann mit einer höheren Temperatur gearbeitet werden, weil direkt an der Eisoberfläche getrocknet wird. In dieser Arbeit wird die Möglichkeit vorgestellt, die Trocknungsdauer der dynamischen Gefriertrocknung zu berechnen. Weiterhin wird die Trocknungsdauer mit empirischen Ergebnissen der statischen Gefriertrocknung verglichen. Typischerweise wird die Gefriertrocknung in die Sublimationstrocknung (Haupttrocknung) und das Entfernen des gebundenen Wassers (Nachtrocknung) unterschieden. Die in dieser Studie beschriebenen Effekte beziehen sich vorrangig auf die Haupttrocknung.

5.2 Material und Methoden

5.2.1 Modellsubstanz

Die Modellsubstanz für die Überprüfung des mathematischen Modells war fettarme (1,5% Fett), ultrahocherhitzte und homogenisierte Milch mit einem mittleren Trockenstoffgehalt von 0,1066 kg/kg der EUCO GmbH. Die Milch wurde durch Eintropfen in flüssigen Stickstoff (-196°C) eingefroren und die Pellets wiesen eine mittlere Partikelgröße von 4,5 mm auf. Zur Erfassung des Verhaltens grobstückiger Materialien wurden alternativ Milchkugeln mit einem Durchmesser von 17 mm durch langsames Einfrieren in einer entsprechenden Form bei -22°C erzeugt.

Seite 46

Als weiteres Modellsystem wurden auch Starterkulturen getrocknet, hier der Stamm *Pediococcus pentosaceus* (Fa. Chr. Hansen, Pohlheim). Diese Mikroorganismen sind unbewegliche, homofermentative, grampositive und fakultativ anaerobe Kokken. Sie wurden mit flüssigem Stickstoff (- 196°C) schnell eingefroren. Die eingefrorenen Pellets hatten eine mittlere Partikelgröße von 4,5 mm und einen mittleren Trockenstoffgehalt von etwa 0,25 kg/kg. Üblicherweise werden der Zellsuspension vor dem Einfrieren weitere Substanzen (z.B. Maltodextrin, Ascorbinsäure, Saccharose) zugegeben, welche als Gefrierschutzmedium bezeichnet werden. Das Gefrierschutzmedium soll zum einen durch amorphe Strukturen das Bilden von größeren, zellzerstörend wirkenden Eiskristallen verhindern. Zum anderen wird das getrocknete Produkt während der Lagerung vor Oxidation geschützt. Hier wurde auf die Zugabe der oben genannten Substanzen verzichtet, um ein Anschmelzen der Probe in der Pilotanlage sicher auszuschließen.

5.2.2 Dynamische Gefriertrocknungsanlage

Die Trocknung der Milchpellets fand in einer speziellen Gefriertrocknungsanlage statt, welche aus einem Pflugscharmischer (A), einem Zyklon (B) zur Trennung des Wasserdampfes von mitgerissenen Partikeln, einem Wasserdampfkondensator (C), einer Drehschiebervakuumpumpe (D) und einer Kälteanlage (E) besteht (siehe Abb. 24).



Abb. 24: R&I-Fließbild der dynamischen Gefriertrocknungsanlage mit den verschiedenen Messpunkten

Es wurde ein Labor-Pflugscharmischer M5 der Fa. Gebrüder Lödige Maschinenbau (Paderborn) verwendet, welcher die Anforderung geringer Leckageströme bei gleichzeitiger intensiver Bewegung des Trocknungsgutes erfüllt. Bei dem Mischer handelt es sich um einen Pulvermischer mit horizontaler Achse, Pflugschar-förmigen Mischelementen und einer zylindrischen 5 L Trommel mit einer Mantelfläche von 960 cm². Kühlung oder Beheizung des Produktes erfolgt über einen Doppelmantel. Die Drehfrequenz des Mischwerks ist stufenlos von 25 bis 245 min⁻¹ regelbar. Der Kondensator wird, aufgrund einer technischen Limitierung, mittels einer Solekühlung auf -30°C temperiert.

5.2.3 Statische Gefriertrocknungsanlage

Die statische Gefriertrocknung fand in einer Gefriertrocknungsanlage der Fa. FKM (Marburg) statt. Für die Vergleichstrocknungen wurden 500 oder 1500 g Milchkugeln auf der Stellfläche (ca. 940 cm²) von -10°C verteilt. Nach dem Erreichen eines ausreichenden Unterdrucks wurde die Stellflächentemperatur auf 20, 30 oder 40°C erhöht. Ein weiterer Versuchslauf wurde mit 1500 g Milchpellets und einer Stellflächentemperatur von 20°C durchgeführt und mit den Ergebnissen der dynamischen Gefriertrocknung verglichen. Die Kondensatortemperatur betrug bei allen Trocknungsversuchen -30°C.

5.3 Ergebnisse

Für die Modellierung der dynamischen Gefriertrocknung wird ein effektiver Wärmeübergangskoeffizient für die Kontakttrocknung, sowie für den Energieeintrag über Produktreibung, benötigt. Der Wärmeübergang lässt sich für klassische Kontakttrocknungsaufgabe gut durch die Ansätze von Schlünder [70] und Wunschmann [80] bestimmen. Bei der Modellierung des Wärmeübergangskoeffizienten nach Schlünder und Wunschmann wird dabei auf Ergebnisse für trockene Schüttung zurückgegriffen. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zur dynamischen Gefriertrocknung, bei der ein Phasenwechsel des Wassers stattfindet. Daher kommt es nicht zu einer Erwärmung des Partikelinneren, sodass nur der maximale Wärmeübergang von Interesse ist. Dies vereinfacht die Modellierung. Die Daten dieser Modellierung korrelieren jedoch nicht mit den experimentellen Ergebnissen. Dies wird mit der lokalen Druckerhöhung zwischen Partikel und Mischerwand erklärt, die durch die Sublimation entsteht. Der größte Anteil, der an die Partikel übertragenden Energie, wird von der Mischerwand geliefert, wodurch dort der größte Sublimationsstrom und folglich der größte lokale Druckanstieg vorhanden sein wird. Dies schlägt sich in einer sinkenden mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle nieder, die wesentlich für die Seite 48

Berechnung der Wärmeleitung nach Schlünder und Wunschmann ist. Daraus folgt, dass während des Phasenwechsels an der Mischerwand eine erhöhte Wärmeleitung vorhanden ist. Dies entspricht der Datenlage. Die konkrete Situation hängt von der Partikelgröße, Partikelimpuls, mittlerem Gasgesamtdruck in der Trockenkammer und Trocknungsgeschwindigkeit ab. Ein weiterer Grund, dass hier auf empirische Ansätze zurückgegriffen wird, liegt darin, dass die Reibung bei der dynamischen Gefriertrocknung nicht vernachlässigt werden kann [58]. In dieser Arbeit wird auf experimentell, aus der Anlagenkennlinie der dynamischen Gefriertrocknungsapparatur bestimmte effektive Wärmeübergangskoeffizienten (α^*), zurückgegriffen [58]. Die für den Beginn einer Gefriertrocknung ermittelten effektiven Wärmeübergangskoeffizienten wurden mittels einer Anpassungsfunktion über die Drehfrequenz und die Beladung des Feststoffmischers mit Pellets bei einer Manteltemperatur von 0°C aufgetragen (siehe Abb. 25). Die Anpassung des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten über die Beladung wurde mittels einer linearen Approximation durchgeführt. Die entsprechende Masterkurve zur Beschreibung der effektiven Wärmeübergangskoeffizienten ist mit der Gl. 18 beschrieben.

$$\alpha^* = (-1,162 \cdot 10^{-6} \cdot n^2 + 2,175 \cdot 10^{-4} \cdot n + 4,29 \cdot 10^{-2}) \cdot x + (3,26 \cdot 10^{-3} \cdot n^2 + 2,87 \cdot 10^{-1} \cdot n + 9,286)$$

Gl. 18



Abb. 25: Effektive Wärmeübergangskoeffizienten der dynamischen Gefriertrocknungsanlage bei einer Manteltemperatur von 0°C am Beispiel von Milchpellets mit einem mittleren Durchmesser von etwa 4,5 mm aufgetragen über die Beladung des Feststoffmischers von 500 bis 2000 g (entspricht 20 bis 80%) mit verschiedenen Drehfrequenzen des Mischorgans

Die Energie, die vom Doppelmantel auf die Schüttung übertragen wird, wird hauptsächlich zur Sublimation des Eises genutzt (Gl. 19). Die Temperaturdifferenz setzt sich aus den Temperaturen des Mantels und der Schüttung zusammen.

$$\dot{Q} = \alpha^* \cdot A_{Mischer} \cdot \Delta \vartheta = -\dot{m} \cdot \Delta h^{s-\nu} = -\Delta h^{s-\nu} \cdot \frac{dm_{H_2O}}{dt}$$
Gl. 19

Aus der Enthalpiebilanz (Gl. 19) wird die Trocknungszeit berechnet. Dies erfolgt mit der oben beschriebenen Masterkurve (Gl. 18) um der sich verändernden Mischerbeladung Rechnung zu tragen. Die Steigung der linearen Ausgleichsfunktionen bezieht sich in Gl. 18 auf die gesamte Masse im Feststoffmischer (Wasser- und Trockenstoffmasse). Zur Lösung der Differentialgleichung wird die Steigung der Ausgleichsfunktion auf die Wassermasse im Feststoffmischer umgeformt. Es ergibt sich z.B. aus der Steigung bei einer Drehfrequenz von 100 min⁻¹ mit der oben genannten Feuchte (Kap. 5.2.1 **Modellsubstanz**) ein Wert von $0,0593 \frac{W}{m^2 \cdot K \cdot g_{H_2O}}$. Nach dem Einführen der linearen Funktion des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten von der Beladung in der Gl. 19 kann die zu erwartende Trocknungszeit durch Integration berechnet werden (siehe Gl. 20).

$$dt = \frac{\Delta h}{\Delta \vartheta \cdot A_{Mischer}} \cdot \frac{dm_{H_2O}}{(a \cdot (m_{H_2O} - m_0) + b)}$$
Gl. 20

Nach dem Einsetzen der Integrationsgrenzen in die Gl. 20 kann der Trocknungsverlauf während der Haupttrocknung berechnet werden. Für eine Anfangsbeladung des Mischers mit Milchpellets von 20, 40 und 60% (500, 1000 bzw. 1500 g) wurden die Trocknungsverläufe berechnet und in der Abb. 26 dargestellt. Neben den berechneten Verläufen sind auch die experimentellen Verläufe (ermittelt über die Anlagenkennlinie) in der Abb. 26 eingezeichnet.



Abb. 26: Modellierte und berechnete Trocknungsverläufe aus Messwerten der dynamischen Gefriertrocknung mit unterschiedlichen Beladungen von Milchpellets bei einer Manteltemperatur von 0°C, einer Kondensatortemperatur von - 30°C und einer Drehfrequenz von 100 min⁻¹
In der Abb. 26 ist zum Ende der berechneten Trocknungsverlaufskurven aus den Messwerten eine gestrichelte Linie zu erkennen, welche von dem modellierten Verlauf abweicht. Diese Abweichung kommt dadurch zustande, weil zum Ende der Haupttrocknung ein Druckanstieg am Manometer direkt über der Mischkammer (siehe Abb. 24 PI1) wahrgenommen wurde. Dieser Druckanstieg wurde aber nicht von dem Manometer hinter dem Zyklon angezeigt. Mit Hilfe unterschiedlicher Versuchsanordnungen kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Druckanstieg zum Ende der Trocknung am Mischer um ein Artefakt handelt. Durch den Druckanstieg am Mischer resultiert eine größere Druckdifferenz und scheinbar auch eine höhere Trocknungsgeschwindigkeit.

Für den berechneten Trocknungsverlauf wurden die effektiven Wärmeübergangskoeffizienten der Ausgangspartikelgröße verwendet. Der Partikeldurchmesser nimmt während der Trocknung ab, weil die Trockenschicht abgerieben wird. Es zeigt sich, dass die Abnahme des Durchmessers während der Trocknung keinen signifikanten Einfluss auf den berechneten Trocknungsverlauf hat, weil in der Abb. 26 auch zum Ende der Trocknung Abweichungen von höchstens 3% auftreten. Damit kann die Modellierung der dynamischen Gefriertrocknung mit dem effektiven Wärmeübergangskoeffizienten als hinreichend genau angesehen und die Partikelgrößenreduzierung vernachlässigt werden. Zusätzliche wurde der Einfluss der Partikelgrößenänderung untersucht, indem die experimentell ermittelten Trocknungszeiten verglichen wurden. Dazu wurde mit Hilfe der Anlagenkennlinie ermittelt, zu welchem Zeitpunkt die Ausgangsbeladung um 500 oder 1000 g abgenommen hat. Somit ließ sich dann die restliche Trocknungszeit der kleiner gewordenen Partikel ermitteln. Diese Zeiten wurden mit den Trocknungszeiten gleicher Beladung aber Partikel der ursprünglichen Partikelgröße gegenübergestellt. Es hat sich gezeigt, dass bei den Pellets und den Kugeln eine Abweichung von etwa 1 Stunde vorhanden ist. Allerdings sind die berechneten Trocknungszeiten der kleiner gewordenen Pellets (ermittelten mit Hilfe der Anlagenkennlinie) gleichmäßig um die Trocknungszeiten der ursprünglichen Partikelgröße verteilt, während bei den Kugeln die kleiner gewordenen Kugeln stets geringe Trocknungszeiten aufweisen. Dies kann allerdings nicht eindeutig auf den Einfluss der Partikelgröße zurückgeführt werden. Während der Trocknungen der Kugeln werden geringere Trocknungsgeschwindigkeiten erzeugt als bei den Pellets. Das führt dazu, dass das abgeriebene Pulver während der Trocknung nicht vollständig aus dem Mischer ausgetragen wird. Vorhergehende Versuche haben gezeigt, dass das getrocknete Pulver im Mischer die Trocknungsgeschwindigkeit positiv beeinflusst, weil es an der Mischerwand erwärmt wird und anschließend in die Schüttung gelangen kann und somit die Sublimation unterstützt. Auch bei diesem Vergleich konnte kein eindeutiger Einfluss der Partikelgröße auf die Trocknungsgeschwindigkeit nachgewiesen werden.

