Grundlagen des Agglomerierens*

Helmar Schubert**

Zunächst wird die Partikelhaftung im Hinblick auf die Agglomerierprozesse diskutiert. Hierbei werden sowohl die theoretischen Grundlagen als auch die für die praktische Anwendung nützlichen Erkenntnisse, die bisher noch nicht ausreichend theoretisch beschrieben werden können, zusammengestellt. Darauf aufbauend lassen sich die maßgeblichen Prinzipien der unterschiedlichen Agglomerierverfahren formulieren. Das Ziel dieser Verfahren ist die Herstellung von Agglomeraten mit bestimmten Eigenschaften. Die häufigsten Methoden, derartige Agglomerat-Eigenschaften zu bestimmen, werden in einer Übersicht zusammengestellt. Sowohl bei der Partikelhaftung als auch bei der Charakterisierung von Agglomerat-Eigenschaften liegt der Schwerpunkt auf den Ergebnissen der letzten Jahre.

Principles of agglomeration. Particle cohesion is first discussed in connection with agglomeration processes. In this context, the author compiles both the theoretical fundamentals and the most important aspects of partical significance which have so far resisted theoretical description. A basis then exists for formulation of the main principles of various agglomeration processes. The purpose of the processes is to produce agglomerates having particular properties. The principal methods of determining such properties are surveyed. Attention is focussed on recent work both in particle cohesion and in the characterization of agglomerates.

1 Einleitung

Agglomerieren ist das Zusammenfügen von dispersen Stoffen zu größeren Stoffgebilden, den Agglomeraten. Häufig wird statt Agglomerieren auch der Ausdruck Granulieren verwendet und das entstehende Stoffgebilde als Granulat bezeichnet. Granulate können jedoch auch durch Zerkleinerung von Feststoffen entstanden sein, da sich der Begriff nur auf die Form und Größe des Endprodukts und nicht auf die Herstellungsmethode bezieht.

Agglomerate können sowohl aus festen als auch aus flüssigen Stoffen bestehen. Hier wird nur das Agglomerieren fester Stoffe behandelt.

In den letzten 20 Jahren ist das Agglomerieren durch systematische Forschung zu einer Wissenschaft herangewachsen, die vor allem durch *Hans Rumpf* mitgeformt wurde. In zwei Übersichtsarbeiten hat *Rumpf* [1, 2] den Kenntnisstand unter besonderer Berücksichtigung der Grundlagen dargelegt.

Über neue Ergebnisse auf dem Gebiet des Agglomerierens wurde 1977 während des II. Internationalen Symposiums „Agglomeration" in Atlanta/USA vorgetragen. In zwei Symposiumsbänden sind die Orginalbeiträge zusammengefaßt [3]. Eine kürzlich erschienene Literaturübersicht [4] informiert über die Fortschritte der Agglomerationstechnik in den letzten zwei Jahren.

2 Ziele der Agglomerationstechnik

Das Ziel der Agglomerationstechnik ist die systematische Herstellung von Agglomeraten mit möglichst definierten Eigenschaften. Daneben gibt es die ungewollte, unsystematische Agglomeration von feinen Partikeln, die z. B. beim Mischen, Trocknen und Zerkleinern stören kann. Mitunter kann eine unsystematische Agglomeration auch erwünscht sein, wie beispielsweise bei der Entstaubung. In diesem Beitrag werden nur die systematische Herstellung von Agglomeraten und deren Eigenschaften behandelt.

Gegenüber dem feindispersen Zustand haben Agglomerat-Schüttungen eine bessere Rieselfähigkeit, erlauben ein staubfreies Arbeiten, neigen weniger zum Anhaften und Entmischen, lassen sich besser transportieren, dosieren und durchströmen und besitzen im allgemeinen bessere Instant-Eigenschaften (schnelleres Lösen bzw. Dispergieren in Flüssigkeiten), ohne die vielfach verlangte hohe spezifische Oberfläche wesentlich zu vermindern. Darüber hinaus können Agglomerate mit dem Ziel hergestellt werden, die Schüttgutdichte und Homogenität zu verbessern, die Kompressibilität zu verringern, eine Depotwirkung zu erreichen sowie Form und Aussehen zu verbessern. Das Ziel der Agglomeration ist stets eine Verbesserung des Produkts. Je nach den gewünschten Eigenschaften müssen unterschiedliche Agglomerierverfahren gewählt werden. Stets verlangt wird eine bestimmte Mindestfestigkeit der Agglomerate. Sowohl für Fragen der Festigkeit als auch der Herstellung von Agglomeraten sind Kentnisse über die Partikelhaftung von entscheidender Bedeutung.

3 Partikelhaftung

Der folgende Überblick über die Partikelhaftung baut auf Erkenntnisse auf, die in langjährigen Arbeiten im Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe und in Zusammenarbeit mit diesem Institut entstanden sind [1, 2, 5 – 17]. Es werden hier nur die für die Agglomeration wichtigen Haftmechanismen zwischen Feststoffpartikeln in gasförmiger Atmosphäre behandelt. Sind Partikeln in Flüssigkeiten suspendiert, so sind auch andere Wechselwirkungen zu beachten [18].

