



# 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

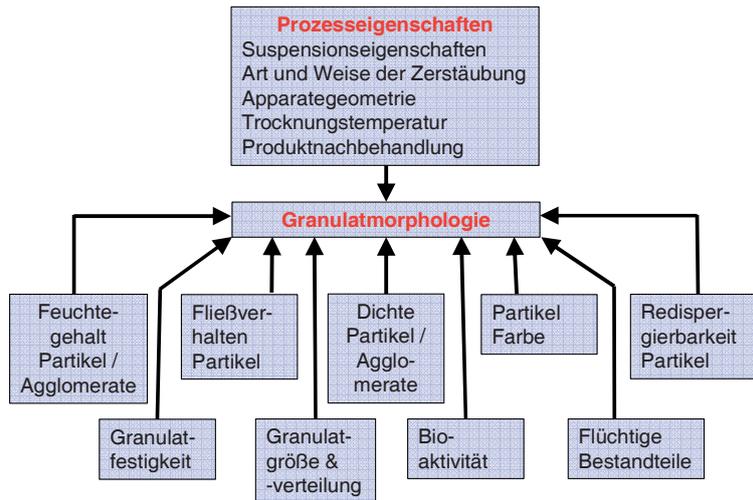


Abb. 1: Partikeleigenschaften und Granulatmorphologie, in Anlehnung an [2].

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 variiertes 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].

## 2. Grundlagen und Literaturübersicht

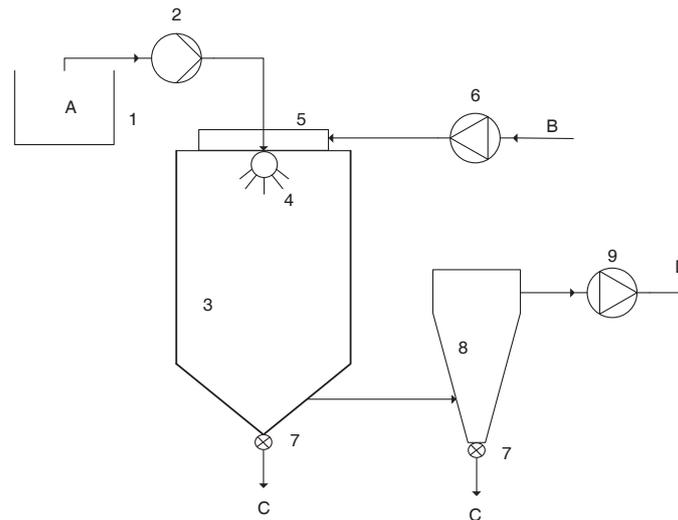


Abb. 2: Sprühtrocknung, Schema: 1) Vorlagebehälter, 2) Speisepumpe, 3) Trockenkammer, 4) Zerstäuber, 5) Trockengasverteiler, 6) Gebläse, 7) Entnahmestelle Trockenprodukt, 8) Zyklon, 9) Abluftgebläse; A) Suspension, B) Trocknungsgas, C) Produkt (Granulat), D) Abgasstrom.

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].