Es wurden Milchpellets und Milchkugeln bei verschiedenen Manteltemperaturen (30, 60 und 90°C), verschiedenen Drehfrequenzen (25, 75, 150 und 200 min⁻¹) und verschiedenen Beladungen (30 und 70%, bzw. 500 und 1500 g) entsprechend eines vollfaktoriellen Versuchsplans getrocknet um den effektiven Wärmeübergangskoeffizienten zu bestimmen. Der effektive Wärmeübergangskoeffizient hängt linear von der Beladung ab (Gl. 18), sodass mit den Trocknungszeiten von zwei unterschiedlichen Beladungen eine Beziehung für den effektiven Wärmeübergangskoeffizienten (Steigung (a) und Ordinatenabschnitt (b); siehe Gl. 22) berechnet werden kann. Die so bestimmten Steigungen und Ordinatenabschnitte wurden je Partikelgröße für den verwendeten 5-L-Mischer über die Manteltemperatur und die dimensionslosen Froudezahl (Gl. 21) approximiert.

$$Fr = \frac{v^2}{r \cdot g}$$
Gl. 21

$$\alpha^*(\vartheta, x, Fr) = a(\vartheta, Fr) \cdot x + b(\vartheta, Fr)$$
Gl. 22

Die Gl. 22 beschreibt die Abhängigkeit des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten von der Drehfrequenz (Fr-Zahl), der Beladung und der Manteltemperatur. Der Zusammenhang zwischen effektiven Wärmeübergangskoeffizient und der Drehfrequenz kann damit begründet werden, dass mit steigender Drehfrequenz mehr Partikel gleichzeitig Kontakt mit der Mischerwand haben, weil das Gut von der Schubmischung über die Wurfmischung zur Ringmischung bewegt wird. Die vollständige Ringmischung wird in diesem Mischer allerdings nicht erreicht. Bei Verwendung einer höheren Drehfrequenz wird zudem mehr kinetische Energie durch Reibung in Wärme umgewandelt. Mit steigender Beladung des Mischers nimmt der statische Druck durch die Erhöhung der Schicht zu und die Reibung. Der Einfluss der Manteltemperatur auf somit den effektiven Wärmeübergangskoeffizienten kann voraussichtlich als Artefakt angesehen werden und kann darauf zurückgeführt werden, dass der gebildete Wasserdampf nicht schnell genug zum Wasserdampfkondensator transportiert werden kann und zum Teil aufgestaut wird.

Der Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Trocknungszeiten beider Milchsysteme mit unterschiedlichen Trocknungsparametern ist in der Abb. 27 (Milchpellets) und Abb. 28 (Milchkugeln) dargestellt. Zusätzlich wurden noch weitere Versuche bei den oben genannten Drehfrequenzen und Manteltemperaturen bei einer Beladung von 1000 g durchgeführt. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in der Abb. 27 und Abb. 28 dargestellt.



Abb. 27: Berechnete und experimentell ermittelte Trocknungszeit von dynamisch gefriergetrockneten Milchpellets bei verschiedenen Trocknungsbedingungen (die Farbe repräsentiert die entsprechende Manteltemperatur während der Trocknung (hellgrau = 30°C; dunkelgrau = 60°C; schwarz = 90°C), die Füllung entspricht der Froudezahl während der Trocknung (horizontale Streifen = 0,07; vertikale Streifen = 0,60; quergestreift von oben links nach unten rechts = 2,39; quergestreift von unten links nach oben rechts = 4,25) und die Form entspricht der Beladung während der Trocknung (Kreis = 20% (500 g); Dreieck = 40% (1000 g); Quadrat = 60% (1500 g))

In der Abb. 27 ist zu erkennen, dass die berechnete Trocknungszeit für die Milchpellets bei drei Versuchsbedingungen (Manteltemperatur/Froudezahl/Anfangsbeladung) (60°C/0,07/1000 g, 60°C/0,07/500 g und 90°C/0,07/1000 g) zwischen 36 bis 45% von der empirischen Trocknungszeit unter- und überschätzt wird und bei weiteren fünf Versuchsbedingungen (30°C/4,25/1500 g, 60°C/2,39/500 g, 30°C/4,25/1000 g, 60°C/0,60/1000 g und 60°C/0,07/1500 g) liegt die Abweichung zwischen 20 bis 30%. Bei den restlichen Versuchen liegt die Abweichung zwischen 0 und 18%.



Abb. 28: Berechnete und experimentell ermittelte Trocknungszeit von dynamisch gefriergetrockneten Milchkugeln bei verschiedenen Trocknungsbedingungen (die Farbe repräsentiert die entsprechende Manteltemperatur während der Trocknung (hellgrau = 30°C; dunkelgrau = 60°C; schwarz = 90°C), die Füllung entspricht der Froudezahl während der Trocknung (horizontale Streifen = 0,07; vertikale Streifen = 0,60; quergestreift von oben links nach unten rechts = 2,39; quergestreift von unten links nach oben rechts = 4,25) und die Form entspricht der Beladung während der Trocknung (Kreis = 20% (500 g); Dreieck = 40% (1000 g); Quadrat = 60% (1500 g))

Alle berechneten Trocknungszeiten für Milchkugeln decken sich gut mit den experimentell ermittelten Zeiten, mit einer Ausnahme (siehe Abb. 28). Bei diesem Versuch (30°C/0,60/1000 g) wird eine Abweichung von 13% ermittelt. Bei den restlichen Versuchen liegt die Abweichung zwischen 0 und 9%. Diese geringen Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Trocknungszeiten bei diesen Partikelgrößen zeigen erneut, dass das Modell als unabhängig von der Partikelgrößenänderung während der Trocknung angenommen werden kann.

Einige Pellets sammelten sich während der Trocknung in den Toträumen des Feststoffmischers. Diese haben während der Trocknung weniger Energie für die Sublimation des Wassers aufgenommen als die bewegten Pellets. Somit trockneten die in den Toträumen befindlichen Pellets noch, obwohl die während der Trocknung in Bewegung befindlichen Pellets frei von Eis waren. Aus diesem Grund war eine eindeutige Identifizierung des Trocknungsendes bei den Pellets nicht immer gewährleistet und es kommt zu Unterschieden von empirischen und modellierten Trocknungszeiten. Bei den Kugeln war das Erkennen des Trocknungsendes eindeutiger. Das Trocknungsende wurde als der Zeitpunkt definiert, an dem die Manometer des Mischers (PI 1) und des Zyklons (PI 2) identische Drücke anzeigten (siehe Abb. 24). Bei den Pellets und den Kugeln hat das getrocknete Pulver im Mischer nach der vollständigen Trocknung bei Manteltemperaturen ab 60°C Verfärbungen aufgezeigt. Dies deutet darauf hin, dass unter physikalischen Gesichtspunkten mit hohen Temperaturen bei der dynamischen Gefriertrocknung gearbeitet werden kann, aber die Produktqualität ebenfalls berücksichtig werden muss.

Die Ergebnisse aus den Abb. 27 und Abb. 28 zeigen, dass die berechneten Trocknungszeiten durch das permanente Abreiben der Trockenschicht in einer großen Spanne der Beladung und Drehfrequenz valide sind.

Zur Überprüfung der Anpassungsfunktionen zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten von Pellets werden auch 3 verschiedene Trocknungen von Starterkulturen durchgeführt, welche dieselbe Partikelgröße aufweisen, aber eine andere Anfangsfeuchte und Trocknungsverhalten. Die empirischen und berechneten Trocknungszeiten der Milchpellets und Starterkulturen (bei gleichen Trocknungsparametern) sind in der Abb. 29 dargestellt.



Abb. 29: Berechnete und experimentell ermittelte Trocknungszeiten von Milch- und Starterkulturpellets bei unterschiedlichen Trocknungsbedingungen

Aus der Abb. 29 ist zu erkennen, dass die modellierte Trocknungszeit immer einen geringeren Wert annimmt, als die experimentell ermittelte Trocknungszeit. Die Abweichung beider Trocknungszeiten bei den Milchpellets liegen zwischen 13 bis 18% und bei den Starterkulturen zwischen 5 bis 21%. Bei beiden Stoffsysteme liegt die Abweichungen in einem ähnlichen Bereich und in ist vergleichbar mit den Abweichungen aus Abb. 27. Die Ergebnisse dieser durchgeführten Trocknungen deuten darauf hin, dass bei der Berechnung des effektiven Wärmeübergangskoeffizientens kein signifikanter Einfluss des Stoffsystems vorhanden ist.

Für die Prüfung der Wirtschaftlichkeit der dynamischen Gefriertrocknung werden berechnete Trocknungszeiten der dynamischen Gefriertrocknung mit experimentell ermittelten Trocknungszeiten der konventionellen statischen Gefriertrocknung bei verschiedenen Temperaturen verglichen. Aufgrund der geringen Abweichung der gemessenen und berechneten Trocknungszeit für Seite 55 die Kugeln, wurden hauptsächlich die Kugeln für weitere Vergleiche zwischen der statischen und dynamischen Gefriertrocknung herangezogen. Bei der Trocknung der Milchkugeln im statischen Gefriertrocknung liegt bei der geringen Beladung (500 g) nur eine Schicht der Milchkugeln vor, bei der höheren Beladung (1500 g) konnten die Milchkugeln in 2 Schichten auf der Stellfläche platziert werden. Die Trocknungszeiten bei verschiedenen Trocknungsbedingungen sind in der Abb. 30 dargestellt.



Abb. 30: Trocknungszeiten von statisch und dynamisch getrockneten Milchkugeln bei verschiedenen Trocknungsbedingungen

Aus der Abb. 30 ist zu erkennen, dass eine signifikante Reduzierung der Trocknungszeit erfolgt, wenn von der statischen zur dynamischen Gefriertrocknung gewechselt wird. Im Vergleich zur statischen Gefriertrocknung wird bei der dynamischen Gefriertrocknung die Dauer um den Faktor 2,5 bei geringer Drehfrequenz des Mischorgans (25 bis 75 min⁻¹) und um den Faktor 2,5 bis 6,5 bei höheren Drehfrequenzen reduziert.

Zur weiteren wirtschaftlichen Prüfung der dynamischen Gefriertrocknung wird auch ein Vergleich der Trocknungszeit von statisch und dynamisch getrockneten Milchpellets durchgeführt, weil die Partikelgröße der Pellets fast ausschließlich in der Industrie verwendet wird. Dazu werden 1500 g Milchpellets im statischen Trockner bei einer Stellflächentemperatur von 20°C getrocknet. Diese benötigen für die vollständige Trocknung etwa 80 h. Bei der dynamischen Gefriertrocknung wird bei gleicher Manteltemperatur für verschiedene Drehfrequenzen die Zeit bis zur vollständigen Trocknung ermittelt. Die Trocknungsdauer im Feststoffmischer liegt zwischen 8,0 und 13,5 h. Im Vergleich zur statischen Gefriertrocknung wird bei der dynamischen Gefriertrocknung die Dauer um den Faktor 5 bei 25 min⁻¹ des Mischorgans und um den Faktor 10 bei 245 min⁻¹ reduziert.

5.4 Schlussfolgerung

Die dynamische Gefriertrocknung zeichnet sich dadurch aus, dass die Trockenschicht kontinuierlich abgerieben wird und dadurch erhöhte Trocknungsgeschwindigkeiten realisiert werden. Der Prozess wird im Gegensatz zur statischen Gefriertrocknung durch den Wärmeübergang zum bewegten Partikel und nicht durch den Transportwiderstand dominiert. Es ist zu erwarten, dass der Vorteil der dynamischen Gefriertrocknung mit abnehmenden Ausgangspartikelgrößen geringer wird, da der Transportwiderstand aufgrund der geringen Partikelgröße kleiner ist. Dies konnte experimentell nicht bestätigt werden. Bei einer Beladung des Mischers von 1500 g Milchpellets mit 4,5 mm Durchmesser und einer Manteltemperatur von 20°C konnte die Trocknungszeit im Vergleich zur statischen Gefriertrocknung um den Faktor 5 reduziert werden, während bei den Milchkugeln, Durchmesser 17 mm, die Trocknungsdauer um den Faktor 2,5 reduziert werden kann. Ein Grund für diese Ergebnisse ist, dass bei identischen Ausgangsmassen eine größere Gesamtoberfläche bei den kleineren Partikelgrößen vorliegt und das Trocknungsgut nimmt aufgrund der höheren Anzahl an Kontaktpunkten mehr Energie über den Mantel auf. Zusätzlich entsteht durch die größere Oberfläche mehr Reibung während der Bewegung und die dadurch in Wärme umgewandelte Energie steht auch für die Sublimation zur Verfügung. Die Änderung der Partikelgröße während der Gefriertrocknung hat keinen signifikanten Einfluss auf die Trocknungsgeschwindigkeit. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass die Anzahl an Kontaktpunkten vom Trocknungsgut zur Mischerwand konstant bleibt. Damit lässt sich die Trocknungsdauer der dynamischen Gefriertrocknung in Abhängigkeit der Anfangsbeladung, Trocknungstemperatur und Drehfrequenz des Mischers ausreichend genau vorausberechnen. Somit kann geprüft werden, ob unter optimalen Trocknungsbedingungen des Gutes, bezogen auf die zu erwartende Produktqualität, durch Verwendung der dynamischen Gefriertrocknung eine Zeitersparnis möglich realisiert werden kann.