3.1 Übersicht über die Bindemechanismen in Agglomeraten

Eine vollständige Zusammenstellung der Bindemechanismen hat *Rumpf* [1] gegeben. Einen kurzgefaßten Überblick über

* Teil I eines Vortrages auf dem Jahrestreffen der Verfahrens-Ingenieure, 27. bis 29. Sept. 1978 in Aachen. Teil II (*W. Herrmann:* Verfahren der Agglomeration) erscheint in Chem.-Ing.-Tech. *51* (1979) S. 277.

** Dr.-Ing. *H. Schubert, Dir. u. Prof.*, Institut für Verfahrenstechnik der Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Engesserstr. 20, 7500 Karlsruhe 1.

die für die Agglomeration wichtigsten Bindemechanismen vermittelt Abb. 1. Als übergeordnetes Kriterium für die Einteilung wurden Bindemechanismen mit und ohne Materialbrücken gewählt. Bei Materialbrücken kann es sich um Festkörper aus annähernd dem gleichen Stoff (Sinterbrükken, chemische Bindungen, Kristallisation und Strukturänderungen) oder nicht gleichem Stoff (erhärtende Bindemittel, Kristallisation gelöster Stoffe beim Trocknen) wie die Partikeln, um die Haftung durch frei und nicht frei bewegliche Flüssigkeiten (hochviskose Bindemittel, Adsorptionsschichten[1]) sowie um die Haftung durch Kapillarflüssigkeit im teilweise oder vollständig gefüllten Porenraum zwischen den Partikeln handeln. Bei den Bindemechanismen ohne Materialbrücke unterscheidet man hauptsächlich zwischen van-der-Waals- und elektrostatischen Haftkräften. Insbesondere faserförmige Partikeln können auch eine formschlüssige Bindung bilden.

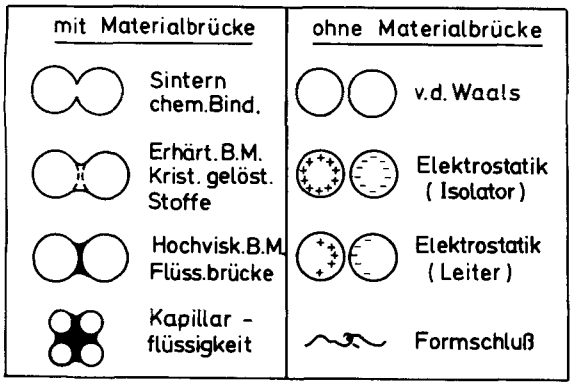


Abb. 1. Schematische Darstellung wichtiger Bindemechanismen in Agglomeraten.

Im folgenden werden die für Agglomerierprozesse wichtigsten Haftmechanismen behandelt. Sofern dies nach dem heutigen Kenntnisstand möglich ist, werden die an idealen physikalischen Modellen gewonnenen Berechnungsmöglichkeiten für Haftkräfte aufgezeigt. Experimente zeigen jedoch, daß die theoretisch ermittelten Haftkräfte mitunter erheblich von den an realen Partikeln gemessenen Werten abweichen. Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Partikelhaftung von realen Systemen in manchen Fällen so fundamental durch „sekundäre" Einflüsse geprägt wird, daß die Theorie keine ausreichend zuverlässigen Angaben über die absolute Größe von Haftkräften liefern kann, sondern nur Möglichkeiten aufzeigt, in welcher Weise die unterschiedlichen Einflußgrößen wirken.

3.2 Festkörperbrücken

3.2.1 Haftung durch Sintern

Berühren sich Feststoffpartikeln bei hinreichend hoher Temperatur, so kann im Kontaktbereich eine Sinterbrücke entstehen. Für erste Abschätzungen geht man davon aus, daß mindestens 60% der absoluten Schmelztemperatur der Haftpartner erreicht sein muß. Bei tieferen Temperaturen ist das Sinterhalswachstum im allgemeinen so langsam, daß eine Anwendung für technische Agglomeriervorgänge nicht mehr von Interesse ist. Als Antriebsmechanismen für die Sinterhalsbildung wirken Grenzflächenenergien und ein äußerer Druck. Aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen läßt sich angeben [11], unter welchen Bedingungen der jeweilige Sintermechanismus überwiegt. Bei niedriger Druckbelastung und kleinen Partikeln ist die Grenzflächenspannung die treibende Kraft, eine Drucksinterung wird erst bei höheren Drücken (etwa oberhalb 1 bar) und größeren Partikeln ($x > 10$ µm) maßgeblich.

Obwohl Sintervorgänge an vielen Stellen untersucht wurden, sind praktische Berechnungen für die Anwendung auf Agglomeriervorgänge nur unvollkommen. Hauptursachen sind die meist unbekannten Materialeigenschaften im Kontaktbereich der Haftpartner und die in der Regel nur schwer erfaßbaren Transportvorgänge. Sinterbrücken können zu hohen Agglomeratfestigkeiten führen. Zu beachten ist, daß die Agglomerate bei allen Sintervorgängen schrumpfen. Die Schrumpfvorgänge sind jedoch in der Anfangsphase des Sinterns gering; sie können jedoch zu inneren Spannungen führen und damit die Agglomeratfestigkeit verringern.

