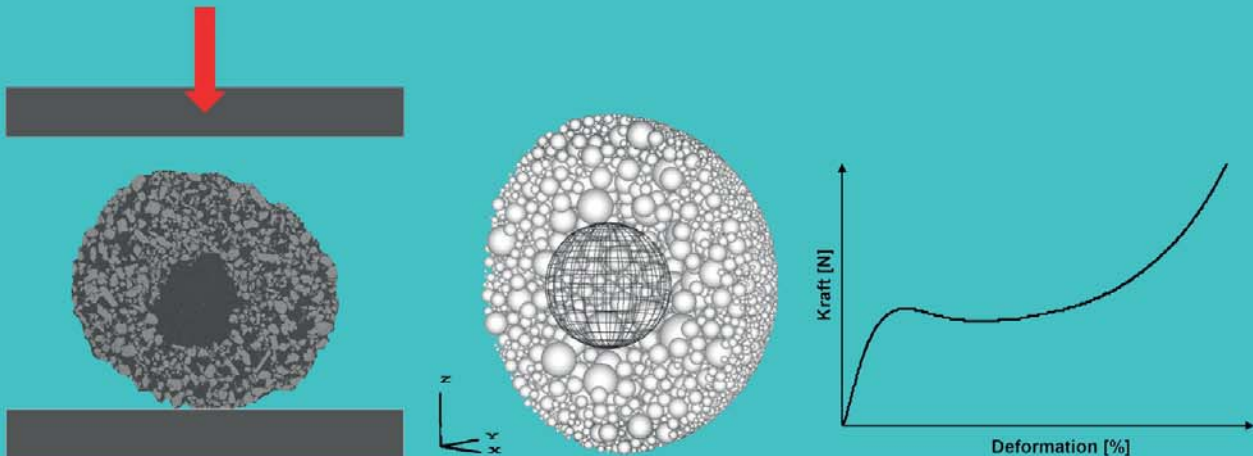


Susanna Eckhard

Experimentelle und modellbasierte Untersuchungen zum Einfluss der Granulatstruktur auf die mechanischen Granulateigenschaften



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Experimentelle und modellbasierte Untersuchungen
zum Einfluss der Granulatstruktur auf die mechanischen
Granulateigenschaften





Experimentelle und modellbasierte Untersuchungen zum Einfluss der Granulatstruktur auf die mechanischen Granulateigenschaften

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieurin
genehmigte Dissertation

von
Susanna Eckhard

aus
Dresden

2015



Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Stefan Heinrich
Prof. Dr.-Ing. Ulrich Teipel
Dr.-Ing. Manfred Fries

Tag der mündlichen Prüfung: 28.08.2015

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2015

Zugl.: (TU) Hamburg-Harburg, Univ., Diss., 2015

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2015

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9100-2

eISBN 978-3-7369-8100-3



Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS in Dresden.

Viele Personen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, bei denen ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken möchte.

Mein Dank gilt Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Stefan Heinrich für die Übernahme des Erstgutachtens. Unsere konstruktiven Diskussionen auf verschiedenen Tagungen oder am Institut für Feststoffverfahrenstechnik und Partikeltechnologie der TU Hamburg-Harburg haben sehr zum Fortgang der Arbeit beigetragen.

Prof. Dr.-Ing. Ulrich Teipel danke ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens und für das stetige Interesse an der Entwicklung der Arbeit.

Besonders möchte ich mich bei Dr.-Ing. Manfred Fries für die fachliche Betreuung der Arbeit bedanken – ohne unsere intensiven Diskussionen und die vielen hilfreichen Ratschläge wäre die Arbeit sicher nicht in der Form entstanden, wie sie jetzt vorliegt. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch Dr.-Ing. Manfred Nebelung für die Heranführung an die Aufgabenstellung und die vielen hilfreichen Diskussionen zu Beginn der Promotion.

Der intensive Austausch mit Prof. Dr.-Ing. Sergiy Antonyuk hat sehr zur Fokussierung der Arbeit beigetragen – herzlichen Dank dafür!

Meinen Kollegen der Arbeitsgruppe „Pulvertechnologie“ möchte ich sehr für das angenehme Arbeitsklima und die praktische Unterstützung bei meinen Versuchen danken. Besonders erwähnen möchte ich hier Dipl.-Ing. Kerstin Lenzner und Jürgen Bartusch, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen. In diesem Zusammenhang gebührt mein Dank auch den vielen studentischen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe wie Lars Lorenz, Lennart Klisch und Christian Gehmlich für die Unterstützung bei der Charakterisierung.

Dr.-Ing. Sören Höhn danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit während der Promotion. Die Strukturpräparationen REM- Aufnahme der Granulate waren für die Bearbeitung des Themas unverzichtbar.

Der Arbeitsgruppe „Pulver- und Suspensionscharakterisierung“ um Dr. rer. nat. Annegret Potthoff und speziell Dr.-Ing. Anja Meyer möchte ich für die tolle Unterstützung während der Promotion danken – sowohl fachlich als auch kollegial habe ich hier immer ein offenes Ohr gefunden.

Meiner Familie möchte ich ganz herzlich für die Unterstützung der letzten Jahre danken und dafür, dass sie mir ermöglicht haben, diesen Weg zu gehen – ohne sie wäre ich sicher nicht da, wo ich jetzt bin. Auch gute Freunde sind in dieser Zeit unverzichtbar – vielen Dank für die Motivation und die viele Geduld.

Ein Teil der in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1423 „Prozess-Spray“ und durch den AiF e.V. im Rahmen des Projekts „PolyGran - Untersuchungen zum Einfluss chemischer Hilfsstoffe auf die Verarbeitungseigenschaften von Sprühgranulat“ gefördert.