Die Versuchsparameter für die dynamische und statische Gefriertrocknung der Milchpellets und -kugeln wurden so ausgewählt, dass eine Gefriertrocknung noch möglich war, ohne dass das Trocknungsgut anschmilzt oder die Kollapstemperatur überschritten wurde. Ein Überschreiten der Kollapstemperatur hätte zur Folge, dass es zum Verschließen der Kapillaren kommt, weil das getrocknete Material zu 'fließen' beginnt. Diese Veränderungen wurden bei den beschriebenen Versuchen nicht beobachtet und auch keine Änderung der Produktstruktur. Durch einen Kollaps resultieren längere Trocknungszeiten, weil der Wasserdampf schlechter aus dem Trocknungsgut diffundieren kann. Weil bei der dynamischen Gefriertrocknung die Trockenschicht abgerieben wird, ist eine Trocknung bei höheren Temperaturen möglich. Das führte dazu, dass bei hohen Manteltemperaturen (> 40°C) das nicht ausgetragen Milchpulver eine Verfärbung aufgewiesen hat und somit die Qualität des Produktes negativ beeinflusst wurde. Es ist zu erwarten, dass auch die Qualitätsmerkmale Thiamin (Vitamin B12), Lysin oder Hydroxymethylfurfural (HMF) beeinflusst werden [23]. Bei dem Vergleich der statischen mit der dynamischen Gefriertrocknung kann beim Trocknen von 500 g Milchkugeln und einer Drehfrequenz von 25 min⁻¹ gezeigt werden, dass die dynamische Gefriertrocknung etwa um den Faktor 2,5 schneller und bei 200 min⁻¹ um den Faktor 6,5. Bei höheren Beladungen nimmt der effektive Wärmeübergangskoeffizient zu und somit nimmt die Trocknungsdauer ab. Bei einer Beladung des Mischers mit 1500 g Milchkugeln und einer Drehfrequenz von 200 min⁻¹ wurde die Trocknungsdauer um den Faktor 5 reduziert. Im Vergleich zur von Oetjen [53] beschriebenen Vibrationstrocknung konnte eine Verzehnfachung der Trocknungsleistung nur bei der Trocknung von Pellets mit hoher Drehfrequenz gefunden werden. Bei anderen Versuchsparametern ist der Faktor geringer. Im Vergleich zur statischen Gefriertrocknung kann die Trocknungsdauer mit der dynamischen Gefriertrocknung für alle betrachteten Parameter signifikant reduziert werden.

6. Influence of dynamic freeze-drying on the activity and survival rate of starter cultures (4. Veröffentlichung)

eingereicht am 15.07.2018

Roland Pliske, Umut Isik, Harald Weber, Jan Ebbecke, Ann-Katrin Wienecke, Ulrich Müller, Reinhard Kohlus

Abstract:

In dynamic freeze-drying, compared to conventional (static) lyophilisation, the frozen bulk material is kept in motion in a solid mixer. The just formed drying layer is rubbed off and the drying rate is increased compared to the static lyophilisation. The aim is to compare the survival rate and metabolic activity of the starter culture *Pediococcus pentosaceus* after static and dynamic freeze-drying. In further experiments the influence of the stress by the mixer was investigated. For this purpose, the microorganisms were static freeze-dried and then stressed under various conditions (temperature, rotation frequencies). The results of these experiments show that the survival rates of dynamic freeze-dried were decreased of round about 50% by dynamic freeze-drying in comparison to static freeze-dried but the creation of lactic acid by the obtained culture with a reduced cell numbers is as fast. This result leads to a hypothesis of "stress activation" during dynamic freeze-drying.

Keywords:

dynamic freeze-drying, starter culture, Pediococcus pentosaceus, survival rate, stress activation

6.1 Introduction

Freeze-drying (lyophilisation) is a "state of art" technology for drying starter cultures as freeze-drying is carried out at low oxygen levels and at low temperatures by sublimating the water of a product. Starter cultures are microorganisms being added to raw materials or to the food products, to forming aroma substances, displacing foreign microorganisms or to protect raw material against other microorganisms e.g. by creating lactic acid or antimicrobial metabolite. Prior to cooling the cell suspension is added, in most cases even more substances. Usually these are polyhydroxy compounds which prevent crystallization of water during the cooling process and large ice crystals having sharp edges cannot be formed; otherwise cell membranes could be damaged. This treated cell suspension is often added dropwise into liquid nitrogen (-196°C) for cooling. This entails two benefits. On the one hand, pellets with a diameter between 3 and 6 mm are formed, which have at the end of freezedrying a low heat and mass transfer resistance of the single particle. On the other hand, crystallization of the water is suppressed by means of the high super-cooling of the suspension. Freeze-drying is a gentle technology but very time-consuming, as low temperatures and low partial pressure differences are applied. During drying heat and/or mass transfer resistances are built up in the form of a growing dry product layer by which the process is slowed down additionally. By means of the new process of the dynamic freeze-drying the long drying times of the classic lyophilisation can be reduced. The agitation in the solid mixer leads to a rubbing-off of the just dried layer and brings forth a powder product. In contrast to static freeze-drying, it is not necessary to carry out a further grinding step at the end of dynamic freeze-drying. As a result of rubbed-off dried layer, freeze-drying with a high drying rate is possible (first drying section) [57]. At the same time, the movement of the pellets results in an improved heat transfer from the solid mixer to the bulk material [58].

In this work, the survival rate and the metabolic activity are examined while drying the microorganism *Pediococcus pentosaceus* by means of dynamic freeze-drying. Apart from the investigations on dynamic and static dried microorganisms, additional investigations were carried out on material having already been dried by static freeze-drying. It is examined what influence the stress of the mixer has on the germ count and metabolic activity of the microorganisms. For this purpose, the rotation frequency of the mixer and the double-jacket temperature are varied.

6.2 Materials and Methods

6.2.1 Sample material

The tested microorganisms are *Pediococcus pentosaceus*, kindly provided by Chr. Hansen. They are homofermentative, gram-positive and facultative anaerobic cocci. They are frozen rapidly with liquid nitrogen (-196°C) as well as slowly frozen in a freezer at -22°C. The rapidly frozen pellets have an average particle size of $4.5 \cdot 10^{-3}$ and the slowly frozen pellets of about $1.5 \cdot 10^{-2}$ m. Further substances (e.g. ascorbic acid, maltodextrin, and furthermore) are usually added to the cell suspension prior freezing. These are referred to as a protective medium, which is intended, on the one hand, to prevent the formation of larger, cell-destroying ice crystals and, on the other hand, to protect the dried product from oxidation. Here, these substances were not added, because the sample would melt in the dynamic freeze-drying system due to the absence of a suitable low-temperature cooling system. Some values of static freeze-dried samples are originated of routine production by Chr. Hansen. Chr. Hansen is using protective medium during routine production.

6.2.2 Dynamic freeze-drying set-up

The drying of the samples is carried out in a special freeze-drying apparatus, which consists of a plowshare mixer (A), a cyclone (B) for separating the water vapor from entrained particles, a water vapor condenser (C), a rotary vane pump (D) and a refrigeration system (E) (see Abb. 31).



Abb. 31: R & I flow diagram of the dynamic freeze-drying plant with the various measuring points

The plow-share mixer is type M5 of Gebrüder Lödige Maschinenbau (Paderborn, Germany) due to its low leakage currents. It consists of a horizontal, cylindrical 5 L drum. Cooling or heating of product is possible via a double jacket (temperatures between 0 to 60°C can be fixed). The rotation frequency of the mixer during the experiments was between 25 and 150 min⁻¹. The condenser was cooled to -30°C by means of brine cooling.

In order to investigate the influence of stress, this system was also used. However, static freeze-dried microorganisms have already been added to the system.

6.2.3 Static freeze-drying plant

A portion of the microorganisms without protective medium was dried in a static freeze-dryer from FKM (Marburg, Germany). Initially the shelf was cooled to -10°C before inducting the material, and afterwards it was heated to 20°C. The condenser had a temperature of -30°C, and the pressure in the drying chamber was below 30 Pa.

6.2.4 Experimental execution

In the first part, the starter cultures are frozen at different temperatures and dynamic freeze-dried with different rotation frequencies of the mixer in order to detect the resilience of the starter cultures in conjunction with dynamic freeze-drying. The determined germ counts of the different Seite 62

experiments are compared with the original germ count of the cell suspension before freezing. In addition, the germ counts of industrial drying with protective medium were used for comparison. In the second part, a possible stress activation of the dried microorganisms should be checked by aftertreate the dried starter cultures. For this purpose, the bacterial count and the metabolic activity of static freeze-dried and aftertreated starter cultures are compared. For the aftertreatment, the static freeze-dried starter cultures are added to the dynamic freeze-drying equipment and treated for 1 h at different temperatures and rotation frequencies.

6.2.5 Microbiological methods

The drop plate method was applied for determining the germ count. The sample was distributed with an appropriate dilution to an MRS agar and then anaerobically incubated for 72 hours at 30°C. Some samples were analyzed by means of flow cytometry (Sysmex CyFlow Space - Japan) for germ count by cooperation partner Chr. Hansen. Principle of this applied flow cytometry method is staining dual nucleic acid with a dye. Therefore, permeant dye SYTO® 24 (fluorescence emission maximum at 515 nm) and cell impermeable dye Propidium iodide (fluorescence emission maximum at 620 nm) are used. Propidium iodide penetrates only solely damaged membranes and stains it red as opposed to SYTO® 24. SYTO® 24 permeates the membrane of undamaged cells and stains it with green fluorescence. In the evaluation of the measurement it can be distinguished between active (bright green), damaged (green and red) and inactive/dead (red) cells [18].

The metabolic activity was determined in MRS-like medium. This medium comprised sodium chloride (60 g/L), glucose (2.2 g/L), sodium acetate (1 g/L), dipotassium hydrogen phosphate (2.6 g/L), polysorbate 80 (1 g/L), manganese sulphate (0.1 g/L), beef extract (30 g/L) and bacto yeast extract (5 g/L) (all by Carl Roth; Germany). 1.2 g of microorganisms was introduced into 100 mL of isotonic sodium chloride solution. 5 g of this solution and 10 mL manganese solution (\approx 2.7 mol/L) was added to 100 mL sodium chloride solution. Finally 2.5 g of this solution was added into 210 mL of MRS-like medium, and a change in the pH-value was measured at an ambient temperature of 24°C, because these starter cultures are applied at this temperature. At the starting point of measurement the pH-value of the medium is 5.8. A characteristic measured variable is the duration until the end of the lag phase (corresponding to a change in the starting pH-value of 0.05). A further relevant parameter is the shortest possible duration until the pH-value of 5.3 is reached ($t_{ph5.3}$). The starter cultures are used, inter alia, for the production of raw sausages, and the pH-value has to be lowered to 5.3 as quickly as possible during ripening of the sausages in order to be able to displace foreign germs.

6.3 Results and Discussion

a. Dynamic freeze drying of frozen pellets

Even freezing of a cell suspension can reduce the germ count due to concentration of salts or acids/alkalis [8]. It is well known from literature that the survival rate of smaller and thinner microorganism is higher when freezing rate becomes higher [8, 42, 49, 68]. Therefore, in this project, two different freezing rates were applied to the model germ *Pediococcus pentosaceus*. The germ count was determined from these samples by means of flow cytometry. As already described no protective medium was added to the microorganism suspension prior freezing. Rapidly frozen (at - 196°C) samples contained about 10% of inactive cells, while slowly frozen (- 22°C) sample contained 15% of inactive cells (see Abb. 32). The results of germ count after freeze-drying are also shown in Abb. 32. The germ count of static freeze-drying decreased of approximately 25% based on original value ($6.7 \cdot 10^{11}$ cfu/g). The measurement of this value was carried out at Chr. Hansen in routine production. For this reason the protective medium was added to the cell suspension before freezing. After dynamic freeze-drying the germ count decreases more than after static freeze-drying. The survival rate is between 10 and 40% (see Abb. 32). Freezing rate, loading of the mixer (constant at 30%), rotation frequency of the mixer and sampling location are indicated below the bars.



Abb. 32: Germ count (Pediococcus pentosaceus), determined by flow cytometry, relative to the dry matter mass, the differently frozen samples, the industrially static freeze-dried sample with a protective medium and the dynamic freeze-dried samples without protective medium. In dynamic freeze-dried samples, the freezing rate (rapid at -196°C, slow at -22°C), the loading of the solid mixer, the rotation frequency of the mixing and the sampling point are listed in the legend

One reason for different survival rates after freezing could be an influence of ice crystals. High freezing rate generates small ice crystals and partially amorphous structure, on the other hand, low freezing rates generates big and sharp ice crystals, which could damage membranes of microorganisms. These results accord with references [4, 45, 48]. The reduction in the germ count

after static freeze-drying could also be due to the fact that the added water caused cell damage at reconstitution. The water diffused slowly into the interior of the cell, causing a high concentration at the beginning of reconstitution, which can lead to death, especially for non-lethally damaged cells [64]. High reduction of germ count by dynamic freeze-drying could be an influence of high shear stress through plow-share mixer, especially at the end of drying, because cooling by sublimation does not exist. Thus, the product might have been overheated in some places.



Abb. 33: pH profiles of the frozen cells (Pediococcus pentosaceus), the static freeze-dried sample (with and without the protective medium) and the dynamic freeze-dried samples. In dynamic freeze-dried samples (without protective medium), the freezing rate (rapid at -196°C, slow at -22°C), the loading of the solid mixer, the rotation frequency of the mixing and the sampling point are listed in the legend

So-called acidification curves of the different samples are given in Abb. 33. All curves have sigmoid character with a lag-phase of very different duration. The duration of the lag phases corresponds to the same order as the germ count of all freeze-dried samples. For this reason, the lag phase is not further examined. Another relevant quality parameter of the starter cultures is the time to lower pH-value to 5.3 of nutrient medium ($t_{ph5.3}$). The cells with the high freezing rate in liquid nitrogen and subsequent thaw require $t_{ph5.3} = 5.2$ h, while the slowly frozen cells (frozen in a freezer cabinet at - 22°C) need about 7.2 h. Furthermore, it can be seen that static freeze-dried sample with protective medium took almost twice the time $t_{ph5.3}$ as undried samples. All the dynamic freeze-dried samples obtained by different process parameters required the longest time for pH-value reduction. One possible reason could be that no protective medium was added to samples prior freezing. As a result, cells could have died during freezing. In addition, components of this medium ensure that in the freeze-drying removed water molecules are exchanged at the cell membrane with other compounds by means of hydrogen bonds. If these compounds are not present in the medium during freezing, a

change in the membrane may occur during drying [14], and the cells could be destroyed. This also results in low metabolic activity.

Determination of metabolic activity of two static freeze-dried samples without prior addition of protective medium (see Abb. 35 and Abb. 37) need a duration $t_{ph5.3}$ of 20 h and is therefore of same magnitude as dynamic freeze-dried samples also without a protective medium.

The dynamic freeze-dried samples show a correlation between metabolic activity and freezing rate. Thus, rapidly frozen cells have a higher metabolic activity than slowly frozen cells. This suggests that there is a correlation between germ count (see Abb. 32) and metabolic activity and corresponds to the results of Gehringer and Muschkowitz [7, 47]. In Abb. 33 is plotted an additional acidification point of a static freeze-dried sample without protective medium. This measurement point is derived from two independent experiments in which the microorganisms were static freeze-dried, and the metabolic activity was subsequently determined. All measuring points of the two test series are shown in Abb. 35 and Abb. 37.