3.2.2 Kristallisation und Strukturänderungen

Festkörperbrücken zwischen Partikeln können durch Rekristallisation und Strukturänderungen entstehen. Einen für die Agglomeration besonders wichtigen Mechanismus dieser Art hat *Roth* [19] am Beispiel von Puderzucker aufgeklärt. Wird Zucker vermahlen, so bilden sich amorphe Oberflächenschichten mit einer mittleren Dicke von weniger als 10^{-6} cm (100 Å), die bereits bei geringer Umgebungsfeuchte Wasserdampf aufnehmen, bis schließlich eine Rekristallisation einsetzt. Hierbei wird Wasser freigesetzt. Durch die Rekristallisation können unmittelbar Festkörperbrücken gebildet werden. Einen noch stärkeren Effekt hat jedoch das freiwerdende Wasser, das Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln bildet und den Zucker im Kontaktbereich anlöst. Durch eine nachfolgende Trocknung kristallisiert die Zuckerlösung aus und bildet Festkörperbrücken zwischen den Partikeln.

Die Untersuchungen von *Roth* wurden mit dem Ziel geführt, eine „Klumpenbildung" von Puderzucker zu vermeiden. Dies gelang durch geeignete Konditionierung des frisch zerkleinerten Zuckers, bis der Rekristallisationsvorgang beendet war. Die Erkenntnisse lassen sich jedoch auch für das gezielte Agglomerieren z. B. von Instant-Produkten einsetzen [20].

3.2.3 Kristallisation gelöster Stoffe

Die Kristallisation gelöster Stoffe ist nicht nur bei der Rekristallisation amorpher Oberflächenschichten, sondern bei nahezu allen Trocknungsvorgängen von Agglomeraten bedeutsam. Viele Agglomerate werden unter Zusatz oder Anwesenheit von Flüssigkeit hergestellt, um die hohen Haftkräfte durch Flüssigkeitsbrücken auszunutzen. In der Flüssigkeit sind dann stets Stoffe gelöst, da absolut reine Flüssigkeiten in Gegenwart von Feststoffoberflächen nicht existieren können. Werden diese Stoffe getrocknet, so konzentriert sich die Lösung in den Flüssigkeitsbrücken, bis schließlich Kristalle entstehen, die Festkörperbrücken zwischen den Partikeln bilden. Durch gezielten Zusatz von leicht löslichen Stoffen in die Agglomerierflüssigkeit kann die Größe der Kristallbrücken eingestellt werden, sofern der zu agglomerierende Stoff nicht selbst in der Flüssigkeit löslich ist. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise die für Instant-Agglomerate günstigen Bedingungen hinsichtlich der erforderlichen Agglomerat-Festigkeit und einer möglichst schnellen Löslichkeit der Festkörperbrücken während der Rekon-

1) Durch das Überdecken von Mikrorauhigkeiten ist je nach Flüssigkeit und den sich berührenden Oberflächen eine Haftkraftverstärkung, jedoch auch eine Haftkraftverringerung infolge einer Abstandsvergrößerung durch die Sorptionsschichten möglich. Der Einfluß ist noch nicht ausreichend geklärt.

stitution einstellen [21]. Untersuchungen von *Charé* [22] haben gezeigt, daß durch die Wahl der Trocknungsgeschwindigkeit gezielt die Festigkeit in weiten Grenzen variiert werden kann. Hohe Trocknungsgeschwindigkeiten vergrößern im allgemeinen die Agglomerat-Festigkeit.

3.3 Haftung durch frei bewegliche Flüssigkeiten

3.3.1 Flüssigkeitsbrücken zwischen Partikeln

Die Haftkräfte aufgrund von Flüssigkeitsbrücken lassen sich für alle rotationssymmetrischen Brücken berechnen [10]. Rotationssymmetrie stellt sich exakt ein für geometrisch definierte Partikeln wie Kugeln, Platten, Kegel usw. und vernachlässigbarem Schwerkraft-Einfluß. Der Schwerkraft-Einfluß auf Flüssigkeitsbrücken wird im folgenden vernachlässigt, was für Partikeln mit $x < 1$ mm gerechtfertigt ist. Für unregelmäßig geformte Partikeln stellt sich vielfach die Rotationssymmetrie der Brücke in guter Näherung ein.
Da sich das Ergebnis von Haftkraftberechnungen nicht in geschlossener Form angeben läßt, ist eine Darstellung in Form von Diagrammen zweckmäßig, die inzwischen für viele Modellsysteme vorliegen [23]. Für möglichst allgemeine Aussagen empfiehlt sich eine Auftragung dimensionsloser Größen. Beispielsweise läßt sich zeigen, daß die bezogene Haftkraft (F Haftkraft, γ Oberflächenspannung der Flüssigkeit) zwischen zwei Kugeln mit den Durchmessern x_1 und x_2,

$$\frac{F}{\gamma x_1} = \mathrm{f}\left(\frac{V_L}{V_{s1}}, \frac{x_2}{x_1}, \delta, \frac{a}{x_1}\right), \tag{1}$$

jeweils Funktionen vom Quotienten aus Brückenvolumen V_L und Feststoffvolumen V_{s1} der Kugel mit x_1, vom Durchmesserverhältnis x_2/x_1, vom Randwinkel δ und vom Abstandsverhältnis a/x_1 (a Oberflächenabstand der beiden Kugeln) ist. Die Abhängigkeit der bezogenen Haftkraft vom Abstandsverhältnis zeigt Abb. 2 für $x_2/x_1 = 2$ und vollständi-