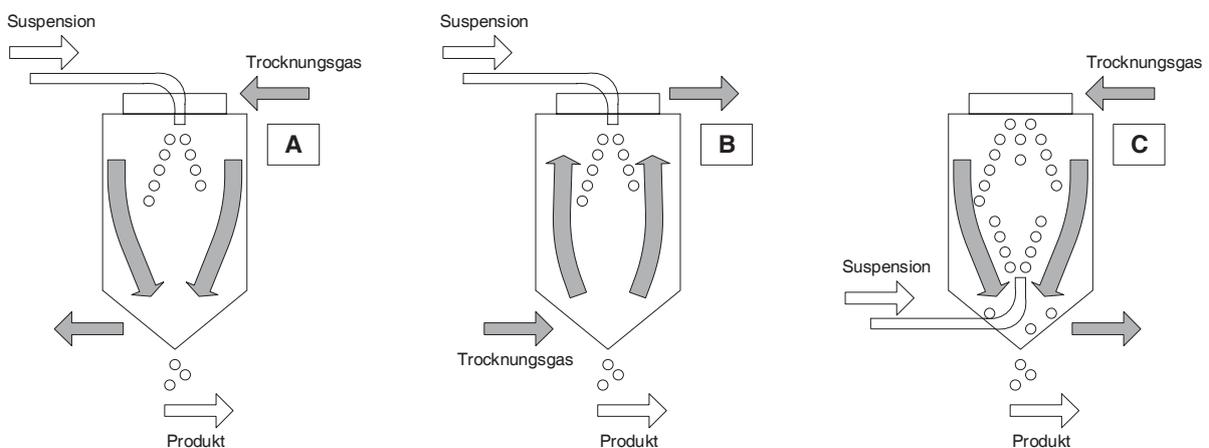


Abb. 3: Vergleich der Stromführung in den verschiedenen Prozessvarianten, A: Gleichstrom, B: Gegenstrom, C: Kreuzstrom.

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  $\mu\text{m}$ -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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 keramischer 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.

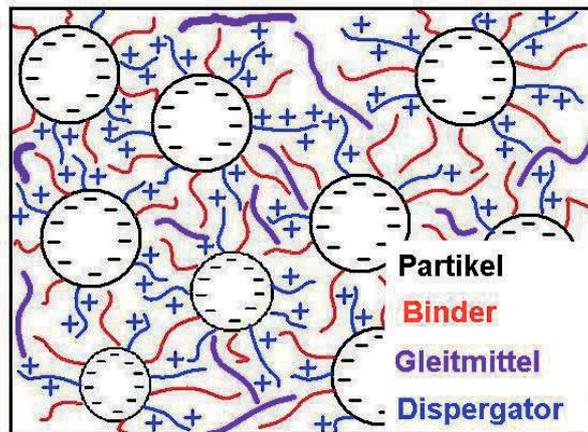


Abb. 4: Schematische Darstellung der Wirkweise verschiedener Additive in der Suspension.

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, Alginat, 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 Suspenseigenschaften 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 Lukasiwicz [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].

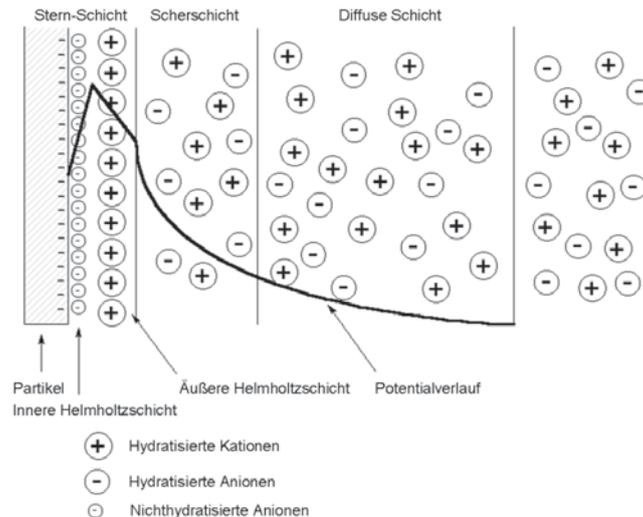


Abb. 5: Schema der elektrochemischen Doppelschicht nach Müller [25].

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 isoelektischen 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  $\text{H}^+$  oder  $\text{OH}^-$  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<sub>4</sub>PA 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 :



## 2. Grundlagen und Literaturübersicht

1. Tropfenformung durch den Sprühprozess im Trockner.
2. Verdampfung des Lösungsmittels verbunden mit Feststoffbewegung und gleichzeitigem Schrumpfen des Tropfens. Nachfolgend kann es zum Aufblasen des Tropfens kommen (Hohlraumbildung).
3. Druckausgleich durch Platzen des trocknenden Tropfens (nicht obligatorisch).
4. Granulatentstehung durch Anreicherung an Bindemittel bei gleichzeitiger fortschreitender Reduktion des Lösungsmittels.