Also, in Abb. 33, acknowledge that the slopes of each curve are similar in the linear range. For this reason, the entire curve is omitted below, and only times up to the pH value of 5.3 are used. It can be seen that all dried samples have a more extended lag phase than undried samples. One reason for this could be a higher initial germ count. Another reason could be that dried microorganisms must first diffuse water into cells before there metabolism to produce acid starts.

Germ count and metabolic activity, too, decrease after dynamic freeze-drying. It can be assumed that the greatest damage occurs at the end of the drying process because high energy points are reached by mechanical power input and this strong short-term heating is no longer reduced by the terminating sublimation.

b. Aftertreatment of freeze-dried samples

It could be shown that dynamic freeze-dried microorganisms with a lower germ count need the same time to reduce the pH-value of a nutrient medium as static freeze-dried microorganisms with a higher germ count. On reason could be a stress activation of dynamic freeze-dried cells. For this reason, rapidly frozen pellets were completely dried in a static freeze-dryer at a shelf temperature of 20°C and a condenser temperature of -30°C (reference sample). Subsequently, static freeze-dried pellets were afterwards stressed for 1 h at different rotation frequencies (25, 75 and 150 min⁻¹) and different jacket temperatures (10 and 30°C). After this aftertreatment, germ count was determined by means of a drop plate method (double determination) from all samples. The results of the germ count determination are shown in Abb. 34.



Abb. 34: Germ count (with drop plate method) of the model germ (Pediococcus pentosaceus) after the respective treatment of the previously dried material in a static freeze-dryer (shelf temperature 20°C and condenser temperature - 30°C) in a solid mixer at different rotation frequencies and stress times. The reference conforms to the static freeze-dried cells

Abb. 34 shows that germ count decreases with increasing frequency of the mixer rotation what gives more stress to the microorganisms. There is one exception at a rotation frequency of 150 min⁻¹ and 10°C. The germ count is higher than at a rotation frequency of 75 min⁻¹. By comparing Abb. 32 and Abb. 35, germ count at Abb. 34 is higher, although the same samples from the same batch were used. This could be explained by statistical variation of the analyzing method. The method for determining the microbial count of Abb. 32 is the flow cytometry and for determining the microbial count of Abb. 34, the drop plate method was applied. With flow cytometry, the active cells were counted, however, not the damaged cells being still alive. At drop plate method both kinds of cells were detected.

The Abb. 35 summarizes the times $t_{ph5.3}$. All times are more or less in same range of round about 20 h.



Abb. 35: Measurement times up to a lowering of the pH to 5.3 of differently claimed samples (Pediococcus pentosaceus) in the dynamic freeze-drying plant and the reference sample which was dried in static freeze-dryer at a shelf temperature of 20°C and a condenser temperature of -30°C

These results shows, that the durations to reduce the pH-value of nutrient mediums down to 5.3 are in same range although the germ counts are partwise very different. The more stressed samples (10°C, 75 min⁻¹, 1 h and 30°C, 150 min⁻¹, 1 h) with a lower germ count can lower pH-value about as fast as samples which are not so strongly stressed (high germ count). This may be possible if survived cells have a higher metabolic activity.

Further tests were carried out to ensure the results of the aftertreatment of microorganisms. The essential difference to the above-mentioned experiments is that germ count determination was carried out by means of flow cytometry and metabolic activity determination at Chr. Hansen. The samples were stressed for 1 h at different rotation frequencies (25, 75 and 150 min⁻¹) and at different jacket temperatures (0, 30 and 60°C). The results of germ count determination are shown in Abb. 36.



Abb. 36: Germ count of active cells (Pediococcus pentosaceus) after the respective treatment of the previously dried material in a static freeze-dryer (shelf temperature 20°C and condenser temperature -30°C) in a solid mixer at different temperatures and rotation frequencies for 1 h each. The reference value is the total count of the reference sample (6.02 · 1011) obtained from the static freeze-dryer because the total count has decreased for each dynamic freeze-dried sample with increased rotation frequency

It can be seen in Abb. 36 that germ count decreases (again) with increasing rotation frequency of a plow-share mixer. However, the jacket temperature has no significant effect on germ count. It is also clear to see that the highest number of cells is obtained after static freeze-drying.

In addition to germ count, metabolic activity was also determined from the reference and samples claimed at 75 min⁻¹. The durations until pH-value of 5.3 is reached are shown in Abb. 37.



Abb. 37: Measurement times up to a lowering of the pH to 5.3 of differently claimed samples (*Pediococcus pentosaceus*) in dynamic freeze-dryer plant at a rotation frequency of 75 min-1 at various temperatures and the reference sample in static freeze-dry with shelf temperature at 20°C and a condenser temperature at -30°C

The reference sample needs round about 20 hours to lower pH-value of the nutrient medium to 5.3, whereas samples from dynamic freeze-dryer require a maximum of 18 hours, and sample at 0°C jacket temperature needs less than 17 hours. Stress at the end of dynamic freeze-drying has two different influences on the microorganisms. On the one hand, the number of active cells decreases as

rotation frequency increases (see Abb. 34 and Abb. 36), but, on the other hand, lower number of microorganisms has a higher metabolic activity. This could be the reason why pH-value of these samples decreased more quickly. After evaluation of these experiments, it is to be assumed that microorganisms are subjected to stress activation at the end of dynamic freeze-drying.

Consequently, dynamic freeze-drying causes germ count reduction. The exact cause of the germ count reduction and the timing of the effect are currently not clear. But at the same time less living microorganisms can lower the pH of a nutrient medium faster than a higher number of static freeze-dried microorganisms. The presented results show that a stress activation of the microorganisms is probably at the end of the dynamic freeze drying. This also coincides with the first presented results (see part a), because the drying was still partly incomplete there and thus the stress activation was not very pronounced.

In case of preservation processes of microorganisms in which the number of active microorganisms is decisive, the static freeze drying continues to be appropriate. However, if the metabolic activity is more important than the number of microorganisms, dynamic freeze-drying could be the method of choice because, on the one hand, the drying time is reduced [57] and, on the other hand, the same yields are obtained.

6.5 Outlook

However, it is still necessary to check whether the quality of the final product (e.g., raw sausages) remains unchanged when the starter cultures are conserved by means of dynamic freeze drying. It has not yet been investigated how long after the dynamic freeze drying the stress activation of the microorganisms has taken place. It has also not yet been investigated whether stress activation is present in different genus of lactic acid bacteria. This will be the focus of further investigations. Furthermore, the comparison of industrially and dynamic freeze-dried microorganisms (each with a protective medium) will take place shortly, if the equipment is available. On the basis of the results presented here, it can be assumed that after the addition of the protective medium and subsequent dynamic freeze-drying, similar durations for the pH-value reduction will be achieved as after static freeze-drying. This item, too, should be checked in further works.

7. Einfluss der Partikelgrößenänderung während der dynamischen Gefriertrocknung (Vortrag zur Vorbereitung einer Publikation)

vorgetragen am 05.03.2018 ProcessNet-Fachgruppe Lebensmittelverfahrenstechnik 05./06. März 2018 Berlin

Roland Pliske, Ulrich Müller, Reinhard Kohlus

Bei der dynamischen Gefriertrocknung, bei welcher die Trockenschicht während der Trocknung abgerieben wird, ist eine Trocknung bei einem konstanten Trocknungsgutpartikeldurchmesser nicht möglich. Der Durchmesser der Partikel nimmt stetig ab, bis das Gut vollständig getrocknet ist. Wie bereits im Kap. 2.5 (Kontakttrocknung) beschrieben, hat die Ausgangspartikelgröße einen Einfluss auf den Wärmeübergangskoeffizient und somit auch auf die Trocknungskinetik (siehe Gl. 7). Bei der Berechnung des Wärmeüberganges der Kontakttrocknung wird angenommen, dass die Wärmeübertragung als instationäre Wärmeleitung während des Partikel-Wand Kontaktes und während der Annäherung des Partikels zur Wand stattfindet. Dabei kommt der Kontaktzeit eine wesentliche Bedeutung zu. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich beim Zusammentreffen zweier Partikel bei der dynamischen Gefriertrocknung um einen elastischen Stoß handelt. Zur Abschätzung der Kontaktzeit während des Stoßes wird Gl. 23 von Hertz verwendet [15].

$$t = k \cdot d_{Partikel} \cdot \left(\frac{\rho^2 \cdot (1-\nu)^2}{u \cdot G^2}\right)^{0,2}$$
Gl. 23

Die Kontaktzeit wird für die größeren Pellets (Durchmesser 17 mm) abgeschätzt, da mit kleinerer Partikelgröße, bei sonst identischen Bedingungen, die Kontaktzeit abnimmt. Für die Dichte (ρ) wird 1000 kg/m³, für die Querkontraktionszahl von Zucker (ν) 0,28, für das Schubmodul von Zucker (G) 2,1 GPa, für die Konstante (k) 2,215 und als Umfangsgeschwindigkeit (u) 1 m/s (entspricht einer Drehfrequenz von 100 min⁻¹) angenommen. Daraus ergibt sich eine Kontaktzeit von etwa 0,1 ms bei einem Stoß von zwei elastischen Partikeln. Nach Wunschmann und Tsotsas [73, 80] ist im Partikelgröße Druckbereich von 1 mbar und einer von 2 mm der maximale Wärmeübergangkoeffizient (α_{max}) bei einer Kontaktzeit von mehreren Sekunden erreicht (siehe Abb. 7). Mit zunehmendem Durchmesser nimmt auch die Kontaktzeit zu, die für einen maximalen Wärmeübergangskoeffizient ausreichend ist. Somit kann die Annahme getroffen werden, dass die berechnete Kontaktzeit nach Hertz im Bereich des maximalen Wärmeübergangskoeffizienten liegt. Der maximale Wärmeübergangskoeffizient für Kugelschüttungen ist nur von der Partikelgröße abhängig und daraus folgt, dass ein Partikelgrößeneinfluss bei der dynamischen Gefriertrocknung vorliegen sollte.

Mit Hilfe von Gl. 7 werden die maximalen Wärmeübergangskoeffizienten für zwei Durchmesser der Modelltrockengüter (17 und 4,5 mm) und unterschiedliche Umgebungsdrücke berechnet. Die Ergebnisse sind in der Abb. 38 dargestellt.



Abb. 38: Unterschiedliche maximale Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Partikelgröße und dem Umgebungsdruck berechnet nach Gl. 7 mit einer Markierung bei einem Umgebungsdruck von 70 Pa. Dies entspricht dem Druckniveau der dynamischen Gefriertrocknung

Aus Abb. 38 ist zum einen zu erkennen, dass der maximale Wärmeübergangskoeffizient bei konstantem Druck bei Schüttungen mit kleineren Partikel größer ist und zum anderen, dass der maximale Wärmeübergangskoeffizient mit reduziertem Druck bei Schüttungen mit kleineren Partikeln stärker abnimmt, als bei größeren Partikeln. Die Kurvenverläufe zeigen, dass im Bereich kleiner Umgebungsdrücke beide Kurven zusammen laufen und eine Abhängigkeit der Partikelgröße aufgehoben wird. Die Markierung in der Abbildung zeigt den Druckbereich von 70 Pa, in welchem die dynamische Gefriertrocknung stattfindet. Im Vergleich zum Umgebungsdruck ist bei der dynamischen Gefriertrocknung die Differenz der maximalen Wärmeübergangskoeffizienten von etwa 100 auf etwa 10 W/(m²·K) gesunken und befindet sich in einem Bereich, in dem der Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Wärmeübergangskoeffizienten weitestgehend abgenommen hat. In der Tab. 2 sind die berechneten Wärmeübergangskoeffizienten nach Schlünder bei einem Druck von 70 Pa dargestellt. Zusätzlich befinden sich in der Tabelle die ermittelten effektiven Wärmeübergangskoeffizienten der dynamischen Gefriertrocknungen, berechnet nach Gl. 12, für unterschiedliche Beladungen bei einer Manteltemperatur von 60°C.

Tab. 2: Effektive und maximale Wärmeübergangskoeffizienten berechnet nach Gl. 12 bzw. 7 bei einem Druck von 70 Pa und einer Manteltemperatur von 60°C bei der dynamischen Gefriertrocknung

	Pellets [0,45 cm]		Kugeln [1,7 cm]	
	effektiver	Wärmeübergangs-	effektiver	Wärmeübergangs-
Beladung	Wärmeübergangs-	koeffizient nach	Wärmeübergangs-	koeffizient nach
[g]	koeffizient	Schlünder	koeffizient	Schlünder
	[W/(m ² ·K)]	[W/(m ² ·K)]	[W/(m ² ·K)]	[W/(m ² ·K)]
500	47		34	
1000	77	23	61	10
1500	108		88	
2000	138		115	

Zum einen ist zu erkennen, dass bei der dynamischen Gefriertrocknung, unabhängig von der Partikelgröße, effektive Wärmeübergangskoeffizient größer der ist als der Wärmeübergangskoeffizient nach Schlünder. Ein Grund dafür ist, dass bei der dynamischen Gefriertrocknung die Schüttung in Bewegung ist und somit ein Teil der kinetischen Energie durch Reibung in Wärmeenergie umgewandelt wird, welche dann zur Sublimation des Eises zur Verfügung steht. Zum anderen ist auch zu sehen, dass der effektive Wärmeübergangskoeffizient mit sinkender Beladung abnimmt. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Partikelgrößenänderung unten den spezifischen Bedingungen der dynamischen Gefriertrocknung doch einen signifikanten Einfluss auf die Wärmeübertragung hat. Zur Überprüfung wird die Gleichung zur Berechnung der Stoßzeit beim elastischen Stoß zweier Kugeln von Hertz [15] herangezogen (siehe Gl. 24).

$$\dot{Q} = k_1 \cdot \lambda \cdot A_{Partikel} \cdot N_s \cdot t \cdot \Delta T$$
Gl. 24

Die Kontaktzeit (t) aus Gl. 24 wird gegen die Gl. 23 ausgetauscht, um einen Bezug zum Durchmesser zu erhalten. Mit Ausnahme des Durchmessers, sind die restlichen Werte bei der dynamischen Gefriertrocknung konstant (k_1 , k_2 , siehe Gl. 25), weil es sich entweder um stoff- oder anlagenspezifische Angaben handelt. Durch das Zusammenfassen beider Gleichungen folgt Gl. 25.

$$\dot{Q} = k_1 \cdot \lambda \cdot A_{Partikel} \cdot N_s \cdot k_2 \cdot d_{Partikel} \cdot \Delta T$$
Gl. 25

Als Näherung wird davon ausgegangen, dass die beteiligte Austauschfläche der Partikel (A_{Partikel}) die Hälfte der Oberfläche entspricht.