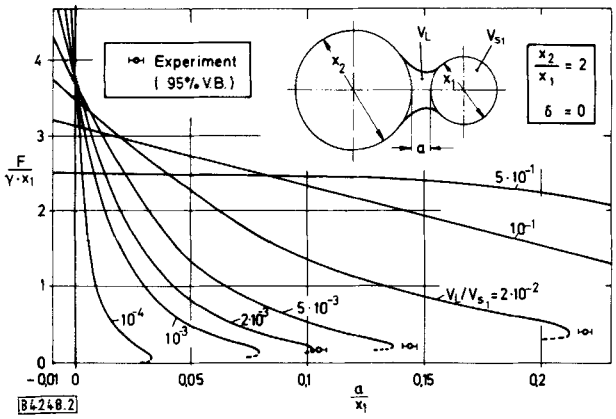


Abb. 2. Bezogene Haftkraft $F/(\gamma\, x_1)$ zwischen 2 Kugeln mit den Durchmessern x_1 und $x_2 = 2x_1$ als Funktion des Abstandsverhältnisses a/x_1 für vollständige Benetzung (Randwinkel $\delta = 0$). Parameter ist der Quotient aus Brückenvolumen V_L und Feststoffvolumen V_{s1} der kleineren Kugel.

ge Benetzung ($\delta = 0$). Parameter ist das Volumenverhältnis V_L/V_{s1}. Man erkennt, daß mit kleiner werdendem relativen Brückenvolumen die Haftkraft empfindlicher auf Abstandsveränderungen reagiert. Die im Bild eingetragenen Kurven im Bereich negativer Abstände können als Modell bei verformten Kontaktflächen verwendet werden. Der Einfluß der Verformung auf die Haftkraft wird später behandelt.
Wird eine Flüssigkeitsbrücke durch Abstandsvergrößerung der Partikeln gedehnt, so wird die Brücke bei Erreichen eines kritischen Abstandes instabil und platzt. Je kleiner die Brücke ist, um so früher tritt die Instabilität auf. Die Stabilität von Flüssigkeitsbrücken ist daher insbesondere bei sehr kleinen Brücken, die z. B. durch Kapillarkondensation entstanden sind, zu berücksichtigen. Der kritische Abstand kann auch durch Mikrorauhigkeiten an den Kontaktstellen erreicht werden.
Die Berechnung der Stabilitätsgrenzen ist nur durch komplizierte numerische Rechenverfahren möglich. In Abb. 2 ist der instabile Bereich gestrichelt eingetragen. Die ebenfalls eingezeichneten Meßpunkte mit 95%-Vertrauensbereich geben den Stabilitätsrand an und zeigen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.
Eine Gegenüberstellung der Haftkräfte durch Flüssigkeitsbrücken für die verschiedenen Modelle zeigt Abb. 3.

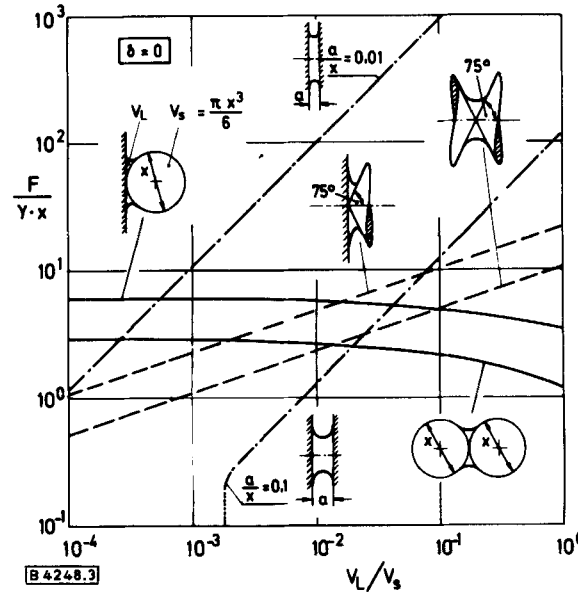


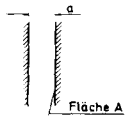
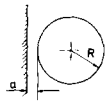
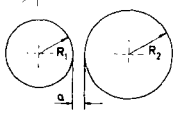
Abb. 3. Bezogene Haftkraft $F/(\gamma\, x)$ von Flüssigkeitsbrücken zwischen verschiedenen Modellkörpern in Abhängigkeit vom bezogenen Brückenvolumen V_L/V_s bei vollständiger Benetzung (Randwinkel $\delta = 0$).