Dabei müssen die einzelnen Stufen nicht nacheinander ablaufen. Bei der eigentlichen Trocknung des Suspensionstropfens unterteilen Kastner et al. [32] wie auch andere Autoren in einen ersten und zweiten Trocknungsabschnitt: Nach Eintritt des Tropfens in die Trockenkammer wird sehr schnell die maximale Verdampfungsrates erreicht. Diese bleibt konstant, solange ausreichend Flüssigkeit aus dem Inneren nach außen nachströmen kann, womit die Oberfläche gesättigt bleibt. Im ersten Trocknungsabschnitt kann die Flüssigkeit von einer freien, ungestörten und benetzten Oberfläche verdunsten. Stofftransportwiderstände sind nur in der umgebenden Trocknungsgasphase zu finden. Dabei bleibt die Tropfentemperatur auf der Oberfläche auf einem konstant niedrigen Niveau. Taniguchi et al. [20] gehen weiterhin von einer einheitlichen Temperaturverteilung im Tropfen aus. Die Dauer dieser konstanten Trocknungsphase ist von verschiedenen Parametern, wie Viskosität, Trocknungstemperatur im Sprühturm oder Flüssigkeitsgehalt des Tropfens, abhängig [7]. Durch die Verringerung der Tropfenoberfläche (Schwinden) sinkt das Tropfenvolumen und die Konzentration des Feststoffs steigt, was zu einer steigenden Dichte der Granulate führt. Nur wenn keine feste und dichte Schicht an der Oberfläche gebildet wird, setzt sich die Schrumpfung bis zur vollständigen Trocknung des Tropfens fort [32].

Im Zustand der stärkeren Anreicherung des Feststoffs im oberflächennahen Bereich erfolgt die Ausbildung fester Strukturen. Aufgrund der enger werdenden Zwischenräume zwischen den Partikeln wird der Wassertransport vom Inneren an die Oberfläche erschwert. Sobald die nachströmende Flüssigkeitsmenge nicht mehr in der Lage ist, die Oberfläche vollständig zu benetzen, beginnt der zweite Trocknungsabschnitt mit einer reduzierten Trocknungsrate. Der zweite Trocknungsabschnitt ist von steigenden Widerständen an der Oberfläche geprägt. Die Verdunstung erfolgt nicht mehr von einer vollständig benetzten Oberfläche. Die Tropfentemperatur steigt an, und der Flüssigkeitsspiegel zieht sich ins Innere des Tropfens zurück. Die weitere Verdampfung von Lösungsmittel ist nun abhängig von der Permeabilität der äußeren, gebildeten Feststoffschicht [7, 8, 12, 32–34]. Während das Lösungsmittel durch die immer kleineren Poren nach außen transportiert wird, wurde von Walzel und Furuta [8] gleichzeitig ein Eindringen von Luft durch die größeren Poren in die Granulatstruktur beschrieben. Aufgrund des Kapillareffekts kann es zum Aufbau eines Unterdrucks in der Granulatstruktur kommen, der neben dem nachfolgend geschilderten Einfluss der Suspensionsstabilisierung eine Ursache für die Entstehung von Sonderformen wie Donut-förmigen Granulaten oder Granulaten mit Einstülpungen sein kann [8].

In Einzelfällen wird die Existenz eines dritten Trocknungsabschnitts beschrieben, bei dem die Diffusion aus dem Inneren geschwindigkeitsbestimmend ist. Dieser Trocknungsabschnitt wird selten durchlaufen, meist ist das Produkt bereits nach dem zweiten Abschnitt ausreichend trocken [5].

Während der gesamten Trocknung erfolgt neben der Migration feiner Partikel mit dem verdampfenden Lösungsmittel auch eine Migration der (wasserlöslichen) Binder, womit eine inhomogene Binderverteilung im Granulat erreicht wird. Oft ist eine Anreicherung der Binder-



matrix auf der Oberfläche gegeben. Die Bindermigration ist abhängig von der Porenweite zwischen den Partikeln, der Oberflächenspannung und dem Kontaktwinkel sowie indirekt abhängig von der Viskosität des migrierenden Binderfluides. Dabei kann eine Migration gelöster Binder nur während der Phase eines konstanten Flüssigkeitsnetzwerks im Tropfen ablaufen. Bei hochkonzentrierten Suspensionen ist der Migrationsschritt somit zeitlich sehr beschränkt [7].

Im Zuge der Trocknung können aus Suspensionen aufgrund der verschiedenen organischen Zusätze, der Art und der Mobilität der Primärpartikel sowie variierter Trocknungsbedingungen unterschiedliche Granulatstrukturen entstehen. Eine Möglichkeit, die Trocknungsvorgänge am Einzeltropfen bei definierten Bedingungen zu beobachten, stellt die Levitation dar, wie sie u.a. Walton und Mumford [35] erläutert und die in eigenen Versuchen exemplarisch für partikuläre Suspensionen nachvollzogen wurde [2, 35, 36].