Die Stoßhäufigkeit (N_s) der Partikel ergibt sich aus der Konzentration der Partikel im Mischer, welche einen bestimmten Volumenstrom aufweisen. Der Volumenstrom lässt sich auch als Querschnittsfläche vom Mischer multipliziert mit der Umfangsgeschwindigkeit der Partikel darstellen (siehe Gl. 26).

$$N_s = \frac{k_3 \cdot N \cdot u \cdot A_{Mischer}}{V_{Mischer}}$$
Gl. 26

Die Partikelzahl (N) lässt sich ermitteln, indem das Feststoffvolumen durch das Partikelvolumen dividiert wird. Nach dem Einfügen der oben beschriebenen Zusammenhänge in Gl. 25 und dem zusammenfügen aller Konstanten ergibt dies die Gl. 27.

$$\dot{Q} = k_4 \cdot \lambda \cdot \frac{\pi \cdot d_{Partikel}^2}{2} \cdot \frac{V_{Solid} \cdot u \cdot A_{Mischer}}{\frac{\pi \cdot d_{Partikel}^3}{6} \cdot V_{Mischer}} \cdot d_{Partikel} \cdot \Delta T$$
Gl. 27

Die Gl. 27 kann vereinfacht werden und daraus folgt Gl. 28.

$$\dot{Q} = k_4 \cdot \lambda \cdot 3 \cdot \frac{V_{Solid} \cdot u \cdot A_{Mischer}}{V_{Mischer}} \cdot \Delta T$$
Gl. 28

Die Gl. 28 stellt dar, dass der Wärmestrom abhängig vom Volumen des Feststoffes ist und unabhängig von der Partikelgröße. Somit kann erklärt werden, warum der effektive Wärmeübergangskoeffizient mit sinkender Beladung abnimmt (siehe Tab. 2). Des Weiteren deuten die Ergebnisse an, dass der effektive Wärmeübergangskoeffizient von der Partikelanzahl abhängig ist und nicht von der Partikelgröße. Unter der Voraussetzung, dass die verwendeten Partikel eine kugelförmige Gestalt haben, liegt ein punktförmiger Kontakt für die Energieübertragung vor, wenn die Partikel an die Mischwand gelangen. Diese punktförmige Kontaktstelle ist unabhängig von der Partikelgröße. Diese Hypothese wird mit experimentellen Ergebnissen untermauert. In der Abb. 39 befinden sich die modellierten Trocknungsverläufe der Milchkugeln bei einer Manteltemperatur von 30°C, gemäß Masterkurve (Gl. 22) aus dem Kap. 5 (Modellierung der Trocknungsdauer für die dynamische Gefriertrocknung (3. Veröffentlichung)). Zur Erstellung der Masterkurven wurde der Einfluss der Partikelgrößenänderung nicht berücksichtig. Dies bedeutet, dass bei der Berechnung der Trocknungsdauer von einer unveränderten Partikelgröße ausgegangen wird. Die Masterkurven wurden aus den Messergebnissen der Trocknung von 1500 und 500 g Anfangsbeladung ermittelt und mittels der Trocknung von 1000 g Anfangsbeladung überprüft. Anhand der Trocknungsverläufe könnte bei dem Versuch mit 1500 g Anfangsbeladung die Trocknungsdauer von noch 1000 und 500 g Restbeladung berechnet werden und bei dem Versuch mit 1000 g Anfangsbeladung die Trocknungsdauer von noch 500 g Restbeladung. Bei der Restbeladung handelt es sich um Partikel, deren Durchmesser während der Trocknung abnimmt. Somit ergibt sich, dass die Masse an gefrorenem Gut im Mischer abnimmt, aber die Partikelanzahl konstant bleibt. Die Trocknungszeiten der Restbeladungen sind ebenfalls in der Abb. 39 dargestellt.



Abb. 39: Trocknungsverläufe der Masterkurven von Milchkugeln der dynamischen Gefriertrocknung mit unterschiedlichen Drehfrequenzen bei einer Manteltemperatur von 30°C. Zusätzlich sind die Trocknungsdauern von noch 1000 und 500 g sowie 500 g Restbeladung von ursprünglich 1500 bzw. 1000 g Anfangsbeladung dargestellt

In der Abb. 39 ist zu erkennen, dass mit steigender Drehfrequenz des Pflugscharmischers die Trocknungsdauer erwartungsgemäß abnimmt. Auch ist zu sehen, dass die Trocknungsdauer der Restbeladungen stets geringer ist als die Trocknung der gleichen Masse von Partikeln mit unveränderter Größe (Masterkurven). Bei geringeren Drehfrequenzen ist dieser Effekt deutlicher zu erkennen als bei höheren Drehfrequenzen. Ein Grund dafür ist die gebildete Masse an Trockenpulver, welches sich im Laufe der Trocknung bildet. Bei geringer Drehfrequenz (25 und 75 min⁻¹) wird das gebildete Pulver kaum aufgewirbelt und aus dem Mischer ausgetragen. Es bewegt sich mit dem Trocknungsgut im Mischer. Dabei wird das Pulver, bei Kontakt mit der Mischerwand, aufgeheizt und anschließend wieder in die Schüttung eingetragen. Somit steht dem Gut eine weitere Energiequelle für das Entfernen des Wassers zur Verfügung und die Trocknung erfolgt schneller. Bei höheren Drehfrequenzen wird das Pulver während der Trocknung aufgewirbelt und verlässt zusammen mit dem Wasserdampf den Mischer. Aus diesem Grund liegt eine geringe Menge an Pulver im Mischer während der Trocknung vor und demzufolge auch eine kleinere Abweichung zwischen Masterkurve und den Trocknungsverläufen der Restbeladungen. Auch fällt auf, dass die Trocknungszeit der Versuche mit 500 g Restbeladung von ursprünglich 1500 g die größten Abweichungen zu den Masterkurven aufweisen. Der Grund dafür ist, dass bei der Trocknung von 1500 zu 500 g die größte Menge an Trockenpulver erzeugt wird und somit am meisten Energie in die Schüttung über das Trockenpulver eingetragen werden kann.

8. Diskussion

Eine zentrale Frage dieser Arbeit ist, ob die Trocknungsgeschwindigkeit mit der dynamischen Gefriertrocknung im Vergleich zur statischen Gefriertrocknung gesteigert werden kann. Im Kap. 3 (Untersuchung zur Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit der Gefriertrocknung (1. Veröffentlichung)) konnte bei der dynamischen Gefriertrocknung einer einzelnen Kugel (Durchmesser: 2,9 cm) gezeigt werden, dass die Trocknungsgeschwindigkeit im Vergleich zur statischen Gefriertrocknung, um 100% gesteigert werden konnte. Die Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit ist hauptsächlich auf das Abreiben der Trockenschicht zurückzuführen. Dadurch wird der Wärmetransportwiderstand gering gehalten und ein größerer Wärmestrom kann übertragen werden. Autoren, die von einem gesteigerten Wärmetransport bei einer bewegten Schüttung [12, 22, 44, 53, 70, 73, 80] berichten, beziehen sich dabei auf eine Steigerung des Wärmeübergangskoeffizienten. Bei den untersuchten Schüttungen der aufgeführten Autoren wurden entweder trockene Schüttungen erwärmt oder die sich an den Partikeln bildende Trockenschicht nicht abgerieben, sodass sich ein Temperaturgradient innerhalb der Partikel eingestellt. Durch die Bewegung der Partikel gelangt die Energie nicht nur an einer punktförmigen Stelle der Partikel, über welche sich die Energie auf das gesamte Partikel ausbreiten muss. Vielmehr kann durch die Bewegung der Partikel über einen Großteil der Partikeloberfläche eine größere Energiemenge übertragen werden, weil die Oberflächentemperatur an vielen Stellen noch der Ausgangstemperatur entspricht und somit der Temperaturgradient zwischen Partikeloberfläche und Heizfläche am größten ist. Dieser Sachverhalt trifft bei der dynamischen Gefriertrocknung nicht zu, weil durch das Abreiben der Trockenschicht die zugeführte Energie direkt für die Sublimation und nicht zur Erwärmung der Partikel genutzt werden kann. Es ist davon auszugehen, dass die Partikel bei der dynamischen Gefriertrocknung über die gesamte Trocknungsdauer eine konstante Temperatur aufweisen. Die Voraussetzung einer konstanten Oberflächentemperatur der Partikel ist, dass der Druck im System konstant bleibt. Aus der Annahme der konstanten Partikeltemperatur folgt, dass sich das Trocknungsgut im ersten Trocknungsabschnitt befindet. Neben der höchsten Trocknungsgeschwindigkeit, weist der erste Trocknungsabschnitt auch eine wärmestromlimitierte Trocknung auf. Daraus folgt, dass mit steigender Manteltemperatur die Trocknungsgeschwindigkeit weiter gesteigert werden kann, ohne das gleichzeitig eine Produkterwärmung auftritt, wenn das Vakuum auf einem konstanten Niveau gehalten wird. Bei einer Manteltemperatur von 90°C während der Haupttrocknung ist es nicht zu einem Aufschmelzen der Modellpartikel gekommen, unabhängig von der Partikelausgangsgröße (0,45 oder 1,7 cm). Besonders bei den Pellets wurde nicht nur über den Mantel eine große Menge an Energie übertragen, sondern auch durch die Reibung der Partikel untereinander und auch mit dem Mischorgan (siehe Kap. 5 Modellierung der Trocknungsdauer für die dynamische Gefriertrocknung (3. Veröffentlichung)). Alle Ergebnisse bestätigen die Hypothese

des ersten Trocknungsabschnittes bei der dynamischen Gefriertrocknung. Es konnte auch mathematisch gezeigt werden, dass die abnehmende Massenstromdicht bei der Trocknung einer einzelnen Milchkugel kein Widerspruch mit der Hypothese ist (siehe Kap. 3 **Untersuchung zur Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit der Gefriertrocknung (1. Veröffentlichung)**), obwohl die Massenstromdichte im ersten Trocknungsabschnitt konstant ist.

Der Einfluss der Anfangspartikelgröße wurde unter der Verwendung von knapp 3 cm Kugeln untersucht. Der Vorteil dieser Kugeln ist, dass der Ausgangsdurchmesser und die Partikelmasse einheitlich sind. Der ermittelte Trocknungsverlauf unterstützt die Hypothese einer Trocknung im ersten Trocknungsabschnitt bei der dynamischen Gefriertrocknung. In der Industrie werden Partikel von dieser Größe selten getrocknet. Aus diesem Grund folgten weitere Untersuchungen im statischen und dynamischen Gefriertrockner an Schüttungen mit Partikeln von kleinem (0,45 cm) und größeren (1,7 cm) Durchmesser (siehe Kap. 5 Modellierung der Trocknungsdauer für die dynamische Gefriertrocknung (3. Veröffentlichung)). Bei diesen Versuchen konnte gezeigt werden, dass die dynamische Gefriertrocknung stets höhere Trocknungsgeschwindigkeiten durch das Abreiben der Trockenschicht aufweist als die statische Gefriertrocknung. Auch konnte festgestellt werden, dass die dynamische Gefriertrocknung der Schüttung aus Pellets unter identischen Trocknungsbedingungen bis zu dreimal schneller ist als die dynamische Gefriertrocknung der Schüttung aus den größeren Kugeln. Dieses Ergebnis ist unerwartet, da der Wärme- und Stofftransportwiderstand bei der statischen Gefriertrocknung von kleineren Partikeln aufgrund des geringeren Ausgangsdurchmessers geringer gegenüber den Kugeln mit einem größeren Ausgangsdurchmesser ist. Aus diesem Grund sollte der Vorteil der dynamischen Gefriertrocknung bei größeren Partikeln liegen. Allerdings ist die Anzahl an Partikeln bei gleicher Ausgangsmasse und geringerem Partikeldurchmesser höher. Dies hat zur Folge, dass mehr Partikel Kontakt mit der beheizten Mischerwand haben und somit mehr Energie durch Wärmeleitung in die Schüttung übertragen werden kann. Zusätzlich bedeutet eine höhere Anzahl an Partikeln und einer erzwungenen Bewegung auch, dass diese durch die Bewegung einen höheren Anteil an Reibung erzeugen. Die umgewandelte Bewegungsenergie in Wärmeenergie steht dem System auch für die Sublimation des Wassers zur Verfügung. Somit besteht ein Einfluss der Ausgangspartikelgröße auf den effektiven Wärmeübergangskoeffizienten der dynamischen Gefriertrocknung.