Aufgetragen ist die bezogene Haftkraft über dem Volumen V_L der Flüssigkeitsbrücke, bezogen auf das Volumen V_s einer Bezugskugel. Die Wahl der Bezugskugel mit dem Durchmesser x ist willkürlich, jedoch für die Darstellung der Tendenzen hilfreich. Zur Vereinfachung wurden vollkommene Benetzung ($\delta = 0$) und mit Ausnahme des Systems Platte/Platte sich berührende Partikeln angenommen.

3.3.2 Bindemechanismen durch Kapillarflüssigkeit in ganz oder teilweise ausgefüllten Agglomerat-Poren

Isolierte Flüssigkeitsbrücken bilden sich nur bei relativ kleinen Flüssigkeitsmengen im Agglomerat. Bei Steigerung des Flüssigkeitsanteils erhält man einen Übergangsbereich, bei dem Flüssigkeitsbrücken und mit Flüssigkeit ausgefüllte Poren nebeneinander bestehen können, bis man schließlich in den flüssigkeitsgefüllten Bereich gelangt. Als Maß für die Flüssigkeitsmenge ist der Flüssigkeitssättigungsgrad S gebräuchlich, der den Anteil des Flüssigkeitsvolumens zum Hohlraumvolumen des Agglomerats angibt. Die Grenze zwischen Brückenbereich und Übergangsbereich liegt etwa zwischen $S = 0{,}2$ und $S = 0{,}4$. Sowohl im Übergangs- als auch im Kapillarbereich läßt sich die Haftkraft zwischen einzelnen Partikeln nicht mehr angeben. Man kann jedoch den Zusammenhalt des gesamten Agglomerats mit Hilfe der Zugfestigkeit erfassen, über die im Zusammenhang mit den Agglomerat-Eigenschaften berichtet wird.

Tabelle 1.
Haftkräfte an ideal glatten, starren Modellkörpern.

		van-der-Waals-Kräfte	Elektrostatik elektr. Leiter	Elektrostatik elektr. Isolator
Platte/Platte 	$\frac{F}{A}$	$\frac{\hbar\bar{\omega}}{8\pi^2 a^3}$	$\frac{1}{2}\varepsilon\varepsilon_0 U^2 \frac{1}{a^2}$	$\frac{1}{2}\frac{\varphi_1 \varphi_2}{\varepsilon \varepsilon_0}$
Kugel/Platte 	$F^{\circ\prime}$	$\frac{\hbar\bar{\omega}R}{8\pi a^2}$	$\pi\varepsilon\varepsilon_0 U^2 \frac{R}{a}$	$\frac{2\pi}{\varepsilon\varepsilon_0}\varphi_1 \varphi_2 R^2$
Kugel/Kugel 	$F^{\circ\circ}$	$\frac{\hbar\bar{\omega}R}{16\pi a^2}$	$\frac{1}{2}\pi\varepsilon\varepsilon_0 U^2 \frac{R}{a}$	$\frac{\pi}{\varepsilon\varepsilon_0}\frac{\varphi_1 \varphi_2 R^2}{\left(1+\frac{a}{R_1+R_2}\right)^2}$

$\hbar\bar{\omega} = (h/2\pi)\bar{\omega}$ van-der-Waalsche Wechselwirkungsenergie, h Plancksche Konstante, $\bar{\omega}$ mittlere Frequenz aus Absorptionsspektrum, R Kugelradius, für Kugel/Kugel: $R = 2R_1 R_2/(R_1 + R_2)$, a Oberflächenbestand der Haftpartner, ε rel. Dielektrizitätskonstante des Mediums zwischen Haftpartnern ($\varepsilon = 1$ für Vakuum), ε_0 Influenzkonstante ($\varepsilon_0 = 8{,}855 \cdot 10^{-12}$ As/Vm), U Kontaktpotential ($U = (0{,}1$ bis $0{,}7)$ V), φ_1, φ_2 Flächenladung ($\varphi_{max} \approx 100$ e/µm²), $1\,e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ As.

3.4 Anziehung zwischen Feststoffpartikeln durch van-der-Waals- und elektrostatische Kräfte

3.4.1 Van-der-Waals-Haftkräfte

Van-der-Waals-Kräfte entstehen aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Dipolmomenten von Atomen und Molekülen. Diplomente existieren zumindest kurzzeitig für alle Atome und Moleküle. Die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Atomen bzw. Molekülen kann berechnet werden. Die Reichweite dieser Kräfte ist sehr gering. Handelt es sich um makroskopische Körper wie die hier behandelten Partikeln, so ist unter gewissen einschränkenden Voraussetzungen ebenfalls eine Berechnung der van-der-Waals-Kräfte für einige idealisierte Modellkörper möglich (Platte/Platte, Kugel/Platte, Kugel/Kugel). Die Kräfte haben gegenüber den Anziehungskräften zwischen Molekülen eine wesentlich größere Reichweite und sind daher für die Partikelhaftung von großer Bedeutung.