Dresden, im September 2015

Susanna Eckhard





Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	iii
Symbolverzeichnis	iii
1. Motivation und Zielstellung	1
2. Grundlagen und Literaturübersicht.....	3
2.1 Gezielte Partikelagglomeration mittels Sprühtrocknung	3
2.2 Die Suspension als Basis für die Strukturentstehung	5
2.3 Strukturentstehung bei der Sprühtrocknung.....	9
2.3.1 Trocknung von Suspensionstropfen.....	9
2.3.2 Beeinflussung der entstehenden Granulatmorphologien	11
2.3.3 Fazit.....	16
2.4 Strukturbewertung	17
2.4.1 Experimentelle Charakterisierung der Granulate.....	17
2.4.2 Visualisierung der inneren Struktur und Ansätze zur bildanalytischen Strukturquantifizierung	20
2.4.3 Fazit.....	23
2.5 Mechanische Granulateigenschaften	24
2.5.1 Die Charakterisierung mechanischer Granulateigenschaften mittels Druckversuch.....	24
2.5.2 Zusammenhang zwischen Struktur und mechanischen Granulateigenschaften	32
2.5.3 Fazit.....	34
2.6 Diskrete Elemente Modellierung DEM	34
2.6.1 Definition und theoretische Grundlagen	35
2.6.2 Diskrete Elemente Modellierung mit PFC3D (Fa. Itasca)	35
2.6.3 Umsetzung der mechanischen Eigenschaften und der Strukturproblematik poröser Systeme mittels DEM.....	47
2.6.4 Fazit.....	49
3. Präzisierte Zielstellung der Arbeit	50
4. Experimentelle Vorgehensweise.....	52
4.1 Granulatherstellung und Granulatauswahl	52
4.2 Granulatcharakterisierung.....	57
4.2.1 Mechanische Granulateigenschaften	57
4.2.2 Bildanalytische Granulatstrukturquantifizierung.....	61
4.2.3 Experimentelle Bewertung der Granulate.....	67



4.3	Diskrete Elemente Modellierung DEM	70
4.3.1	Benötigte Inputparameter, Annahmen und Vereinfachungen	70
4.3.2	Zielgrößen	71
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	72
5.1	Aufbau eines Diskrete Elemente Modells.....	72
5.1.1	Auswahl der experimentellen Referenzgranalie	72
5.1.2	Konkretisierte Inputparameter Modellgranulat.....	74
5.1.3	Strukturgenerierungsalgorithmus	78
5.1.4	Anpassung der Struktur	82
5.1.5	Kalibrierung des Deformationsversuchs.....	84
5.1.6	Zusammenfassung der Inputparameter für konkretes Beispiel.....	90
5.2	Experimentelle Untersuchung der Korrelationen zwischen innerer Granulatstruktur und mechanischen Granulateigenschaften	91
5.2.1	Ergebnisse der Charakterisierung der mechanischen Granulateigenschaften und der inneren Strukturparameter	91
5.2.2	Einfluss des Feststoffgehalts	96
5.2.3	Einfluss Primärpartikelgröße	103
5.2.4	Einfluss der Gestalt der Partikelgrößenverteilung („Al ₂ O ₃ mix“)	109
5.2.5	Einfluss der Menge nicht-oberflächenaktiver Additive	114
5.2.6	Einfluss der Eigenschaften der nicht-oberflächenaktiven Additive	118
5.2.7	Einfluss eines oberflächenaktiven Additivs (Dispergator)	124
5.2.8	Korrelationen zwischen innerer Granulatstruktur und mechanischen Granulateigenschaften – Experimentelle Ergebnisse	129
5.3	Modellbasierte Untersuchung der Korrelationen zwischen innerer Granulatstruktur und mechanischen Granulateigenschaften	144
5.3.1	Verifizierung des Modells	144
5.3.2	Simulierte Strukturvariationen	152
5.3.3	Zusammenfassung – Verifizierung und simulierte Strukturvariationen	170
5.4	Anwendung der Ergebnisse zum rekursiven Strukturdesign	171
6.	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	173
7.	Verzeichnisse	176
7.1	Literaturverzeichnis.....	176
7.2	Abbildungsverzeichnis	184
7.3	Tabellenverzeichnis	190
Anhang.....		192
Lebenslauf.....		197



Abkürzungsverzeichnis

Al_2O_3	Aluminiumoxid	
DEM	Diskrete Elemente Modellierung	
$E - Modul$	Elastizitätsmodul	[N/mm ²]
FSG	Feststoffgehalt	
GFP	Granulatfestigkeits-Prüfgerät (Fa. Etewe)	
$Ma\%$	Masse-Prozent	
PEG	Polyethylenglycol	
$PFC3D$	Particle Flow Code in 3 Dimensions (Fa. Itasca)	
PVA	Polyvinylalkohol	
REM	Rasterelektronen Mikroskop	
$Vol\%$	Volumen-Prozent	

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

a	Beschleunigung	[m/s ²]
A	Fläche	[m ²]
$A_{BA,Konv}$	Konvexe Granulatfläche (Bildauswertung)	[m ²]
$A_{BA,L,Hilfe}$	Lochfläche im Granalienquerschnitt, Hilfsgröße (Bildauswertung)	[m ²]
A_{Recht}	Rechteckfläche Hilfsgröße (Bildauswertung)	[m ²]
b	Exponent zur Beschreibung der Abhängigkeit Stoßzahl bzw. Stoßgeschwindigkeit	[-]
B_x	Änderung der spezifischen Bruchlast bei Änderung des Strukturparameters x	[%MPa/%x]
C_x	Änderung der Bruchdeformation bei Änderung des Strukturparameters x	[%Def _B /%x]
d	Durchmesser bzw. Abstand zwischen zwei Komponenten	[m]
Def	Deformation	[%]
e	Stoßzahl	[-]
E	Elastizitätsmodul	[N/mm ²]
F	Kraft	[N]
$\vec{g}$	Gravitationsbeschleunigung	[m/s ²]
G	Schubmodul	[Pa]
H	Verhältnis Lochfläche zur Granulat-Gesamtfläche (Bildanalyse)	[-]
I	Flächenträgheitsmoment	[m ⁴]
J_{PB}	Polares Flächenträgheitsmoment Binderbücke	
k	(Feder-) Steifigkeit	[N/m]
k^{rot}	Rotationale (Feder-) Steifigkeit	[N/m]
k^{trans}	Translatorische (Feder-) Steifigkeit	[N/m]
K^n	Kontaktsteifigkeit, Normalenrichtung (absolutes Verhältnis)	[N/m]
$K_{BA,2}$	Konvexitätsindex der Granulate (Bildanalyse)	[-]
L	Länge	[m]



Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

m	Masse	[g]
m	Weibull-Modul (Weibull-Analyse)	[-]
$\dot{m}$	Massenstrom	[kg/h]
M	Moment	[Nm]
n	Anzahl	[-]
$\vec{n}$	Einheits-Normalenvektor	[-]
N	Chargenanteil (Bildanalyse)	[%]
p	Druck	[N/m ²]
$q_i(x)$	Verteilungsdichte	[%]
$Q_i(x)$	Verteilungssumme	[%]
r_{pore}	Berechneter Porenradius nach Washburn	[m]
R	Radius	[m]
$R_{BA,L,Hilfe}$	Radius der Makropore, Hilfsgröße (Bildauswertung)	[m]
s	Weg bzw. Deformationsweg bei elastische Kontaktdeformation	[m]
$\vec{s}$	Auslenkung	[m]
S	Schalendicke	[%]
t	Zeit	[s]
$\vec{t}$	Tangentialer Einheitsvektor	[-]
Δt	Zeitschritt bzw. Zeitschrittintervall	[s]
t_0	Ausgangszeitpunkt	[s]
t_{crit}	Kritischer Zeitschritt	[s]
T	Periodendauer des Systems	[s]
U	Virtuelle Überlappung beim Kontakt	[m]
$\Delta \vec{U}^s$	Inkrement der Überlappung in Scherrichtung	[m]
U_{Recht}	Umfang Rechteck (Bildanalyse)	[m]
$U_{BA,real}$	Umfang Granalie (Bildanalyse)	[m]
v	Geschwindigkeit (Normalgeschwindigkeit)	[m/s]
V	Volumen	[m ³]
V_{Probe}	Probenvolumen He-Pyknometer	[m ³]
V_{Zelle}	Messzellenvolumen He-Pyknometer	[m ³]
x	Position	[-]

Griechische Buchstaben

α_D	Dämpfungsparameter	[-]
β	Dämpfungsverhältnis	[-]
γ	Oberflächenspannung	[kg/s ²]
Δ	Änderung einer Komponente	[-]
ε	Porosität	[%]
η	Viskosität	
η_D	Dämpfungskonstante	[Ns/m; Nms]
θ	Kontaktwinkel des Quecksilbers bei Quecksilber-Porosimetrie	[rad]
λ	Radiusmultiplikator Binderbrückenradius (PFC3D)	[-]
μ	Reibungskoeffizient	[-]
π	Kreiszahl	[-]
ρ	Dichte	[kgm ³]
σ	Normalspannung	[N/m ²]
σ_B	Spezifische Bruchlast	[N/m ²]



$\sigma_{B,0}$	Mittlere Festigkeit Weibull-Analyse (Bruchspannung)	[N/m ²]
$\sigma_{B,min}$	Minimale Festigkeit Weibull-Analyse (Bruchspannung)	[N/m ²]
τ	Schubspannung	[N/m ²]
ν	Querdehnungszahl	[-]
$\dot{\omega}$	Winkelbeschleunigung	[rad/s]
ω	Winkelgeschwindigkeit (Schergeschwindigkeit), Eigenfrequenz	[rad/s]

Indices

<i>A</i>	Komponente A
<i>AB</i>	Komponenten A und B
<i>abs</i>	Absoluter Wert
<i>aus</i>	Austrittswert / Austrittseigenschaft
<i>B</i>	Bruch
<i>BA</i>	Bildauswertung
<i>D</i>	Dämpfung
<i>DEM</i>	Diskrete Elemente Methode (Simulation)
<i>DS</i>	Düse bzw. Düsengas
<i>eff</i>	Effektiver (mittlerer) Wert
<i>ein</i>	Eintrittswert / Eintrittseigenschaft
<i>el</i>	Elastischer Anteil
<i>el – pl</i>	Elastisch-plastischer Anteil
<i>F</i>	Fließpunkt
<i>FS</i>	Feststoff
<i>G</i>	Granalie
<i>ges</i>	Gesamtwert
<i>hohl</i>	Hohlgranalien / Hohlgranulate
<i>Hg</i>	Quecksilberporosimetrie
<i>K</i>	Kontakt
<i>krit</i>	Kritischer Wert
<i>L</i>	Hohlraum, Makropore bzw. Loch
<i>Makro</i>	Makroskopische Eigenschaft (Bildanalyse)
<i>max</i>	Maximaler Wert
<i>min</i>	Minimaler Wert
<i>Mikro</i>	Mikroskopische Eigenschaft (Bildanalyse)
<i>mittel</i>	Mittlerer Wert
<i>n</i>	Normalenrichtung
<i>P</i>	(Primär-)partikel
<i>PB</i>	Binderbrücke „Parallelbond“
<i>pl</i>	Plastischer Anteil
<i>res</i>	Resultierender Wert
<i>s</i>	Scherrichtung
<i>S</i>	Suspension
<i>TG</i>	Trocknungsgas
<i>total</i>	Gesamtwert (Bildanalyse)
<i>voll</i>	Vollgranalien / Vollgranulate
<i>W</i>	Wand



1. Motivation und Zielstellung

Der Umgang mit pulverförmigen Stoffen als auch die Verarbeitung derer bereiten häufig sowohl hinsichtlich des Fließverhaltens als auch des Risikos zur Staubentwicklung bei Transport und Handling vielfältige Probleme. Eine Möglichkeit, die Verarbeitungseigenschaften der pulverförmigen Schüttgüter zu verbessern, ist die gezielte Vergrößerung der partikulären Ausgangsstoffe. Die Sprühtrocknung ist ein dafür häufig eingesetztes Verfahren, bei dem mit der Wahl geeigneter Sprühtrocknungsbedingungen sowie der Einstellung optimaler Suspensionsformulierungen die Eigenschaften der resultierenden agglomerierten Produkte, der Granulate, gezielt beeinflusst werden können.

Das Bruch- und Deformationsverhalten der hergestellten Granulate ist dabei entsprechend der jeweiligen Zielanwendung eine entscheidende, qualitätsbestimmende Eigenschaft: Im Unterschied zu Granulaten für die Anwendung als Katalysatorträger, welche sich durch hohe Bruchfestigkeiten und geringe Bruchdeformationen bei hoher spezifischer Oberfläche auszeichnen, sollen z.B. Granulate für die Pressanwendung eine vergleichsweise geringe Bruchfestigkeit besitzen, die eine ausreichende Stabilität während der Verarbeitung gewährleistet aber gleichzeitig bei geringen Pressdrücken eine gleichmäßige Deformation der Granalie erlaubt. Um die gewünschten gradientenfreien Grünkörper zu erzielen, werden weiterhin eine hohe Bruchdeformation sowie eine homogene Granulatstruktur erwartet.