Zur Überprüfung eines möglichen Einflusses der Partikelgrößenänderung während der dynamischen Gefriertrocknung wurde der modellierte mit dem experimentellen Trocknungsverlauf verglichen. Für die Modellierung des Trocknungsverlaufes ist die Kenntnis des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten bei verschiedenen Beladungen, aber konstanter Manteltemperatur und Drehfrequenz des Pflugscharmischers, notwendig. Dazu wurde bei einer Manteltemperatur von 0°C der Mischer mit einer definierten Masse an Milchpellets oder --kugeln befüllt und so wurde die dynamische Gefriertrocknung für einige Minuten betrieben, bis sich konstante Werte für Temperaturen und Drücke eingestellt hatten. Mittels einer Druckdifferenzmessung zwischen Mischer und Zyklon konnte ein Massenstrom berechnet werden (siehe Kap. 4 Prozesscharakterisierung der dynamischen Gefriertrocknung in einem Feststoffmischer (2. Veröffentlichung)), welcher die Grundlage zur Berechnung des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten ist. Für die Bestimmung der effektiven Wärmeübergangskoeffizienten wurde demzufolge keine vollständige Trocknung durchgeführt, sondern eine kurze Phase zu Beginn der Trocknung. Die Abhängigkeit des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten von der Beladung kann auf die Abnahme des statischen Druckes der Schüttung im Mischer zurückgeführt werden. Somit nimmt auch die Reibung beim Durchgleiten des Pflugscharmischers im weiteren Trocknungsverlauf ab. Ein weiterer Grund könnte sein, dass bei einer Beschleunigung der Partikel durch das Mischorgan ein geringerer Impuls vorliegt, weil die Partikel im fortgeschrittenen Trocknungsverlauf an Masse verloren haben. Durch den geringeren Impuls wird die Umwandlung in Reibungsenergie beim Kontakt mit der Mischerwand oder anderen Partikeln geringer. Weitere Ergebnisse aus theoretischen Überlegungen zeigen, dass die Änderung der Partikelgröße keinen Einfluss auf den effektiven Wärmeübergangskoeffizienten hat, jedoch die Beladung einen Einfluss hat (siehe Kap. 7 Einfluss der Partikelgrößenänderung während der dynamischen Gefriertrocknung (Vortrag zur Vorbereitung einer Publikation)). Diese theoretischen Ergebnisse decken sich mit den berechneten und experimentell ermittelten Trocknungsverläufen (siehe Abb. 26). Wie bereits beschrieben, wurde für die Berechnung der effektiven Wärmeübergangskoeffizienten nur eine kurze Anfangsphase der Trocknung verwendet. Da bei der dynamischen Gefriertrocknung die Partikelgröße immer geringer wird, aber die berechneten und experimentell ermittelten Trocknungsverläufe übereinstimmen, ist eine Abhängigkeit der Partikelgrößenänderung nicht erkennbar. Eine Partikelgrößenänderung hätte zum Ende der Trocknung eine größere Abweichung beider Verläufe ergeben müssen. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die Anfangspartikelzahl entscheidend ist und die damit verbundene Kontaktzahl von Partikeln an Mischerwand und untereinander.

Weiter konnte auch die Frage beantwortet werden, welcher Energieeintrag über die Reibung des Mischorgans abgedeckt werden kann. Der Energieeintrag durch das Mischorgan während der dynamischen Gefriertrocknung wurde im Abb. 23 beschrieben. Dazu wurde eine lineare Funktion des Wassermassenstroms in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz von Schüttung und Manteltemperatur erstellt. Der Wasserdampfmassenstrom wurde dazu in zwei unterschiedlich erzeugte Anteile aufgeführt. Der eine Teil entspricht dem erzeugten Massenstrom, welcher durch Wärmeenergie zwischen Schüttung und Doppelmantel übertragen wird. Der andere Teil wird durch

die Reibung des Mischorgans mit der Schüttung und auch zwischen den Partikeln selbst erzeugt. Bei höheren Drehfrequenzen nimmt der Energieeintrag durch das Mischorgan zu, weil mehr kinetische Energie auf die Schüttung übertragen wird als bei geringen Drehfrequenzen. Demzufolge wird auch mehr Energie durch Reibung in Wärmeenergie umgewandelt. Beim Pflugscharmischer der Firma Gebr. Lödige wird dem Mischorgan so viel Energie zugeführt, dass die eingestellte Drehfrequenz erreicht wird. Das hat zur Folge, dass bei einer größeren Beladung des Mischers auch mehr Energie durch das steigende Drehmoment übertragen wird und somit auch die Abhängigkeit zur Beladung des Mischers beantwortet werden kann. Eine Abhängigkeit des Energieeintrags durch das Mischorgans von der Drehfrequenz konnte ebenfalls erkannt werden. Der ausschlaggebendste Grund dafür wird sein, dass mehr Energie mit steigender Drehfrequenz in die Schüttung übertragen wird. Allerdings konnte keine direkte Abhängigkeit des Energieeintrags durch das Mischorgan mit der Manteltemperatur festgestellt werden. Bei einer gegebenen Drehfrequenz und Beladung mit identischen Partikelgrößen ist der Energieeintrag durch das Mischorgan unabhängig von der Manteltemperatur. Die durch das Mischorgan eingetragene Gesamtenergie ist allerdings von der Trocknungsdauer abhängig. Da mit steigender Manteltemperatur die Trocknungsdauer abnimmt, nimmt auch der relative Anteil der eingetragenen Energie durch den Mischer ab.

Es ist zu erwarten, dass mit steigender Intensität der Mischung auch der effektive Wärmeübergangskoeffizient zunimmt und somit die Trocknungszeit abnimmt. Allerdings haben die Untersuchungen zum effektiven Wärmeübergangskoeffizienten gezeigt, dass dieser bis zu einer Drehfrequenz von 100 min⁻¹ konstant bleibt (siehe Abb. 18). Dies stimmt mit den Untersuchungen von Schlünder [70] überein. Danach ist bei der Vakuumgefriertrocknung durch eine intensivere Durchmischung während der Trocknung mit keinem positiven Effekt auf den Wärmeübergangskoeffizienten zu rechnen. Das ist darauf zurückzuführen, dass die mittlere Kontaktzeit der Partikel mit der Heizfläche deutlich geringer ist als die kritische Kontaktzeit (siehe Kap. 2.5 Kontakttrocknung) und in diesem Bereich durch intensivere Durchmischung nicht weiter gesteigert werden kann. Allerdings hat sich bei der Untersuchung des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten der dynamischen Gefriertrocknung gezeigt, dass bei Drehfrequenzen von \ge 125 min⁻¹ eine Steigerung des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten möglich ist. Ein Grund für diese Steigerung könnte der nicht unerhebliche Energieeintrag durch das Mischorgan sein. Ein weiterer Grund wird sein, dass bei hohen Drehfrequenzen mehr Mantelfläche durch das Schüttgut bedeckt wird, weil ein Übergang von der Schub- zur Wurfmischung stattfindet.

Die Ergebnisse zeigen, dass der effektive Wärmeübergangskoeffizient von mehreren Parametern abhängt, wie z.B. der Beladung des Mischers, der Manteltemperatur, der Drehfrequenz oder der Ausgangspartikelgröße. Zur Berechnung der Trocknungszeit der dynamischen Gefriertrocknung ist die Abhängigkeit des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten von den oben genannten Parametern notwendig. Schlünder [70] beschreibt den Zusammenhang vom Wärmeübergangskoeffizienten auf die Schüttungen bei verschiedenen Parametern, wie z.B. Umgebungsdruck und Partikelgröße. Das Modell von Schlünder zur Beschreibung des Wärmeübergangskoeffizienten kann für die dynamische Gefriertrocknung nicht verwendet werden. Das liegt unter anderem daran, dass bei der dynamischen Gefriertrocknung das Wasser in die Gasphase überführt wird und somit einen Einfluss auf den übertragenden Wärmestrom hat. Dies hat zur Folge, dass in der Nähe der Mischerwand ein partieller Druckanstieg vorliegt, weil dort der größte Teil der notwendigen Sublimationsenthalpie übertragen wird. Durch den Druckanstieg ändern sich auch die Eigenschaften der Wärmeleitfähigkeit und der durch das Modell von Schlünder berechnete Wärmeübergangskoeffizient ist zu niedrig. Ein weiterer Unterschied ist, dass das Trocknungsgut im dynamischen Gefriertrockner eine konstante Temperatur besitzt, was bei dem Modell von Schlünder nicht berücksichtigt wird. Zusätzlich findet bei der dynamischen Gefriertrocknung durch die Bewegung des Mischorgans auch ein erheblicher Energieeintrag statt, welcher ebenfalls nicht im Modell von Schlünder berücksichtigt wird. Aus diesen Gründen musste der effektive Wärmekoeffizient aus experimentellen Werten ermittelt werden. Durch die experimentelle Bestimmung des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten ist eine Berechnung der Trocknungsdauer, mittels eines wärmebilanzierenden Modells, für die dynamische Gefriertrocknung möglich. Bisherige Ergebnisse zeigen, dass das Modell unabhängig von der Zusammensetzung des zu trocknenden Gutes ist. Somit können die Trocknungszeiten der statischen und dynamischen Gefriertrocknung bei einem geringen Aufwand verglichen werden. In dieser Arbeit wurde nicht das unterschiedliche Trocknungsverhalten von kristallin und amorph eingefrorenen Trocknungsgütern untersucht. Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass die amorphe Struktur schneller trocknet, da diese energiereicher ist, als die kristalline Form. Das liegt daran, dass bei der Kristallisation Energie aus dem System abgeführt wird, während bei der amorphen Struktur die Flüssigkeit so stark viskos wird, dass das Fließen nicht mehr möglich ist. Aus diesem Grund dürfte bei der Trocknung von amorphen Substanzen nicht die Bezeichnung Gefriertrocknung bezeichnet werden. In diesem Fall sollte vom Überbegriff der Lyophilisation gesprochen werden.

Eine weitere Fragestellung dieser Arbeit ist, ob die dynamische Gefriertrocknung auch für die Trocknung von anderen Gütern verwendet werden kann, z.B. Mikroorganismen. Eine Besonderheit bei der Trocknung von Mikroorgansimen ist, dass diese nach der Trocknung und dem Rekonstituieren wieder lebensfähig sein sollen, also nicht z.B. durch die Bewegung des Pflugscharmischers beschädigt werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zur Trocknung vom Modellkeim *Pediococcus pentosaceus* deuten auf eine Reduzierung der Keimzahl während der dynamischen Gefriertrocknung hin. Diese Reduzierung der Keimzahl nach der Trocknung ist vermutlich auf das Fehlen des Gefrierschutzmediums zurückzuführen. Dieses konnte in dieser Arbeit nicht verwendet werden, weil der Kondensator derzeit nur auf -30°C abgekühlt werden kann. Da die Produkttemperatur auch über die Kondensatortemperatur beeinflusst wird und durch die vorgegebene Kondensatortemperatur zu hoch war, kam es zum Verflüssigen des Produktes, weil die Glasübergangstemperatur überschritten wurde. Wie bereits im Kap. 2.2 (Starterkulturen) beschrieben, ist das Gefrierschutzmedium zum einen dafür verantwortlich, eine amorphe Struktur während der Einfrierphase zu erzeugen. Zum anderen dienen manche Stoffe des Mediums als "Wasserersatzmoleküle", damit die Zellmembran nicht kollabiert, wenn die Anzahl an Wassermolekülen einen kritischen Wert unterschreitet. Die Reduzierung der Keimzahl nach der statischen und der dynamischen Gefriertrocknung ohne Gefrierschutzmedium befinden sich in einer gleichen Größenordnung. Diese Ergebnisse spiegeln die bereits vorgestellten Ergebnisse des Kap. 2.7 (Dynamische Gefriertrocknung) wieder, in dem keine signifikante Änderung der Keimzahl durch den mechanischen Energieeintrag des Mischorgans erkennbar ist. Neben der Keimzahl ist die Stoffwechselaktivität der Milchsäurebakterien ein weiteres wichtiges qualitatives Merkmal. Die Aktivität der Mikroorganismen sollte möglichst hoch sein, sodass eine schnelle Säuerung des zu fermentierenden Produktes erfolgt und somit auch ein schneller Schutz gegenüber fremden und/oder pathogenen Mikroorganismen. Es ist davon auszugehen, dass bei der dynamischen Gefriertrocknung der größte Stress für die Mikroorganismen zum Ende ausgeübt wird, weil die kühlende Wirkung der Sublimation nicht mehr gegeben ist. Aus diesem Grund wurden einige Untersuchungen mit mechanischer Belastung an bereits statisch getrockneten Mikroorganismen durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass die Keimzahl der mechanisch belasteten Probe in den meisten Fällen geringer ist als die der statisch getrockneten Keime, aber die Stoffwechselaktivität höher ist. Dies wurde dadurch identifiziert, dass die Zeit zum Absenken vom pH-Wertes eines Mediums auf einen produktbezogenen pH-Wert von 5,3 geringer ist (siehe Abb. 35 und Abb. 37). Eine mögliche Ursache für das schnellere Absenken des pH-Wertes einer geringeren Anzahl an Mikroorganismen könnte sein, dass Enzyme aus aufgeschlossenen Zellen vorliegen. Somit könnten die Enzyme bereits Stoffumwandlungen durchführen, während die getrockneten Zellen erst Wasser aufnehmen müssen, um anschließend ihren Stoffwechsel zu starten. Ein weiterer Grund könnte die Stressaktivierung der Keime durch den mechanischen Energieeintrag sein. Es wurde noch nicht geprüft, ob das fermentierte Produkt mit dynamisch getrockneten Mikroorganismen die gleichen Qualitätsmerkmale aufweist, wie das mit statisch getrockneten Zellen versetzt Produkt. Sollten die dynamisch getrockneten Mikroorganismen das gleiche Fertigprodukt erzeugen können, dann bietet die dynamische Gefriertrocknung einige Vorteile gegenüber der statischen Gefriertrocknung. Dies wäre zum einen die Reduzierung der Trocknungszeit durch den erhöhten Energieeintrag und das Abreiben der Trockenschicht. Somit wird bereits während der Trocknung ein feines Pulver erzeugt, was bei der statischen Gefriertrocknung in einem separaten Prozessschritt

erzeugt werden muss. Weiter wäre bei gleicher Produktqualität weniger Mikroorganismen notwendig, bzw. ein schnelleres Erreichen des gewünschten pH-Wertes und damit die Reduzierung von möglichen Fehlchargen durch das Verkeimen mit fremden Mikroorgansimen.

Anhand der vorgestellten Ergebnisse kann die Aussage getroffen werden, dass die Trocknung von nicht zellulären Trocknungsgütern mittel der dynamischen Gefriertrocknung prinzipiell möglich ist, wenn das getrocknete Gut nicht in seiner ursprünglichen Form vorliegen soll. Das Trocknungsgut kann bei höheren Temperaturen getrocknet werden, welche produktspezifisch sind und erste negative Effekte auftreten, unabhängig von der Schmelz- oder Kollapstemperatur des Trockengutes, um eine höhere Trocknungsgeschwindigkeit zu erzeugen. Bei der Trocknung von zellulären Trockengütern ist durch Versuche zu prüfen, ob der mechanische Stress während der Trocknung einen negativen Effekt auf das Endprodukt verursacht. Grundsätzlich können auch die zellulären Güter bei höheren Temperaturen getrocknet werden, als bei der statischen Gefriertrocknung.