Eine Zusammenstellung der Haftkräfte an ideal glatten, starren Modellkörpern gibt Tab. 1. Die Beziehungen gelten für Abstände $a < 500$ Å $= 5 \cdot 10^{-8}$ m. Für größere Abstände werden die van-der-Waals-Kräfte wesentlich kleiner (Retardierung). Die van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie $\hbar\bar{\omega}$ liegt zwischen 1 und 10 eV. Ein für Abschätzungen vielfach verwendeter mittlerer Wert ist $\hbar\bar{\omega} = 5$ eV $= 8 \cdot 10^{-19}$ J. Für sich berührende Partikeln muß mit einem endlichen Abstand a_0 gerechnet werden, da die Theorie sonst beliebig hohe Haftkräfte liefert. Nach *Krupp* [6] ist der Berührungsabstand $a_0 = 4$ Å $= 40$ nm; a_0 muß als Anpassungswert aufgefaßt werden [13].

Für $a_0 = 4$ Å und $\hbar\bar{\omega} = 5$ eV erhält man folgende Faustformeln für den van-der-Waals-Druck $P_{vdW} = F''/A$ (F'' Haftkraft zwischen 2 Platten, A Fläche, siehe Tab. 1) und für die van-der-Waals-Kraft $F^{\circ\prime}_{vdW}$ bzw. $F^{\circ\circ}_{vdW}$ zwischen Kugel und Platte bzw. zwischen zwei gleich großen Kugeln mit dem Radius R:

$$P_{vdW} = \frac{F''}{A} = 1600\ \text{bar}; \quad \frac{F^{\circ\prime}_{vdW}}{\text{mN}} = \frac{2R}{\text{cm}}; \quad \frac{F^{\circ\circ}_{vdW}}{\text{mN}} = \frac{R}{\text{cm}} \tag{2}$$

(1 mN $= 10^{-3}$ N $= 10^2$ dyn).

3.4.2 Elektrostatische Kräfte

Partikeln mit gegenpoligen Ladungen ziehen sich an. Unterschiedliche Ladungen können einerseits bei Partikelkontakt durch Übertritt von Elektronen (Kontaktpotential) entstehen, andererseits können die Partikeln bereits Überschußladungen z. B. durch vorherige Reibung, Zerkleinerung oder Elektronen-Adsorption tragen.

3.4.2.1 Elektrostatische Anziehung durch Kontaktpotential

Der Grund für das Kontaktpotential ist die unterschiedliche Elektronenaustrittsarbeit W_E der Festkörper. Es wandern Elektronen vom Festkörper mit kleinerem W_E in den Festkörper mit größerem W_E (der sich dann negativ auflädt), bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Das Kontaktpotential U hängt von der Stoffkombination und dem Oberflächenzustand der Partikeln ab. Häufig wird mit $U = 0{,}1$ bis $0{,}7$ V gerechnet.
Bei elektrischen Leitern ist die elektrostatische Anziehungskraft aufgrund des Kontaktpotentials größer als bei elektrischen Isolatoren, da sich die Ladungen im Kontaktbereich konzentrieren. Werden Kontaktpartner getrennt, so tritt durch Tunnel-Effekte und Gasentladung ein Ladungsrückfluß ein. Die Aufladung der Partikeln wird dadurch erheblich reduziert. Bei elektrischen Leitern kann ein nahezu vollständiger Ladungsrückfluß eintreten, wenn nicht die Haftpartner sehr schnell voneinander getrennt werden.
Für einige Modellkörper können die durch das Kontaktpotential bedingten Anziehungskräfte berechnet werden [24]. Für elektrische Leiter gibt Tab. 1 eine Zusammenstellung der Haftkraftbeziehungen für die Systeme Platte/Platte, Kugel/-Platte und Kugel/Kugel an. Die Gleichungen gelten etwa für $a < 2R$. Für wesentlich größere Abstände fällt die Anziehungskraft mit zunehmendem Abstand stärker ab, da keine Ladungsverschiebungen auf den Festkörperoberflächen mehr stattfinden.

3.4.2.2 Elektrostatische Anziehung durch Überschußladungen

Insbesondere bei elektrischen Nichtleitern beobachtet man häufig eine Überschußladung, die im Fall von gegenpoliger

Ladung zu Anziehungskräften führt. Die maximale Überschußladung beträgt nach Beobachtungen [25] ca. $\varphi_{max.} = 100\ e/\mu m^2$. Dies bedeutet, daß etwa jedes 100. Atom bzw. Molekül eine Ladung trägt.
Für vollkommene elektrische Isolatoren können die Anziehungskräfte für Modellkörper auf einfache Weise berechnet werden. Unter der Voraussetzung, daß die Ladungen stets gleich verteilt auf der Festkörperoberfläche sind, gilt das Coulombsche Gesetz. Tab. 1 enthält die Beziehungen für die Anziehungskräfte für die Systeme Platte/Platte, Platte/Kugel und Kugel/Kugel. Es ist zu beachten, daß die Anziehung zwischen den Haftpartnern Platte/Platte und Platte/Kugel unabhängig vom Abstand ist. Bei realen Partikeln wird jedoch vielfach die Voraussetzung einer gleichverteilten Oberflächenladung nicht erfüllt sein. In diesem Fall kann man eine Abstandsabhängigkeit der Anziehungskräfte erhalten.