Die entsprechend der Zielanwendung entscheidenden Bruch- und Deformationseigenschaften der Granulate können einerseits durch geeignete Additive, welche der Suspension zugesetzt werden, beeinflusst werden. Die Auswirkung der Variation und Kombination verschiedener Additive wurde systematisch von z.B. Fries [1] für keramische Sprühgranulate untersucht: Eine Zugabe von Bindermitteln erhöht die Bruchfestigkeit, wohingegen durch Zusatz von Gleitmittel die Bruchdeformation gesteigert wird. Die Einstellung der mechanischen Granulateigenschaften mit zusätzlichen Additiven ist mit negativen Konsequenzen, wie verlängerter Ausbrenndauer bei Presskeramiken, erhöhter Gefahr resultierender Fehlstellen sowie steigenden Kosten, verbunden. Die Anwendungsfälle, in denen das Additivsystem aus Kostengründen, patentrechtlicher Sicht oder aufgrund des Anspruchs minimaler Additivmengen in der Struktur nicht modifiziert werden kann, steigen kontinuierlich. Soll dennoch eine Anpassung der mechanischen Granulateigenschaften erreicht werden, kann dies nur über die Modifikation der inneren Granulatstruktur erfolgen. Diese Strukturmodifikation kann sowohl über die Variation der Suspensionsformulierung aber auch durch die Variation der Sprühtrocknungsbedingungen erreicht werden, wie z.B. von Walton [2] oder Bertrand et al. [3] dokumentiert. Nach Walton [2] stellt die Granulatstruktur eine zentrale Eigenschaft dar, welche neben den mechanischen Eigenschaften viele weitere Granulateigenschaften beeinflusst. Nur über die Bewertung der inneren Granulatstruktur können Zusammenhänge zwischen Prozessparametern und sich ergebenden Granulatstrukturen und im weiteren zwischen Granulatstruktur und resultierenden Produkteigenschaften ermittelt werden.

1. Motivation und Zielstellung

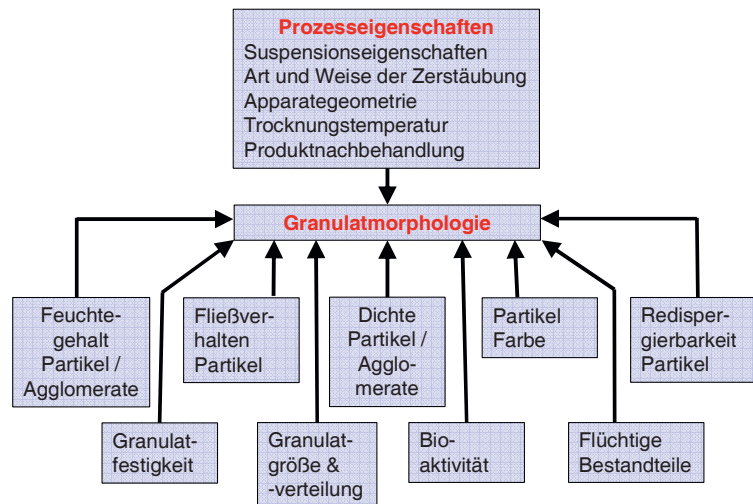


Abb. 1: Partikeleigenschaften und Granulatmorphologie, in Anlehnung an [2].

Aktuelle Arbeiten beschäftigen sich überwiegend mit der Erarbeitung von Zusammenhängen zwischen Suspensionseigenschaften und resultierenden Granulateigenschaften. Die Bewertung der inneren Granulatstruktur zur Benennung von Ursachen für die Ausbildung unterschiedlicher Bruch- und Deformationseigenschaften steht bisher nicht ausreichend im Fokus der Arbeiten. Dabei ist die Kenntnis der verantwortlichen Strukturparameter für eine Optimierung der Granulate für definierte Anwendungen Voraussetzung: Die Erarbeitung von Korrelationen zwischen quantifizierten inneren Strukturparametern und resultierenden mechanischen Eigenschaften keramischer Sprühgranulate ist demzufolge das Ziel dieser Arbeit. Auf Basis dieser Ergebnisse soll es möglich sein, die einzustellende Granulatstruktur bei vorgegebenen spezifischen mechanischen Granulateigenschaften definieren zu können.

Dafür erfolgt zunächst eine Definition und Charakterisierung relevanter Strukturparameter für die systematische Untersuchung des Einflusses der Granulatstruktur auf die resultierenden mechanischen Granulateigenschaften. Unter Nutzung einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methode zur quantitativen Bewertung der inneren Granulatstrukturen werden verschiedene Modellgranulate definiert hergestellt, die innere Strukturen quantifiziert und deren mechanische Granulateigenschaften bewertet. Aus dieser Charakterisierung wird der Einfluss einzelner innerer Strukturparameter, wie Bruchdeformation oder Bruchfestigkeit, auf die mechanischen Granulateigenschaften bestimmt und gewichtet.

Für den Aufbau einer möglichst umfassenden Effektmatrix zum Einfluss der inneren Struktur auf die mechanischen Granulateigenschaften ist eine umfangreiche Variation der inneren Strukturparameter notwendig. Da die experimentelle Strukturvariation mit vertretbarem Aufwand nur in engen Grenzen möglich ist, wird ein Simulationstool aufgebaut und kalibriert. Für dieses Modell wird die Diskrete-Elemente-Modellierung (DEM) genutzt, deren Grundlagen in der Arbeit dargestellt werden. Mit dem anhand realer Struktur- und Brucheigenschaften aufgebauten Modell werden Simulationen zur Untersuchungen des Einflusses weiterer Strukturmodifikationen auf mechanische Eigenschaften der Granulate durchgeführt. So wurde z.B. der Effekt verschiedener Primärpartikelgrößen, Partikelgrößenverteilungen oder gezielt variierten Partikelanordnungen in der Struktur auf die mechanischen Granulateigenschaften untersucht.

Auf Basis der Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen als auch der Simulationen ist eine Wichtung der Struktureinflüsse möglich. Abschließend wird an zwei Beispielen ein optimales Granulatdesign abgeleitet.



2. Grundlagen und Literaturübersicht

2.1 Gezielte Partikelagglomeration mittels Sprühtrocknung

Die Agglomeration von Primärpulvern mittels Sprühtrocknung ist ein gängiges Verfahren, um die Eigenschaften der resultierenden Granulate an die folgenden Prozessschritte bzw. Zielanwendungen anzupassen. Die Sprühtrocknung ist einer der wichtigsten thermischen Prozesse, bei dem eine Suspension, bestehend aus einem Feststoff in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln, in trockene, granulare Systeme überführt wird [2, 4]. Vorteil der Sprühtrocknung gegenüber anderen Agglomerationsverfahren ist die vergleichsweise geringe Trocknungstemperatur und kurze Verweilzeit der Produkte im Trockner, was besonders für sensitive Produkte in der pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie notwendig ist [2, 5, 6]. Hinsichtlich Kosteneffizienz sind die vergleichsweise geringen Trocknungstemperaturen ebenfalls von Vorteil. Die Trocknung von Suspensionstropfen zu Granulaten im Sprühturm erfolgt bei der Sprühtrocknung in einem einzigen Schritt. Das nach der Zerstäubung der Suspension im Trockner eingestellte vergleichsweise große Verhältnis der Tropfenoberfläche zum Tropfenvolumen erlaubt eine schnelle und effiziente Trocknung [7, 8]. Parallel können sehr geringe Granulatgrößen erzeugt werden, was bei verschiedenen Anwendungen von Vorteil ist. Ziel der Sprühtrocknung ist die Herstellung von gröberem, gut rieselfähigem Material, welches sowohl bessere Transport- wie auch Verarbeitungseigenschaften aufweist, als das oft sehr feine, partikuläre Primärmaterial.