### **2.3.2 Beeinflussung der entstehenden Granulatmorphologien**

Nach Walton [2] können drei unterschiedliche Granulat-Strukturklassen beschrieben werden:

- Agglomerate
- Kristalline Strukturen
- Haut- bzw. schalenbildende Strukturen.

Pure organische Ausgangslösungen bedingen in den meisten Fällen die Bildung von hautbildenden Strukturen, anorganische Ausgangslösungen die Entstehung von kristallinen Produktstrukturen [2]. Die in dieser Arbeit untersuchten Suspensionen unlöslicher keramischer Primärpartikel bilden im Zuge der Sprühtrocknung überwiegend Agglomeratstrukturen. In den nachfolgenden Ausführungen soll die Konzentration auf dieser Produktform liegen.

Um die Möglichkeiten der Beeinflussung der Granulatmorphologien darzustellen, ist zunächst eine Differenzierung notwendig. Die „innere Granulatstruktur“, welche in dieser Arbeit hinsichtlich ihres Einflusses auf mechanische Granulateigenschaften bewertet werden soll, wird im Rahmen dieser Arbeit als Gesamtheit der Zusammensetzung und Verteilung der Partikel im Inneren der Granalie definiert. Dazu gehören die Porosität sowie entstehende Dichtegradienten in Form von Schalenstrukturen bzw. Porositätsverteilungen. Die Granulatmorphologie nach der Sprühtrocknung kann hinsichtlich Größe, Form und Gestalt variieren, wobei diese Eigenschaften dabei nicht im Fokus dieser Arbeit stehen. Einen Überblick liefern nachfolgende Abb. 6 und Abb. 7.

Die Effekt variierter Suspensionseigenschaften sowie Prozessparameter wie Zerstäuberart, Trocknungstemperatur, Zerstäubungsdruck und Suspensionsmassenstrom auf einzelne resultierende Granulateigenschaften nach der Sprühtrocknung wurden bereits von verschiedenen Autoren diskutiert, wobei eine Vielzahl von Parametern Einfluss auf die resultierende Granulatmorphologie hat [2, 3, 22, 31].