3.5 Vergleich zwischen van-der-Waals-Kräften, elektrostatischer Anziehung und Haftkräften durch Flüssigkeitsbrücken

Die größten Anziehungskräfte treten für sich berührende Haftpartner auf (Kontaktabstand $a_0 = 4 \cdot 10^{-4}\ \mu m$). Für diesen Fall zeigt Abb. 4 die berechneten Haftkräfte einiger Haftmechanismen für das idealisierte Modellsystem Kugel/Platte in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser x [2]. Die

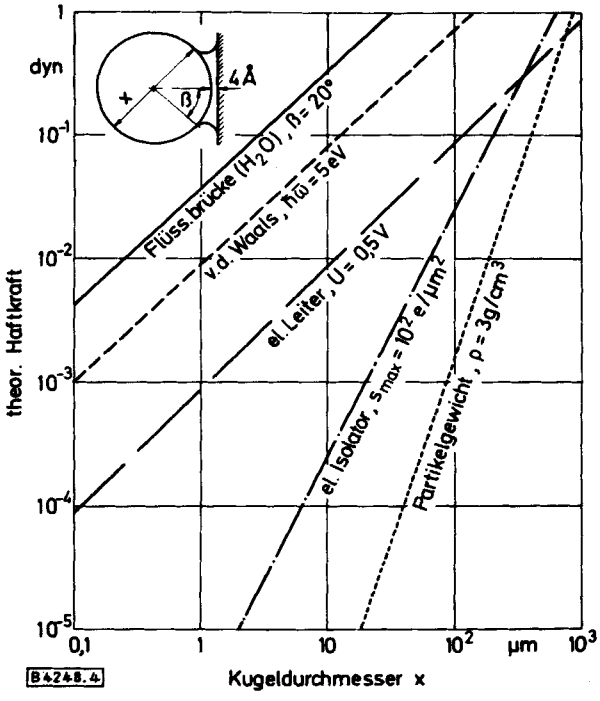


Abb. 4. Theoretische Haftkräfte verschiedener Bindemechanismen für das als ideal starr angesehene Modellsystem Kugel/Platte in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser bei einem Kontaktabstand $a_0 = 4 \cdot 10^{-8}$ cm.

Idealisierung besteht darin, daß für die Theorie vollkommen glatte, nicht verformbare Festkörper angenommen wurden. Die der Rechnung zugrunde gelegten Konstanten sind mittlere Werte, nur beim elektrischen Isolator wurde die maximale Flächenladung $\varphi_{max.} = 100\ e/\mu m^2$ angenommen. Für die Flüssigkeitsbrücke wurde vollständige Benetzung (Randwinkel $\delta = 0$) vorausgesetzt.
Im interessierenden Bereich $x < 100\ \mu m$ ist die Haftung durch Flüssigkeitsbrücken am größten. Alle Haftkräfte sind jedoch für $x < 100\ \mu m$ groß gegenüber dem Partikelgewicht, das in Abb. 4 zum Vergleich für eine Feststoffdichte $\varrho = 3\ g/cm^3$ eingetragen ist. Mit Ausnahme des elektrischen Isolators, dessen elektrostatische Haftkraft quadratisch mit dem Kugeldurchmesser x wächst, steigen die Haftkräfte linear mit x an.

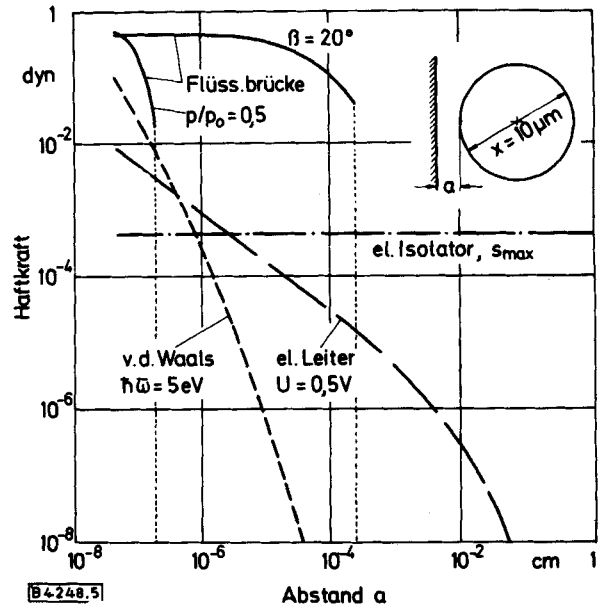


Abb. 5. Haftkräfte einiger Bindemechanismen zwischen einer 10-µm-Kugel und einer ebenen Platte in Abhängigkeit vom Oberflächenabstand a.