9. Ausblick

Eine Herausforderung für die zukünftige Bearbeitung der dynamischen Gefriertrocknung ist die Verbesserung der Prozessführung. So wird in Kap. 4 (Prozesscharakterisierung der dynamischen Gefriertrocknung in einem Feststoffmischer (2. Veröffentlichung)) unter anderem von dem Trockenstoffaustrag nach der Trocknung berichtet. Der hohe Trockenstoffverlust kommt zustande, weil zum einen noch ,feuchtes' Material aus dem Feststoffmischer in den Bunker des Zyklon gelangt und dort nachtrocknet (Material wird mit dem gebildeten Wasserdampf ausgetragen) und zum anderen, weil der Zyklon nicht optimal für diesen Anwendungsfall ausgelegt ist. Aus diesem Grund ist ein wichtiger Punkt für zukünftige Arbeiten die optimale Auslegung der Partikelabscheidung. Dies bedarf z.B. weiterer Forschungsarbeit zur Zyklontechnik, da dieser in einem sehr geringen Druckbereich betrieben wird und somit keine ordinären Strömungssituationen vorliegen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass der verursachte Druckverlust des Zyklon beim entsprechenden Arbeitsdruck bei etwa 1 Pa liegt und vernachlässigt werden kann. Um den Trockenstoffverlust weiter zu reduzieren, muss der Austrag von Pulver in Richtung Kondensator reduziert werden. Eine Möglichkeit ist der Einbau von Filtern hinter dem Zyklon, damit dieser die nicht vom Zyklon abgeschiedenen Partikel zurückhält. Das Ergebnis nicht veröffentlichter Versuche zeigt, dass durch den Einbau eines Filters der Trockenstoffverlust um 70% reduziert werden kann. Der Einbau eines Filters verursacht allerdings einen Druckverlust, weswegen die Trocknungsdauer um etwa 10% zugenommen hat. Durch eine optimale Auswahl eines geeigneteren Filters können Trockenstoffverlust und Trocknungsdauer weiter verbessert werden.

Die Anwendung der dynamischen Gefriertrocknung wird in dieser Arbeit an der Trocknung von Starterkulturen beschrieben. Dabei ist aufgefallen, dass die Keimzahl der mechanisch belasteten Proben abgenommen hat, weil die Zeit bis zum Erreichen eines bestimmten pH-Wertes reduziert wird (siehe Kap. 6 Influence of dynamic freeze-drying on the activity and survival rate of starter cultures (4. Veröffentlichung)), während gleichzeitig die Aktivität der Mikroorganismen zugenommen hat. Aufgrund der dargestellten Ergebnisse könnte ein Grund für die reduzierte Zeit für das Absenken des pH-Wertes eine Stressaktivierung der Mikroorganismen sein. In weiteren Arbeiten soll dieses Phänomen an dem Modellkeim *Pediococcus pentosaceus* weiter untersucht werden. Auch soll untersucht werden, ob eine Stressaktivierung bei anderen Milchsäurebakterien auftritt.

In Kap. 6 (Influence of dynamic freeze-drying on the activity and survival rate of starter cultures (4. Veröffentlichung)) ist auch beschrieben, dass den industriell getrockneten Mikroorganismen ein Gefrierschutzmedium zugesetzt wird, damit der gesamte Trocknungsprozess und die anschließende Lagerung möglichst produktschonend sind. Durch die Zugabe des Gefrierschutzmediums wird die Glasübergangstemperatur der Suspension soweit herabgesetzt, sodass eine Trocknung mittels

dynamischer Gefriertrocknung derzeit nicht möglich ist, weil der verwendete Kondensator nicht die gewünschten und benötigten Temperaturen von -80°C erreicht. Nach Installation der neuen Anlagenkomponenten sollten weitere Versuche an Suspensionen mit Gefrierschutzmedium durchgeführt und anschließend auf die Keimzahl und die Aktivität untersucht.

Während der dynamischen Gefriertrocknung wird sowohl Wasser und auch ein Teil des Trockenstoffes Feststoffmischer effektive aus dem ausgetragen. Der beschriebene Wärmeübergangskoeffizient Kap. 4 Prozesscharakterisierung der dynamischen (siehe Gefriertrocknung in einem Feststoffmischer (2. Veröffentlichung)) erreicht die höchsten Werte bei hoher Beladung. Aus diesem Grund sollte in weiteren Arbeiten untersucht werden, ob die dynamische Gefriertrocknung als kontinuierlicher Prozess bei möglichst hohen Beladungen betrieben werden kann. Der Vorteil einer kontinuierlich betriebenen dynamischer Gefriertrocknung ist eine permanent hohe Trocknungsgeschwindigkeit in einem kleinen Feststoffmischer. Somit werden die Anschaffungskosten geringer gehalten, als beim Erwerb einer größeren diskontinuierlichen Anlage, um eine vergleichbare Menge an Produkt zu gewinnen. In nicht veröffentlichen Versuchen konnte gezeigt werden, dass das nicht ausgetragene Trockenstoffpulver keinen Nachteil für den Wärmetransport darstellt, vielmehr wird die Energieübertragung verbessert.

10. Zusammenfassung

Die Gefriertrocknung ist eine schonende, aber auch zeitintensive Trocknungsmethode. Ein Grund für die längeren Trocknungszeiten ist die Bildung einer Trockenschicht während der Trocknung, welche einen Wärme- und Stofftransportwiderstand darstellt. Ein Ansatz zur Reduzierung der Trocknungszeit ist das Entfernen der Widerstände. In dieser Arbeit wurde die Gefriertrocknung unter aktiver Bewegung untersucht. Dieser Prozess wird als dynamische Gefriertrocknung bezeichnet und wird apparativ in einem Feststoffmischer umgesetzt, in welchem das Trocknungsgut bewegt wird. Durch das Abreiben der Trockenschicht findet die Trocknung stets an der feuchten Partikeloberfläche statt. Dies entspricht einer Trocknung im ersten Trocknungsabschnitt. Die Hypothese des ersten Trocknungsabschnittes während der dynamischen Gefriertrocknung konnte durch verschiedene Versuchsdurchführungen bestätigt werden. Damit unterscheidet sich die dynamische Gefriertrocknung von der konventionellen, statischen Gefriertrocknung, bei der sich die Trocknungsfront bereits unmittelbar nach dem Start in das Innere des Trocknungsgutes zurückzieht. Daraus folgt, dass durch den Einsatz einer dynamischen Gefriertrocknung die Trocknungsgeschwindigkeit gegenüber der statischen Gefriertrocknung gesteigert werden kann.

In Versuchen zur Bestimmung der erreichbaren Trocknungsgeschwindigkeit wurde gefunden, dass bei der dynamischen Gefriertrocknung erheblich höhere Heizmitteltemperaturen einsetzbar sind als bei der statischen Gefriertrocknung. Dies führt zu verkürzten Trocknungszeiten. Weil die Sublimation an der Partikeloberfläche stattfindet, kommt es selbst bei höheren Heizmitteltemperaturen nicht zu einer Produkterwärmung.

Es konnte gezeigt werden, dass unter identischen Trocknungsbedingungen mit der dynamischen Gefriertrocknung eine bis zu zehnfach höhere Trocknungsgeschwindigkeit erreicht werden kann im Vergleich zur konventionellen, statischen Gefriertrocknung. Ein Grund dafür ist der erhöhte Energieeintrag durch Leitung in die Schüttung. Ein weiterer Grund ist die Umwandlung der kinetischen Energie in Wärmeenergie während der Durchmischung der Schüttung, welche zusätzlich für die Sublimation genutzt wird.

Bei der dynamischen Gefriertrocknung wird die Trockenschicht entfernt, sodass der Vorteil bei größeren Ausgangsdurchmessern liegen sollte, die größere Wärme- und Stofftransportwiderstände im Vergleich zu kleineren Ausgangspartikeldurchmessern aufweisen. Allerdings liegen mehr Partikel vor, wenn bei gleicher Ausgangsmasse des Trocknungsgutes Partikel mit geringerem Durchmesser getrocknet werden. Somit haben mehrere Partikel Kontakt zur Mischerwand und auch zu anderen Partikeln, als bei Schüttungen mit größeren Partikeln. Aus diesem Grund ist die Trocknungsdauer der dynamischen Gefriertrocknung von Schüttungen mit geringerem Durchmesser stets geringer. Die messtechnischen Ergebnisse konnten mit Modellrechnungen dargestellt werden. Die Anzahl an Kontaktpunkten von Partikeln zur Mischerwand und anderen Partikeln während der dynamischen Gefriertrocknung ist dabei zentral für die Energieübertragung von der Mischerwand auf die Schüttung.

Da die Partikel während der Trocknung kleiner werden, die Anzahl jedoch konstant bleibt, hat dieser Parameter keinen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten. In diesem Kontext wurde ebenfalls gezeigt, dass das getrocknete Pulver, welches sich während der Trocknung im Mischer befindet, einen positiven Effekt auf die Trocknung hat. Bei Trocknungen mit einer geringen Drehfrequenz wurde wenig getrocknetes Pulver aus dem Mischer ausgetragen und die experimentellen Trocknungszeiten waren stets geringer als die modellierten Zeiten ohne Berücksichtigung von Trockenpulver. Das Pulver erwärmt sich an der Mischerwand und wird dann wieder in die Schüttung eingetragen. Somit steht dem System eine zusätzlicher "Wärmeeintrag" zur Verfügung. Bei hohen Drehfrequenzen wird das Pulver intensiver aufgewirbelt und mit dem Wasserdampf aus dem Mischer ausgetragen.

Da die dynamische Gefriertrocknung im ersten Trocknungsabschnitt stattfindet, ist eine Modellierung der Trocknungszeit mit einer Enthalpiebilanz möglich. In dieser Bilanz wird der Wärmeübergang durch einen effektiven Wärmeübergangskoeffizienten abgebildet. Dieser ist abhängig von der Drehfrequenz des Pflugscharmischers, der Manteltemperatur, der Beladung des Mischers und der Ausgangspartikelgröße. Der effektive Wärmeübergangskoeffizient wurde in Abhängigkeit von den genannten Parametern experimentell bestimmt. Im Anschluss konnte die Bilanzgleichung zur Bestimmung der Trocknungsdauer der dynamischen Gefriertrocknung integriert werden.

Die statische Gefriertrocknung deckt einen großen Teil der Mikroorganismenkonservierung (Starterkulturkonservierung) ab. In diesen Markt könnte die dynamische Gefriertrocknung vordringen. Die dynamische Gefriertrocknung wurde für die Trocknung von Mikroorganismen verwendet und die Keimzahl und die Aktivität der getrockneten Mikroorgansimen mit denen aus der statischen Gefriertrocknung verglichen. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Keimzahl der dynamisch getrockneten Mikroorganismen zwar reduziert wird, die Aktivität jedoch zum Teil höher ist als bei den statisch getrockneten Mikroorganismen, was auf eine Stressaktivierung hindeutet. Umfangreiche Untersuchungen blieben aus, weil der hier verwendete Kondensator nicht niedriger als bis -30°C temperiert werden kann. Dies hat zur Folge, dass die Starterkulturen ohne Zugabe von ,Gefrierschutzmedien' eingefroren werden mussten. Das Phänomen der Stressaktivierung muss noch an weiteren Milchsäurebakterien überprüft werden.
Freeze-drying is a gentle but also time-consuming drying method. One reason for the longer drying times is the formation of a dry layer during drying, which is a heat and mass transfer resistance. One approach for reducing the drying time is removing these resistances. The detail of an approach to remove the dry layer within a special powder mixer has been investigated. The process of freeze-drying while agitating has been termed 'dynamic freeze-drying'. The used mixer was a plow-share type, in which the dry layer is actively rubbed-off permanently during the drying process. In this process the drying always takes place on the moister particle surface. This corresponds to the characteristics of a constant drying rate period, which can be considered confirmed by independent dynamic freeze-drying experiments.

Freeze-drying process typically does not show a constant drying rate period. The drying front retreats immediately at the start of drying into inside of the particle. Therefore, drying rate of dynamic-freeze drying could be increased. The drying rate can be furthermore increased applying higher heating temperature in the case of dynamic freeze-drying compared to static freeze-drying. The danger of a collapse is prevented by abrasion of the dry layer during dynamic freeze drying.

It has also been shown that under identical drying conditions, dynamic freeze-drying has an up to tenfold faster drying rate compared to conventional, static freeze-drying. One reason for this is a higher conductive heat flux into the bed. Another reason is the conversion of the kinetic energy into heat energy during the mixing of the bed, which is additionally used for the sublimation.

Since the dry layer is removed during dynamic freeze-drying, the advantage should lie by larger initial diameters, because there are greater heat and mass transfer resistances compared to smaller initial particle diameters. This effect is overcompensated by the number of particles that are present if the same initial mass will be used for creation smaller particles than bigger particles. The contact number of particles to mixer wall determines the heat transfer by conduction and particle to particle determines the heat transfer by friction. For this reason, the drying time of the dynamic freeze-drying of smaller diameter beds is always lower. All results indicate that the number of contact points of particles to the mixer wall and other particles is relevant for the energy transfer to the bed during dynamic freeze-drying.

As the particles become smaller during the drying process, however their number remains constant, and so is the effective heat transfer coefficient. A positive effect on drying rate was determined for the dried powder, which is within the mixer during the drying process. While drying with low rotational frequency less dried powder was discharged from the mixer and the experimental drying times always were lower than the modeled ones. The powder is heated at the mixer wall and is then afterwards reintroduced into the bed. At high rotational frequencies the powder is fluidized up more

intensively and discharged with the water vapor from the mixer. During the drying process the water vapor leaves the mixer and partially the dried final product, too, and the load decreases and the energy input as well.

Since the dynamic freeze-drying takes place in the first drying section, a modeling of the drying time with an enthalpy balance was conducted. The effective heat transfer coefficient in this balance depends on the rotary frequency of the plow-share mixer, the jacket temperature, the mixer load and the initially particle size. The effective heat transfer coefficient was determined experimentally and approximated by a response surface approach. Subsequently, the balance could be integrated to determine the drying time of the dynamic freeze-drying. Experimental results as well as the theoretical considerations have shown that the initially particle size, but not the particle size change, has an influence on the effective heat transfer coefficient and hence necessary drying time of dynamic freeze-drying.