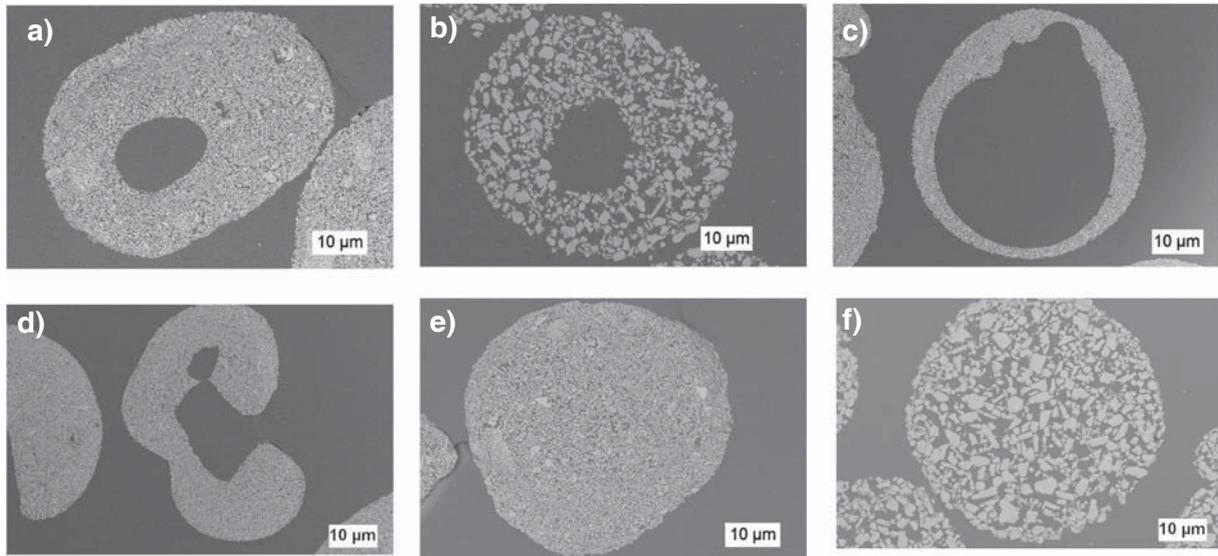


Abb. 6: Beispiele für unterschiedliche innere Granulatstrukturen: a) Hohlgranulat aus feinen Primärpartikeln, b) Hohlgranulat aus groben Primärpartikeln, c) Hohlgranulat mit extrem dünnen Schalen, d) irreguläres Blaslochgranulat, e) Vollgranulat aus feinen Primärpartikeln, f) poröses Vollgranulat aus groben Primärpartikeln.

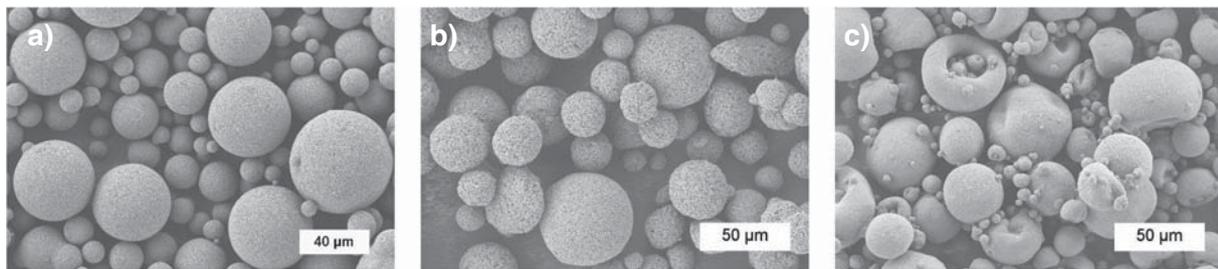


Abb. 7: Beispiele für unterschiedliche Granulatmorphologien: a) runde Granulate mit gleichmäßiger Oberfläche, b) runde Granulate mit unregelmäßiger Oberfläche aufgrund verwendeter grober Primärpartikel, c) irreguläre, donut-förmige Granulate mit Anbackungen.

Es besteht eine Abhängigkeit der entstehenden inneren Strukturen von den **Prozessparametern**: Nach Walzel und Furuta [8] hängt die entstehende Struktur stark von der eingestellten **Eintritts- und Austrittstemperatur** während der Sprühtrocknung ab. Bei einer hohen Trocknungstemperatur und langsamer Diffusion entstehen bevorzugt Hohlgranulate. Im Gegensatz dazu wird bei niedrigerer Trocknungstemperatur durch eine gleichmäßigere Verteilung der Anzahldichte der Partikel über den Tropfenradius die Bildung von Vollgranalien begünstigt [2, 3, 8, 12, 22, 32, 33, 37–40]. Nach Untersuchungen von Bertrand et al. [3] hat der **Suspensionsmassenstrom** wie auch der **Massenstrom des Zerstäubergases** keinen Einfluss auf die innere Granulatstruktur. Ein deutlicher Einfluss wird dagegen auf die resultierende Tropfengröße und damit auf die resultierende Granulatgröße dokumentiert. Potentiell können dieser Parameter aufgrund der veränderten Trocknungskinetik damit auch die resultierenden inneren Strukturen beeinflussen, wie von Walton [2] bemerkt.

Die Bedeutung der **Suspensionszusammensetzung** neben den Trocknungsbedingungen hinsichtlich entstehender Granulatmorphologien wird von Bertrand et al. [22] dokumentiert. Dabei zeigt besonders die **Suspensionsstabilität** einen entscheidenden Einfluss auf die resultierenden inneren Granulatstrukturen. Dieser Einfluss lässt sich bereits in der Suspension selber als Effekte auf resultierende Packungsstrukturen der Sedimente nachweisen: Gut dis-



pergierte Partikel (stabile Dispersionen) bilden bei einer Sedimentationsanalyse dicht gepackte Ablagerungen aus einzeln abgesetzten Partikeln, wohingegen Suspensionen geringer Stabilität in Flocken sedimentieren und so großvolumige und locker gepackte Sedimentstrukturen generieren [27]. Der Stabilität von Suspensionen können gezielt durch eine sterische, elektrostatische oder elektrosterische Dispergierung beeinflusst werden und sind auf resultierende Strukturen im Granulat übertragbar [41, 42]. Eine schematische Modellvorstellung zur Strukturentstehung bei der Trocknung von Suspensionstropfen unterschiedlicher Stabilisierung nach Walker et al. [43] zeigt die folgende Abb. 8.