Neben der Nahrungs- und Genussmittelindustrie ist ein typisches Anwendungsgebiet der Sprühtrocknung die Erzeugung von Granulaten für die Herstellung von trockengepressten, keramischen Bauteilen [2, 9]. Dabei begünstigt die bei der Sprühtrocknung meist runde Granulatform die Handling-Eigenschaften, das Fließverhalten sowie die pneumatische Transportfähigkeit des granulierten Materials [8]. Die für diesen Anwendungsfall relevanten weiteren Anforderungen wie eine feine und enge Granulatgrößenverteilung, eine möglichst volle Granulatstruktur, eine niedrige bis mittlere Bruchfestigkeit, eine hohe Kompaktierbarkeit und Deformierbarkeit sowie eine hohe Konstanz der Eigenschaften können ebenfalls durch die Sprühtrocknung erreicht werden [1].

Für andere Anwendungen soll durch eine Agglomeration der Primärpartikel eine Vergrößerung des Schüttgutes erreicht werden, welches nachfolgend als Schüttung einen geringeren Schüttungswiderstand zeigt. Dieser Effekt kann neben der Sprühtrocknung auch durch andere Verfahren, wie Wirbelschichtgranulation oder Agglomeration auf Pelletier-Tellern, erreicht werden.

Entsprechend Abb. 2 bestehen Sprühtrocknungsanlagen standardmäßig aus einem Förderaggregat für die Suspension bzw. das Feed-Material, einem Zerstäuber-Aggregat, einer Heizung sowie einem Verteiler für das Trockengas, einer Trockenkammer sowie verschiedenen Systemen für die Abgas-Nachbehandlung sowie die Produktrückgewinnung [2, 8, 10].

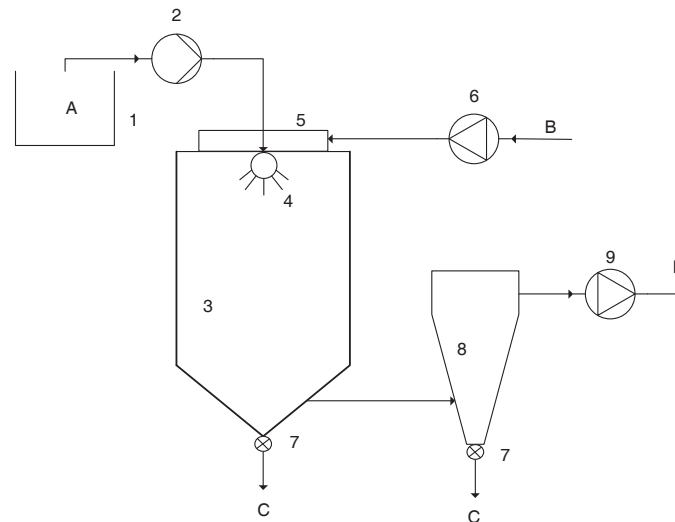


Abb. 2: Sprühtrocknung, Schema: 1) Vorlagebehälter, 2) Speisepumpe, 3) Trockenkammer, 4) Zerstäuber, 5) Trockengasverteiler, 6) Gebläse, 7) Entnahmestelle Trockenprodukt, 8) Zyklon, 9) Abluftgebläse; A) Suspension, B) Trocknungsgas, C) Produkt (Granulat), D) Abgasstrom.

Der Sprühtrocknungsprozess von Suspensionen kann in vier nacheinander ablaufende Abschnitte unterteilt werden, wobei die Strukturentstehung als der für diese Arbeit relevante Prozess dem dritten Abschnitt zugeordnet wird [10, 11]:

- Zerstäubung der Suspension
- Kontakt der Tropfen des Sprays mit dem Trockenmedium
- Trocknung der zerstäubten Suspension durch Wärme- und Stoffübergang
- Trennung des Trockenprodukts vom Trockenmedium

Die Zerstäubung bzw. das Zerteilen der Suspension kann je nach einzustellender Tropfengrößenverteilung und abhängig vom Feedmaterial mit Zerstäubern unterschiedlicher Wirkprinzipien (Düse, rotierende Elemente) und Geometrien (rotierende Scheibe, rotierender Zylinder, Einstoff-Düse, Zweistoff-Düse) erfolgen. Für die Verarbeitung hoher Suspensionsmassenströme eignen sich eher Rotationszerstäuber, wobei durch r-Düsen-Anordnungen auch Düsen für die Zerstäubung einsetzbar sind [10]. Ein häufig eingesetztes Trockengas ist Luft, bei organischen Bindemitteln bieten sich Inertgase wie Stickstoff an [2, 5, 7, 8, 12].

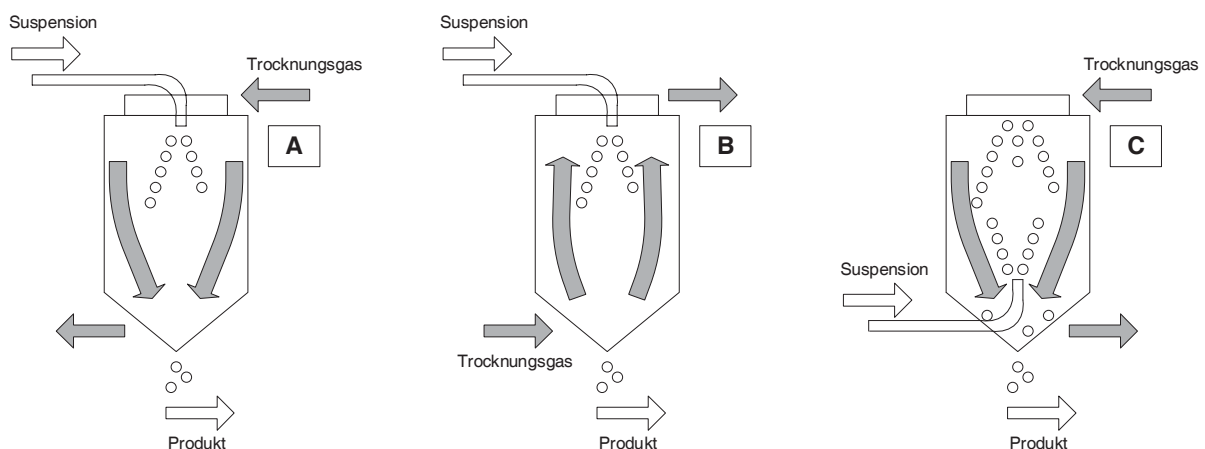


Abb. 3: Vergleich der Stromführung in den verschiedenen Prozessvarianten, A: Gleichstrom, B: Gegenstrom, C: Kreuzstrom.