Freeze-drying covers a large part of microorganism conservation so called starter culture conservation. First trials in using dynamic freeze-drying for this application have been conducted. Dynamic freeze-drying has been used in the drying of microorganisms in order to compare the viable count and the activity of the dried microorganisms with those from static freeze-drying. The presented results show that the viable count of the dynamic freeze-dried microorganisms is reduced. The activity however is partly higher than that of static freeze-dried microorganisms, which indicates stress activation. These results were found using starter cultures that were frozen without adding "protective medium". Whether trials using protective medium will show similar results is currently unclear. The phenomenon of stress activation has to be confirmed using a large variety of lactic acid bacteria.

11. Literaturverzeichnis

- [1] Bauer, K. H., Frömming, K.-H. F. (1991). Pharmazeutische Technologie. Stuttgart. Thieme
- [2] Bürger, H.-D. (2006). Geschichte der Gefriertrocknung bis 1910. Vakuum in Forschung und Praxis
- [3] Casey, M., Gruskovnjak, J., Fröhlich-Wyder, M.-T. (2003). Reaktion von Streptococcus thermophilus auf Stress. Agrarforschung. Nr. 10. S. 460 463
- [4] de Quervain, M. R. (1975). Crystallization of water: a review. In S. A. Goldblith, L. Rey, & W. W. Rothmayr, Freeze-Drying and Advanced Food Technology (S. 3 - 15). New York. Academic Press
- [5] Essig, D., & Oschmann, R. (1992). Lyophilisation. Weinberg. Wissensch. Verlagsgesellschaft mbH
- [6] Franks, F. (1998). Freeze-drying of bioproducts: putting principles into practice. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. S. 221 229
- [7] Gehringer, G. (1968). Die Herstellung lyophilisierter Kulturen von Lactobacillus helveticus und Streptococcus thermophilus und ihre Verwendung in der Emmentalerkäserei. Dissertation ETH Zürich
- [8] Gehrke, H.-H. (1991). Untersuchung zur Gefriertrocknung von Mikroorganismen. Düsseldorf. VDI-Verlag
- [9] Gehrke, H.-H., & Deckwer, W.-D. (1990). Gefriertrocknung von Mikroorganismen: II Mathematische Beschreibung der Sublimation. Chemie Ingeniuer Technik. S. 770 - 771
- [10] Gehrke, H.-H., Deckwer, W.-D., & Mewes, D. (1991). Ermittlung der Sublimationsdauer bei der Gefriertrocknung von Mikroorganismen. Chemie Ingeniuer Technik. S. 500 - 503
- [11] Gockel, S., Ridder, M. W., & Müller, U. (23. 25.. 3 2009). Dynamische Gefrietrocknung von Starterkulturen. Poster zum ProcessNet-Fachausschuss Lebensmittelverfahrenstechnik. Lausanne. Schweiz
- [12] Günes, S. (1979). Kontakttrocknung von grobkörnigen mechanisch durchmischten Schüttungen im Vakuum. Dissertation Universität Karlsruhe
- [13] Hancock, B. C., & Zografi, G. (1994). The Relationship Between the Glass Transition Temperature and the Water Content of Amorphous Pharmaceutical Solids. Pharmaceutical Research. S. 471 - 477
- [14] Heckly, R. J. (1978). Preservation of Microorganisms. Advances in Apllied Microbiology. S. 1 53
- [15] Hertz, H. (1881). Über die Berührung fester elastischer Körper. Journal für die reine und angewandte Mathematik. S. 156 171
- [16] Hoffmann, T. (1995). Mischen und Befeuchten von Schüttgütern. Dissertation Universität Paderborn

- [17] Hua, T.-C., Liu, B.-L., & Zhang, H. (2010). Freeze-drying of pharmaceutical and food products. Cambridge. Woodhead Publishing Limited
- [18] ISO 19344 (2015-11). Milk and milk products Starter cultures, probiotics and fermented products Quanitifaction of lactic acid bacteria by flow cytometry
- [19] Ito, K. (1970). Freeze Drying of Pharmaceuticlas. On the Change in the Marcoscopic Appearance during Freezing and the Critical Temperature necessary for Freeze Drying. Chem. Pharm. Bull.. S. 1509 - 1518
- [20] Ito, K. (1970). Freeze Drying of Pharmaceuticlas. On the Marcoscopic Appearance of Froozen and Dried Samples in Connection with the Growth of Eutectic Crystals. Chem. Pharm. Bull.. S. 1519 - 1525
- [21] Kast, W. (1991). Die Grundlagen der Konvektionstrocknung. In E. Sommer, Trocknungstechnik (S. 51 76). Düsseldorf. GVC VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingeniuerwesem
- [22] Kessler, H. G. (1974). Gefriertrocknung mit Produktumlagerung. Verfahrenstechnik. S. 348 355
- [23] Kessler, H. G. (2006). Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik. München. A. Kessler
- [24] Kim, WS., Khunajakr. N., Ren, J., Dunn. NW. (1998). Conservation of the major cold shock proteine in lactic acid bacteria. Curr Microbiology. Nr. 37. S. 333 - 336
- [25] Koch, H., & Knorr, D. (1997). Nur kleine Eiskristalle: Mit Druckwechsel schondend gefrieren. Lebensmitteltechnik. S. 37 - 41
- [26] Kramer, M. (1999). Innovatives Einfrierverfahren zur Minimierung der Prozeßzeit von Gefriertrocknungszyklen. Dissertation Universität Stuttgart
- [27] Krischer, O., & Kast, W. (1978). Trocknungstechnik: Band 1: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik. Berlin. Springer
- [28] Krischer, O., & Kröll, K. (1956). Trocknungstechnik: Band 2: Trockner und Trocknungsverfahren. Berlin. Springer
- [29] Levine, H. (2002). Amorphous Food and Pharmaceutical Systems. Cambridge. Royal Society of Chemistry
- [30] Levine, H., & Slade, L. (1988). Priciples of Cryostabilisation Technology From Structure/Property Relationships Carbohydrate/Water Systems. Cryo-Letters. S. 21 - 63
- [31] Liapis, A. I., Pikal, M. J., & Bruttini, R. (1996). Research and development needs and opportunities in freeze drying. Drying Technology. S. 1265 - 1300
- [32] Lipe, H. U. (1989). Anwendung von Starterkulturen. Pohlheim. Rudolf Müller + Co.
- [33] List, P. H. (1985). Arzneiformlehre. Stuttgart. Wissenschaft. Verlagsgesellschaft mbH
- [34] Löw, F. (2013). Untersuchung zur molekularen Dynamik in amorphen Eis. DissertationTU Darmstadt

- [35] Lücke, R. (1976). Mechanisch erzeugte Wirbelschicht. Chemie-Anlagen + Verfahren. S. 119 123
- [36] Luy, B. (2012). Neue Aussichten mit der dynamischen Gefriertrocknung. Process
- [37] MacKenzie, A. P. (1966). Basic Principles of Freeze-Drying for Phamraceuticals. Bulletin of the parenteral drug association. S. 101 129
- [38] MacKenzie, A. P. (1975). Collaps during freeze-drying qualitative and quantitative aspects. In S.
 A. Goldblith, L. Rey, & W. W. Rothmayr. Freeze Drying and Advanced Food Technology (S. 227 307). London. Academic Press
- [39] MacKenzie, A. P. (1997). The Physico-Chemical Basis for the Freeze-Drying Process. Develop. biol. Standart. S. 51 - 67
- [40] MacKenzie, A. P. (kein Datum). Solvent Exchange and Removal Lyophilisation. U.S. Department of Health, Education and Welfare. S. 185 201
- [41] Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J (2000). Brock Mikrobiologie. Berlin. Spektrum. Akademischer Verlag
- [42] Mazur, P. (1984). Freezeing of living cells: Mechanismus and inplications. Am. J. Physiol. S. 125 -142
- [43] Metz, M. (1992). Großtechnische Fermentation von Lactobacillus curvatus und Pediococcus pentosaceus f
 ür den Einsatz als Starterkulturen in der fleischverarbeitenden Industrie. Dissertation Universit
 ät Hohenheim
- [44] Mollekopf, N. (1983). Wärmeübertragung an mechanisch durchmischten Schüttgut mit Wärmesenken in Kontaktapparaten. Dissertation Universität Karlsruhe
- [45] Morgan, C. A. (2006). Preservations of micro-organisms by drying: A Review. J. of Microbiological Methods. S. 183 - 193
- [46] Müller, W. (1967). Untersuchung zu Pulvermischungen. Chemie Ingeniuer Technik. S. 851 858
- [47] Muschkowitz, C. (1997). Impedimetrische Bestimmung von Generationszeiten bei Stämmen lebensmittelhygenisch relevanter Enterobacteriaceaespezies und -genera. Dissertation Universität Berlin
- [48] Nei, T. (1964). Freezing and freeze-drying of microorganisms. Cryobiology. S. 87 93
- [49] Nei, T. (1965). Studies of the effect of drying conditions on residual moisture content and cell viability in the freeze-drying of microorganisms. Cryobiology. S. 68 - 73
- [50] Nail, S. L., & Gatlin, L. A. (1993). Freeze Drying: Priciples and Practice. Vol. 2, Marcel Dekker Inc.. New York. Pharmaceutical Dosage Forms. S. 163 - 234
- [51] Neumann, K. (1955). Grundriß der Gefriertrocknung. Frankfurt. Musterschmidt.
- [52] Oetjen, G.-W. (1997). Gefriertrocknung. Weinheim. VCH-Verlag

- [53] Oetjen, G.-W., Eilenberg, H.J.(1969). Heat transfer during freeze-drying with moved particles. International Institute of Refrigeration. S. 19 – 35
- [54] Oschmann, E. (1993). Lyophilisation, Physikalisch-chemische Grundlagen der Gefriertrocknung. Stuttgart. Wissenschaft. Verlagsgeschellschaft mbH
- [55] Pikal, M. J. (1994). Freeze-Drying of Proteins. In J. L. Cleland, & R. Langer. Formulation and Delivery of Proteins and Peptides (S. 120 133). American Chemicla Society
- [56] Pikal, M., & Tang, X. (2004). Design of Freeze-Drying Processes for Pharmceuticals: Partical Advice. Pharmaceutical Research. S. 191 200
- [57] Pliske, R., Müller, U., & Kohlus, R. (2015). Untersuchung zur Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit der Gefriertrocknung. Chemie Ingeniuer Technik. S. 1006 - 1010
- [58] Pliske, R., Haase, M., Müller, U., & Kohlus, R. (2016). Prozesscharakterisierung der dynamischen Gefriertrocknung in einem Feststoffmischer. Chemie Ingeniuer Technik. S. 1169 - 1176
- [59] Plitzko, M., & Luy, B. (2012). Neue Dynamik in der Gefriertrocknung. Process
- [60] Presser, I. (2003). Innovatives Online Messverfahren zur Optimierung von Gefriertrocknungsporzessen. Dissertation Universität Münschen
- [61] Rehberg, R. (1982). Über Grundprobleme der Gefriertrocknung von Hefen. Berlin
- [62] Rey, L. (1964). Fundamental aspects of lyophlization. Researches and Development in Freeze-Drying. S. 24 - 47
- [63] Rey, L. R. (1991). Basic Aspects and Furture Trends in the Freeze-drying of Pharmaceuticals. Develop. biol. Standart. S. 3 - 8
- [64] Rindler, V. (2000). Untersuchung zur Gefriertrocknung biologischer Zellen am Beispiel menschlicher Erythrozyten. Dissertation RWTH Aachen
- [65] Rowe, T. W. (1971). Machinery and methods in freeze-drying. Crybiology. S. 153 172
- [66] Sadikoglu, H., Liapis, A. J., & Crosser, O. K. (1998). Optimal control of the primary and secondary drying stages of bulk solution freeze drying in trays. Drying Technology. S. 399 431
- [67] Santivrangkna, C., Higl, B., & Foerst, P. (2008). Protection mechanisms of sugar during different stages of preparation process of dried lactic acid starter cultures. Food Microbiology. S. 429 -441
- [68] Scheiwe, M. W. (1981). Untersuchung zum Verfahren der Langzeitkonservierung lebender Blutzellen durch Gefrierung. Dissertation RWTH Aachen
- [69] Scheuber, G. (1984). Wurfmischer. Technische Mitteilungen. S. 577 583
- [70] Schlünder, E.-U. (1971). Wärmeübergang an bewegte Kugelschüttungen bei kurzfristigem Kontakt. Chem. Ing. Techn. Nr. 11. S. 651 – 654

- [71] Steinbach, G. (1973). Fortschritte in der Gefriertrocknung durch kontinuierliche Verfahren. CZ-Chemie-Technik. S. 323 - 327
- [72] Stricker, H. (1987). Physikalische Pharmazie. Stuttgart. Wissenschaft. Verlagsgesellschaft mbH
- [73] Tsotsas, E. (2006). VDI-Wärmeatlas. Düsseldorf. VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen
- [74] van den Berg, C., Franks, F., & Echlim, P. (1993). The Ultrastructure and Stability of Amorphous Sugar. J. M. Blanshard. & P. J. Lillford, The glassy state in foods (S. 249 - 267). Nottingham University Press
- [75] van der Wel, P. (2004). Patentnr. PCT/IB2004/001994. NL
- [76] van der Wel, P. G. (2008). Dynamische Gefriertrocknung ein Meilenstein in der Welt des Gefriertrocknens. Process
- [77] Vauck, W. R.A., Müller, H. A. (2000). Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. Stuttgart.Wiley-VCH. 11. Auflage. S. 655
- [78] Wang, J.-C., Liapis, A.I. (2012). Water-water and water-marcomelocule interactions in ffod dehydration and the effects of the pore structure of food on the energetics of the interactions. Journal of Food Engineering. Nr. 110. S. 514 - 524
- [79] Williams, N. A., & P., P. G. (1984). The Lyophilization of Pharmaceuticals: A Literature Review. Journal of Parenteral Science & Technology
- [80] Wunschmann, J. (1974). Wärmeübergang von beheizten Flächen an bewegten Schüttungen bei Normaldruck und Vakuum. Dissertation Uni Karlsruhe
- [81] www.milchindustrie.de. 10.06.2018. 15:08 Uhr
- [82] www.statista.de. 10.06.2018. 14:35 Uhr
- [83] Zwetkow, Z. D. (1985). Vakuumgefriertrocknung. Leipzig. VEB