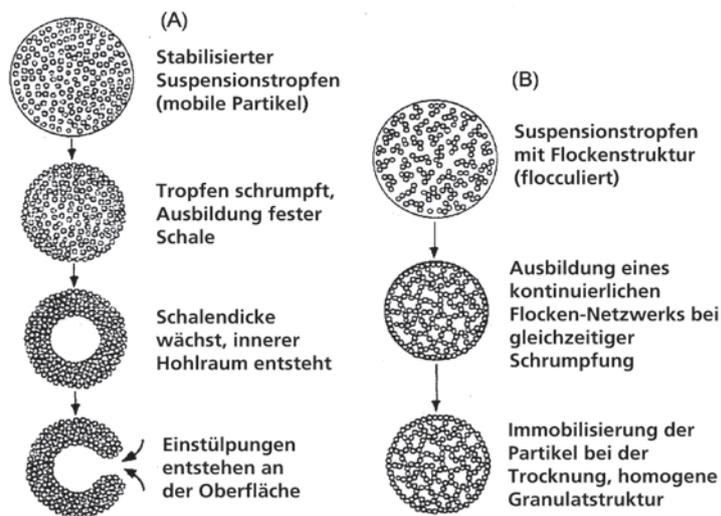


Abb. 8: Strukturentstehung als Effekt variiertes Suspensionsstabilisierung, [43].

Die in Abb. 8 erkennbaren unterschiedlichen Granulatomorphologien, wie homogene runde Granalien, Blaslochgranalien oder Hohlgranalien, werden in der Literatur benannt und auf verschiedene Ursachen zurückgeführt, wobei häufig die Stabilität der Suspension als entscheidende Ursache genannt wird.

Stabilisierte Suspensionen zeichnen sich durch geringe Viskositäten aufgrund der starken repulsiven Kräfte zwischen den Primärpartikeln aus. Die Primärpartikel zeigen eine hohe Mobilität (Abb. 8, Fall A). Sie werden während des Trocknungsvorgangs mit dem verdampfenden Lösungsmittel und den organischen Zusätzen zur äußeren Hülle transportiert und lagern sich dort mit einer definierten Packungsdichte an. Dicht gepackte gleichmäßige Schalenstrukturen entstehen [39, 44]. Diese Bildung typischer Hohlgranulate wurde auch von Uematsu [45] beobachtet. Im Falle stabilisierter Suspensionen kann eine vergleichsweise geringe Volumenabnahme des Tropfens während der Schrumpfung beobachtet werden (10 – 35 Vol%) [41], wobei dieser Effekt nach Mahdjoub [41] unabhängig von der Anwesenheit eines Binders ist. Bei Anwesenheit eines Binders reichert dieser sich im Zuge der Trocknung an der Tropfenoberfläche an und führt zu einem schnellen Stoppen des Schrumpfungsvorgangs [41]. Bertling et al. [33] haben versucht, die äußere Organikschicht näher zu beschreiben: Typische Dicken der nach außen gewanderten Schicht werden mit 1 bis 10 % des Gesamtdurchmessers der Granalien angegeben, abhängig von Art und Menge des eingesetzten Additivs. Nach Mahdjoub et al. [41] kann ein radialer Gradient der Partikelgröße für gut stabilisierten Suspensionen ohne Binderphase beobachtet werden – es wird die Entstehung einer mikroporösen Schicht durch die Umlagerung und Neuordnung der Partikel im Zuge der Migration während des Trocknungsprozesses als Ursache für den beobachteten Schrumpfungsstopp vermutet. Feine Partikel lagern sich bevorzugt am äußeren Rand der Granalie an und reduzieren so die Durchlässigkeit der entstehenden Schicht für nachströmendes, zu verdampfendes Lösungsmittel. Die sich im