Bei der Sprühtrocknung können unterschiedliche Prozessvarianten betrieben werden. Dabei hat nach Lukasiewicz [7] die Wahl des verwendeten Prozessschemas einen großen Einfluss

auf die Trocknungszeit, die Verweilzeit des Tropfens in der Kammer und damit den Restfeuchtegehalt im Granulat sowie auf das Risiko zur Entstehung von Wandenbackungen. Ein Schema des in dieser Arbeit angewendeten Prozesses im „Kreuzstrom“ ist in Abb. 3 c zu finden. Diese Prozessvariante unterscheidet sich durch die Führung des Trockengases und des Suspensionsmassenstroms von den anderen Prozessvarianten „Gleich-“ und „Gegenstrom“. Vorteil des „Kreuzstroms“ ist die optimale Ausnutzung der Trockenkammer: Durch Einbringen des Materials (Suspension) am Trocknerboden und das Versprühen nach oben entgegen der Schwerkraft hat das Material bis zum Austrag am Trocknerboden den Weg durch die Kammer zwei Mal zurückgelegt. Die Trockenzeit wird also deutlich verlängert. Ein Einsatz ist nach Lukasiewicz [7] häufig in kleineren Anlagen der Forschung und Entwicklung gegeben. Der Prozess ist am ehesten mit dem Gegenstromprinzip vergleichbar, da auch hier der Tropfen nach Eintritt in die Kammer mit gekühltem Trockengas in Kontakt kommt und erst bei weiterem Aufstieg in den Bereich der heißen Trockengastemperaturen gelangt. Dies kann nach Rähse [5] oder Lukasiewicz [7] besonders bei temperaturempfindlichen, z.B. organischen Stoffen, ein Problem sein. Ein Nachteil des Betriebs im Kreuzstrom liegt in der möglichen Agglomeration der Tropfen untereinander durch die beschriebene Gegeneinanderströmung [4].

Der größte Unterschied hinsichtlich der Temperaturverteilung im Trockner ist beim Vergleich des „Kreuzstromprozess“ zum „Gleichstromprozess“ gegeben. Im Fall des Gleichstromprozesses tritt das Material mit dem Trockengas höchster Temperatur in die Kammer ein. Dieser direkte Kontakt wirkt sich auf die Trocknung des Tropfens durch Beeinflussung der Trocknungskinetik und damit deutlich auf die entstehenden inneren Granulatstrukturen aus. Der Einsatz der „Gleichstromtrocknung“ erfolgt häufig für temperaturempfindliche Stoffe, da hier die hohe Eingangstemperatur auf den Tropfen mit höchstem Lösemittelanteil trifft und so zunächst Wasser ohne starken Anstieg der Tropfentemperatur verdampft [5, 7, 8, 13].

2.2 Die Suspension als Basis für die Strukturentstehung

Die Strukturentstehung in Granulaten bei der Sprühtrocknung keramischer Suspensionen kann von verschiedenen Parametern beeinflusst werden: neben den Trocknungsbedingungen (Eintrittstemperatur, Temperaturführung im Turm, Suspensionsmassenstrom, Tropfengröße) hat die Suspensionsformulierung einen deutlichen Einfluss auf resultierende Granulatstrukturen. Die optimale Einstellung der Suspensionseigenschaften bildet die Grundlage für die Erarbeitung von Korrelationen zwischen inneren Granulatstrukturen und resultierenden mechanischen Granulateigenschaften.

Dabei stellt eine Suspension eine feine Verteilung eines nicht löslichen Feststoffs in einer Flüssigkeit dar. Bei der Herstellung von Suspensionen sind zwei Vorgänge besonders wichtig: das Dispergieren und das Stabilisieren der dispergierten Partikel [14]. Aus ökonomischer und technischer Sicht sind Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt zu bevorzugen. Dabei ist die Menge des notwendigen Lösungsmittels für die Herstellung einer Suspension abhängig von der Primärpartikelgrößenverteilung, der Primärpartikelform, den van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und der Dicke der elektrischen Doppelschicht um die Partikel. Nach Lukasiewicz [7] ist die maximal erreichbare Feststoffkonzentration bei der Verwendung von Primärpartikeln im 1 μm -Bereich bei 40 – 50 Vol% zu sehen, wobei diese durch Zugabe von Bindern, Dispergatoren oder anderen organischen Additiven verändert werden kann. Diese Feststoffkonzentration entspricht dabei bei Verwendung von Al_2O_3 mit einer Dichte von $3,94 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ einem Massenanteil von 72 – 80 Ma%, was nur für optimal eingestellte Suspensionen

2. Grundlagen und Literaturübersicht

erreicht werden kann [15]. Der übliche Feststoffgehalt von Suspensionen für die Sprühtrocknung keramischer Granulate liegt etwas geringer.

Suspensionszusätze und deren Effekt auf die Granulateigenschaften

Einen Überblick über die Zusatzstoffe in Suspensionen am Beispiel zur Erzeugung keramischen Massen geben nachfolgende Tab. 1 nach Salmang und Scholze [16] sowie Abb. 4. Für verschiedenste Sprühgranulate werden entsprechend der Zielanwendungen einzelne Suspensionsbestandteile ersetzt bzw. variiert. Die Hauptbestandteile der hier betrachteten Suspensionen zur Sprühtrocknung sind neben dem wässrigen Lösungsmittel die keramischen Primärpartikel, Binder, Gleitmittel und Dispergatoren, auf die kurz eingegangen werden soll.