## 2. Grundlagen und Literaturübersicht

weiteren Verlauf der Trocknung aufbauenden Druckunterschiede zwischen Granulatinneren und Umgebung können durch Einklappen einer Seite oder durch Platzen kompensiert werden. Dabei entstehen Blaslochgranalien als Sonderform der Hohlgranalien [7, 44]. Nach Tsetsekou et al. [18] führen steigende Dispersionsgrade zu einem höheren Anteil an Granulaten mit Kراتern. Die aus stabilisierten Suspensionen gebildeten Hohlgranalien zeigen aufgrund der geringen Schrumpfung und der ausgebildeten Schale eine geringe effektive Dichte bei hoher spezifischer Oberfläche. Die Schalen der Granalien sind dünner, je besser stabilisiert die Suspension ist, wobei von Betrand et al. [22] ein linearer Zusammenhang vermutet wird. Entsprechende Granulate zeigen hohe Packungsdichten der Primärpartikel in der Schale, was von Walker et al. [43] mittels Quecksilber- porosimetrie nachgewiesen wurde [8, 22, 28, 33, 39, 43].

Im Gegensatz dazu zeichnen sich geflochte Suspensionen durch schwach abstoßende Kräfte zwischen den Primärpartikeln aus, die durch anziehende, attraktive Wechselwirkungen (van-der-Waals) überlagert werden [28], (Abb. 8, Fall B). Die Primärpartikel sind in der Suspension geflocht und immobilisiert, d.h. kaum in der Lage, mit dem verdampfenden Lösungsmittel zu wandern. Der Schrumpfungsprozess wird kaum beeinflusst. Es entstehen sphärische Granulate vergleichbarer Größe mit locker gepackten homogenen inneren Strukturen [28, 39, 44]. Nach Mahdjoub et al. [41] kann für diese Suspensionen nach Trocknungsversuchen am Einzeltropfen ein Schrumpfungsanteil von etwa 50 Vol% angegeben werden. Die inneren Granulatstrukturen zeigen hohe Porenanteile mit größeren gleichmäßig in der Struktur verteilten Poren, was von Takahashi et al. [44] im Vergleich zu Granulaten aus stabilisierten Suspensionen mittels Quecksilber- porosimetrie nachgewiesen wurde. Die Oberflächen erscheinen als inhomogen [28, 39, 44]. Eine durchgehende Additivhülle um die Granulate bei Einsatz eines Bindersystems entsteht selten [22, 46, 47]. Von Mahdjoub et al. [41] wird in homogenen Granulatstrukturen eine Verteilung des eingesetzten PVA Binders nachgewiesen, was vermuten lässt, dass Wasser aus dem Inneren der Granulate unter Zurücklassen des Binders verdampft.

Die Modifikation des Stabilisierungszustands und damit der resultierenden Granulatmorphologie ist neben der elektrostatischen oder sterischen Suspensionsstabilisierung auch durch eine gezielte Binderzugabe zu den Suspensionen und damit der Interaktion von Binder und Dispergator möglich [38]. Es wird deutlich, dass durch **additivbedingte Änderung** der Suspenseigenschaften und des Verhaltens der Additive in der Suspension bei der Tropfentrocknung eine gezielte Beeinflussung der entstehenden Strukturen erfolgen kann: Organische Zusätze oder Bindemittel besitzen eine höhere Verdampfungstemperatur als das gängige Lösungsmittel Wasser. Sie reichern sich im Laufe des Trocknungsprozesses an der Granulatoberfläche als Schichten an [8, 13]. Als Ursache benennen Baklouti et al. [19] den Fakt, dass nur ein sehr geringer Anteil an PVA-Binder an der  $Al_2O_3$  Partikeloberfläche adsorbiert ist. Der Rest des in der Suspension eingesetzten Additivs liegt frei beweglich im Suspensionstropfen vor und kann während der Trocknung an die Oberfläche migrieren. Durch den damit begünstigten Aufbau einer dichten Schicht wird das weitere ungestörte Verdampfen des Lösungsmittels verhindert. Dies führt zur Bildung von Hohlgranalien und eventuell zum Bersten dieser [48]. Auf Grund des Konzentrationsgradienten durch die Anreicherung des Binders an der Tropfen- bzw. Granalienoberfläche kann zusätzlich ein geringfügiger Transport des Binders in entgegengesetzter Richtung, also ins Tropfeninnere, beobachtet werden [19, 45]. Auch Büttiker [49] zeigt in einem Einzeltropfen-Trocknungsexperiment die Anhängigkeit entstehender Granulatstrukturen vom Verhältnis des suspendierten Feststoffs zur gelösten Komponente in der Suspension: Je höher der Feststoffanteil der ungelösten Komponente, desto höher ist die Tendenz zur Bildung runder, voller Granulate [49]. Die Auswirkung zugesetzter Additive auf die Granulatstrukturentstehung und deren Verhalten bei der Trocknung ist auch abhängig vom einge-