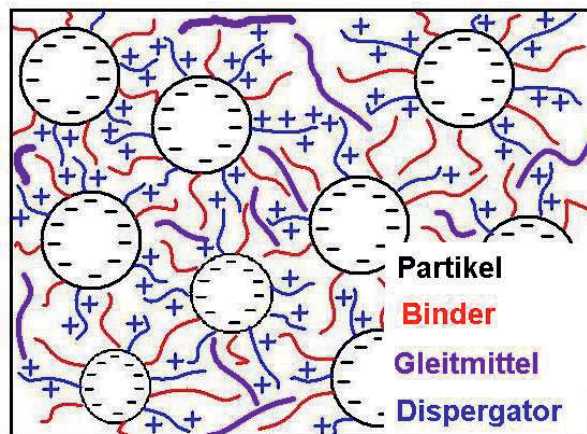


Abb. 4: Schematische Darstellung der Wirkweise verschiedener Additive in der Suspension.

Tab. 1: Suspensionszusätze und deren Funktion.

Komponente	Funktion
Keramische Primärpartikel	Matrix
Lösungsmittel	Kontinuierliche Phase, Dispersion der Primärpartikel
Binder	Granulierungshilfsmittel, Grünfestigkeit der Granulate / gepressten Bauteile
Dispergator	Dispergierung, Kontrolle der Oberflächenladung und des pH-Werts in der Suspension
Gleitmittel	Reduzierung der Reibung im Presswerkzeug
Sinteradditiv	Verdichtungshilfsmittel
Benetzungsmittel	Reduzierung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels
Entschäumer	Verhinderung Blasenbildung in der Suspension
Konservierer	Vermeidung Bakterien- / Pilzbefall in der Suspension
Plastifizierer	Erhöhung plastischer Deformierbarkeit der Binderkomponente

Binder

Nach Foo et al. [17] und anderen [1, 8] hängen vor allem Festigkeit und Größe der Granulate von der Menge und der Art der eingesetzten Binder ab. Festigkeitssteigernde Beobachtungen für konkrete Bindersysteme sind von Tsetsekou et al. [18] und Baklouti et al. [19] z.B. für den Einsatz von Polyvinylalkohol (PVA) und Carboxymethylcellulose (CMC) als Binder dokumentiert. Als alternative Binder sind Zucker, Stärken, Molassen, Gelatinen, Alginate, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate oder Siliziumdioxide bekannt [8]. Binder stellen oftmals Polymere dar, die durch die Suspension diffundieren und so ein Netz schaffen, durch welches die Primärpartikel zusammen gehalten werden. Dabei stehen die Partikel nicht in direktem Kontakt.

Binder sollen bei hohem Feststoffgehalt in der Suspension einsetzbar sein. Sie sollen möglichst die Suspensionsviskosität nicht erhöhen, die Ladungsverhältnisse der Partikel nicht ungewollt beeinflussen, keine Reaktionen mit anderen Additiven eingehen und eine geringe Schaumneigung zeigen [7, 18, 20, 21]. Die Auswahl eines korrekten Bindersystems hängt weiterhin von den Kosten, der Ausheiztemperatur, den mechanischen Eigenschaften sowie der Empfindlichkeit gegenüber Umweltbedingungen ab [7]. Obwohl laut Bertrand et al. [22] PVA diesen Anforderungen in Bezug auf z.B. die Schaumneigung nur teilweise gerecht wird, erfolgt ein Einsatz in den für dieser Arbeit untersuchten Granulaten. Die dokumentierten Eigenschaften des PVAs als mit anderen Suspensionszusätzen nicht reagierende bzw. die resultierenden Suspensionseigenschaften kaum beeinflussende Substanz sind dafür entscheidend [1, 23].

Dispergator

Bei der Verarbeitung partikulärer Systeme in wässrigen Medien ist eine Stabilisierung der Partikel auch im Hinblick auf den bereits beschriebenen Anspruch auf hohe Feststoffgehalte in der Suspension wichtig. Nach Lukasiewicz [7] können Suspensionen mit wenigen Mikrometer großen oder kleineren Primärpartikeln als kolloidale Dispersionen bezeichnet werden, womit die Anwendung der Stabilitätstheorie kolloidaler Dispersionen nach DLVO möglich ist. Diese Theorie basiert auf der resultierenden Kraft zwischen zwei Partikeln, welche sich aus der repulsiv wirkenden elektrostatischen Kraft und der attraktiven van-der-Waals Kraft ergibt und so die Existenz stabilisierter und destabilisierter Suspensionen bedingt. Da das Niveau der van-der-Waals Kräfte für ein Partikelsystem definiert ist, kann die resultierende Wechselwirkungsenergie (und damit die Entscheidung über den Stabilisierungszustand der Suspension) nur über die Modifikation der repulsiven elektrostatischen Kräfte erfolgen. Demzufolge ist die Stabilität des Systems wiederum abhängig von der Oberflächenladung der Partikel und der Dicke der Doppelschicht. Die Ladung eines Partikels kann über die Adsorption geladener chemischer Komponenten oder die Modifikation des pH-Werts gesteuert werden. Die Doppelschichtdicke bezeichnet dabei die Strecke, die die Ladungsträger von der Partikeloberfläche in das Lösungsmittel reichen [7, 24].

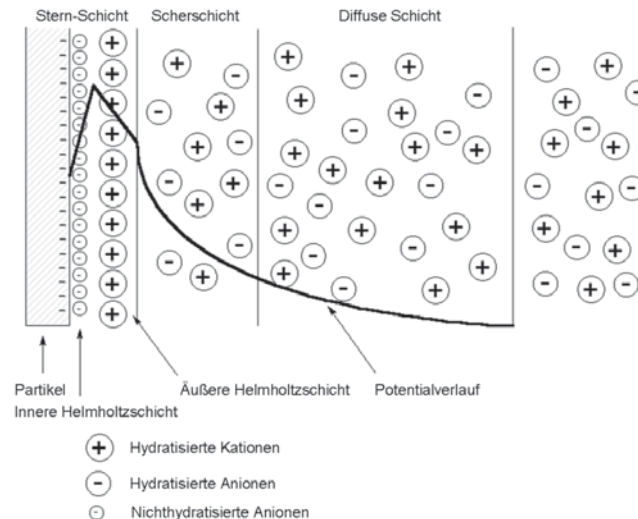


Abb. 5: Schema der elektrochemischen Doppelschicht nach Müller [25].

Laut Bricose et al. [26] neigen Partikel $< 1\mu\text{m}$ zur Aggregation aufgrund der interpartikulär wirkenden van-der-Waals Kräfte. Um eine stabile Suspension zu erzeugen, ist die Einbringung einer repulsiven Kraft, welche der anziehend wirkenden van-der-Waals Kraft entgegen wirkt, Voraussetzung. Diese repulsive Kraft wird durch Einsatz eines Dispergators eingestellt. Die Wirkung des Dispergators kann dabei auf zwei Mechanismen zurück geführt werden [14]: Die sterische Stabilisierung einer Suspension beruht auf der Adsorption von Polymereinheiten auf der Partikeloberfläche – die Suspensionsstabilisierung wird durch das Polymer an sich gewährleistet. Die Polymereinheiten ragen in das Dispersionsmedium und führen so zu einer „Polymerschicht“ um das Partikel, welche eine Aggregation der Partikel verhindert [7, 14, 26]. Die elektrostatische Stabilisierung beruht auf dem Aufbau einer der Partikeloberfläche entgegengesetzt geladenen Ionen-Schicht (Doppelschicht). Aufgrund der Abstoßung der gleich geladenen Doppelschichten der einzelnen Partikel bleiben die Partikel separiert. Die elektrostatische Stabilisierung ist durch die Modifikation der Oberflächenladungen der Partikel z.B. durch Änderung des pH-Werts der Suspension möglich. Praktisch werden für die Modifikation des pH-Werts von Bertrand et al. [3] HCl-Lösungen zur Erzeugung positiver Oberflächenladungen und NaOH-Lösungen zur Erzeugung negative Oberflächenladungen verwendet. Die Anwendung alternativer Säuren und Basen ist möglich.

Ein besonderer Suspensionszustand wird durch den isoelektrischen Punkt gekennzeichnet. Am isoelektrischen Punkt einer Suspension sind die Oberflächenkräfte zwischen den Primärpartikeln gleich Null und die Suspension liegt in ihrem stärksten ausgeflockten Zustand vor. Durch Aufbau von Ladungen auf der Partikeloberfläche kommt es zur Abstoßung zwischen den Partikeln. Dies kann, wie bereits beschrieben, durch Änderung des pH-Werts geschehen. Viele Metalloxid-Partikel neigen zur „pH-abhängigen Oberflächenladung“, welche auf der Dissoziation/Assoziation von Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit H^+ oder OH^- Ionen beruht [26]. Für Metalloxide können durch Verschieben in geringe pH-Wert-Bereiche vorwiegende positive Oberflächenladungen, durch Verschieben des pH-Werts in hohe Bereiche negative Oberflächenladungen eingestellt werden [27]. Grundsätzlich ist die Stabilisierung der Suspension abhängig vom Betrag der Oberflächenladung und damit unabhängig von der Richtung der pH-Wert-Verschiebung: Je weiter die für die Suspension bestimmten Eigenschaften vom iso-elektrischen Punkt entfernt sind, desto stabiler ist die Suspension.



Eine Kombination beider Stabilisierungsmechanismen, z.B. bei Verwendung eines Polyelektrolyts, wird elektrosterische Stabilisierung genannt [26, 27]. Im Bereich der technischen Keramik auf Basis von Oxidkeramiken werden häufig Polyacrylate (z.B. Natriumpolyacrylat NaPA, Ammoniumpolyacrylat NH_4PA oder Carbonsäureester als Dispergatoren eingesetzt [3, 19, 28]. Bei nicht-oxidischen Keramiken erfolgt häufig die Verwendung organischer Additive wie z.B. Alkanolamin, welche nach Lukasiewicz [7] oft durch Wasserstoffbrückenbindungen oder van-der-Waals Kräfte an der Partikeloberfläche gebunden werden [3, 7, 18, 19, 29]. Wie bereits beschrieben hängt die Wirkung des zugesetzten Dispergators sowohl vom eingestellten pH-Wert der Suspension als auch vom zugesetzten Binder ab – mögliche Wechselwirkung sind zu beachten [3]. Für den Einsatz von Dispergatoren ist eine optimale Konzentration gegeben, bei der die eingestellten Suspensionseigenschaften (Stabilität, Suspensionsviskosität) bestmöglich sind: Bei dieser Konzentration sind alle Oberflächen bedeckt und vollständige Schichten um die Partikel aufgebaut. Eine weitere Erhöhung des Dispergatoranteils resultiert in einer Erhöhung der Viskosität aufgrund der Übersättigung und der damit frei im wässrigen Medium vorliegenden und damit die Doppelschicht reduzierende Dispergatoranteile [23, 26].

Gleitmittel

Gleitmittel basieren häufig auf Fettsäuren oder Ölzubeitungen. Diese Additive sind hinsichtlich der resultierenden mechanischen Granulateigenschaften oft für geringe Bruchfestigkeiten und Bruchdeformationen verantwortlich [23]. Ihr Einsatz erfolgt häufig bei Granulaten für die Pressformgebung, oft in Kombination mit einem Binder, da es durch die Ausbildung von Gleitebenen zwischen den Granulaten bzw. Primärpartikeln und Matrizenwand zu einer Verminderung der Reibung kommt [29]. Durch das erleichterte Fließen unter Druck kommt es zu einer homogenen Verdichtung und damit zu kleineren Gefügespannungen beim uniaxialen Pressen. Bei der Verarbeitung von Sprühgranulaten für die Pressanwendung ist so eine Zerstörung ohne zurückbleibende Granulatstrukturen realisierbar, was für die Entstehung homogener Grünkörper Voraussetzung ist [18]. Tsetsekou et al. [18] ermittelten bei der Verwendung von Polyethylenglycol PEG die höchsten Gründichten im Vergleich zur Verwendung von reinen Bindern oder Binder-Gleitmittel-Gemischen. Diese Beobachtungen wurden durch Fries et al. [23] bestätigt [1]. Dabei gehen hohe Gründichten nicht zwangsläufig mit einem homogenen Gefüge einher, wie von Svoboda [30] nachgewiesen.

2.3 Strukturentstehung bei der Sprühtrocknung

Die vorliegenden Untersuchungen zur Strukturentstehung bei der Sprühtrocknung partikulärer Suspensionen bilden den Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit untersuchten Wechselwirkungen zwischen innerer Granulatstruktur und mechanischen Granulateigenschaften. Es folgt ein Überblick zum aktuellen Forschungsstand zur Generierung und Modifikation (innerer) Granulatstrukturen.

2.3.1 Trocknung von Suspensionstropfen

Cao et al. [31] beschreiben den Entstehungsprozess von Granulaten bei der Sprühtrocknung mit vier Stufen, welche den dritten Schritt der in Kapitel 2.1 beschriebenen Prozessschritte weiter differenzieren :