setzen **Additivtyp**. Für Additivsysteme wie Polyacrylsäuren, kann der Prozess der Schalenbildung nicht beobachtet werden. Diese Additive zeigen neben der bindenden auch eine stabilisierende Wirkung. Die Additive liegen nach Sprühtrocknung homogen verteilt in der Granulatstruktur vor [38]. Auch über die **Menge der eingesetzten Binder** können die resultierenden inneren Strukturen beeinflusst werden. Bei Verwendung von Cellulose-Bindern konnte eine viskositätserhöhende Wirkung bemerkt werden, die in stark sinkenden Granulatdichten resultiert [31].

Durch die Modifikation der **Oberflächenspannung des Lösungsmittels** können die resultierenden Granulatgrößen beeinflusst werden. Eine höhere Oberflächenspannung des Lösungsmittels resultiert in steigenden Granulatgrößen [31].

Der **Feststoffgehalt** in der Suspension beeinflusst neben dem Druckverlust in der Düse auch die Viskosität der Suspension und damit das Trocknungsverhalten der Suspensionstropfen – veränderte Granulatstrukturen entstehen [2, 50]. Neben steigenden Granulatgrößen weisen Walker et al. [43] mit steigendem Feststoffgehalt auch steigende Granulatdichten (Quecksilber-Porosimetrie) nach. Beide Effekte werden auf die steigende Viskosität mit steigendem Feststoffgehalt zurückgeführt. Ähnliches dokumentiert Walton [2]. Cao et al. [31] haben für die von Ihnen untersuchte Suspensionsformulierung eine Abhängigkeit vom Niveau des Feststoffgehalts beobachtet: In geringen Bereichen des Feststoffgehalts bewirkt eine Steigerung sinkende Granulatgrößen bei steigender Dichte; sinkende Feststoffgehalte bewirken ein stärkeres Aufblasen der Tropfen aufgrund reduzierter Viskosität und damit geringere Schalendicken. In Feststoffgehaltsbereichen nahe dem Maximum bewirkt eine Steigerung eine steigende Granulatgröße und -dichte. Weiterhin werden rundere und homogenere Granulate nachgewiesen [18]. Nach Walton [13, 35] kann kein Effekt der Modifikation des Suspensions-Feststoffgehalts auf andere Faktoren der äußeren Struktur außer auf die Granulatgröße ermittelt werden.

Hinsichtlich der **Primärpartikelgrößenverteilung** in der Suspension ist zur Sprühtrocknung von homogenen Granulaten eine enge Größenverteilung der Primärpartikel zu bevorzugen. Eine breite Verteilung bedeutet eine geringere Porosität durch eine höhere Packungsdichte der Partikel und damit, aufgrund der dichteren Strukturen und starken Behinderung des Wasserdampfs beim Trocknen, eine stärkere Neigung zum Zerplatzen der Granulate – der Anteil an Hohlgranulaten steigt [21]. Weiterhin begünstigen große Primärpartikel die Entstehung einer Binderhülle um die Granulate [19]. Von Walton und Mumford [13, 35] wurde eine höhere Tendenz zur Entstehung von unregelmäßig geformten Granulaten mit Blaslöchern bei geringen Primärpartikelgrößen im nm-Bereich beobachtet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Einfluss variierteter Suspensions-, Trocknungs- und Formulierungsparameter auf die resultierenden Granulatstrukturen umfangreich in der Literatur dokumentiert ist. Die Einflüsse wurden exemplarisch qualitativ beschrieben und sind nachfolgend in Tab. 2 zusammengefasst.