Für viele verfahrenstechnische Problemstellungen ist weniger die absolute Größe der Haftkraft, als vielmehr das Verhältnis F/G aus Haftkraft F zu Partikelgewicht G maßgebend. Da das Partikelgewicht mit der 3. Potenz des Durchmessers steigt, nimmt F/G mit kleiner werdenden Partikeln zu.
Abb. 5 zeigt, wie sich die einzelnen Haftkräfte mit zunehmendem Abstand verändern [2]. Gewählt wurde als Beispiel das System 10-µm-Kugel/Platte. Es gelten die gleichen Voraussetzungen wie für Abb. 4.
Bei Flüssigkeitsbrücken muß unterschieden werden, ob es sich um relativ große Brücken (z. B. Brückenwinkel $\beta = 20°$) oder sehr kleine, durch Kapillarkondensation entstandene Brücken handelt. Für $\beta = 20°$ ändert sich die Haftkraft zunächst mit zunehmendem Abstand nur wenig. Bei $a \approx 2{,}5\ \mu m$ wird die Brücke instabil und platzt, für $a > 2{,}5\ \mu m$ können Flüssigkeitsbrücken mit $\beta = 20°$ nicht mehr existieren. Die kleine, durch Kapillarkondensation bei einer relativen Feuchte von 50% ($p/p_0 = 0{,}5$) entstandene Flüssigkeitsbrücke platzt schon bei sehr geringer Abstandsvergrößerung. Die Reichweite dieser Haftkräfte ist daher äußerst gering.
Aus der Abstandsabhängigkeit der Haftkräfte ergibt sich folgende wichtige Konsequenz: Wenn es darum geht, Partikeln aus größerer Entfernung einzufangen, wie etwa bei der Staubabscheidung und bei der Fließbett-Agglomeration, so liefert praktisch nur die elektrostatische Anziehung aufgeladener Teilchen einen Beitrag. Sollen dagegen bereits eingefangene Partikeln haften bleiben, so sind insbesondere Flüssigkeitsbrücken und die van-der-Waals-Haftung maßgebend.

3.6 Einfluß der Oberflächenrauhigkeit auf die Haftung

Reale Partikeln sind an ihrer Oberfläche im allgemeinen rauh.

Jede Rauhigkeit vergrößert den für die Haftung wirksamen Abstand. Sind die Haftkräfte stark vom Abstand abhängig, so werden sie erheblich durch die Größe der Rauhigkeitserhebungen beeinflußt. Dies kann sogar dahin führen, daß nur noch die Wechselwirkungen zwischen den Rauhigkeitspitzen für die Haftung maßgebend sind. In diesen Fällen wird die Haftung nur durch die Größe, Form und Art der Rauhigkeitserhebungen beeinflußt.

Der unterschiedliche Einfluß der Oberflächenrauhigkeit auf die verschiedenen Haftmechanismen hat *Rumpf* [2] an folgendem Modell gezeigt: Auf einer Kugel mit dem Radius $R = x/2$ befindet sich eine halbkugelförmige Rauhigkeitserhebung mit dem Radius r, die eine Platte berührt (Abb. 6,

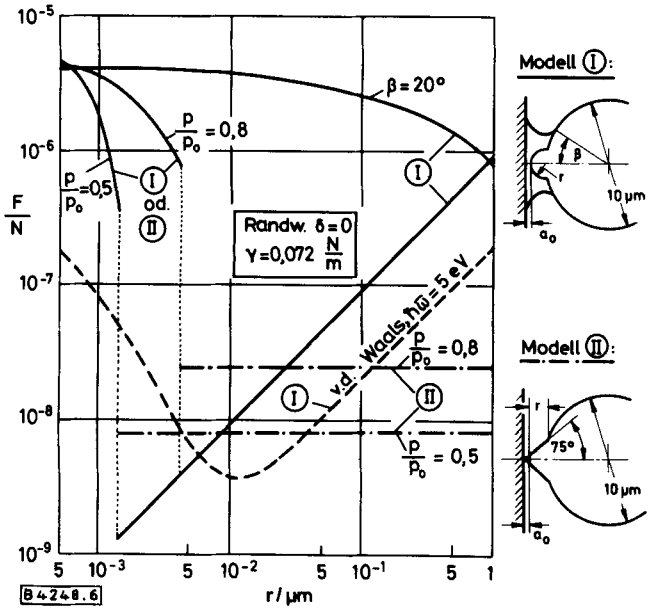


Abb. 6. Einfluß von Rauhigkeiten auf die Haftkraft F am ideal starren System Kugel/Platte. Modell I [2]: kugelförmige Rauhigkeit mit dem Radius r; Modell II: kegelförmige Rauhigkeit mit der Abmessung r und dem halben Kegelwinkel $\alpha = 75°$.

Modell I). Zwischen Rauhigkeit und Platte wird ein Berührungsabstand von $a_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ µm angenommen. Abb. 6 zeigt, wie sich die Haftkraft mit zunehmendem Rauhigkeitsradius r ändert. Für den Kugelradius wurde $R = 5$ µm bzw. $2R = x = 10$ µm gewählt.

Es wird zunächst die große Flüssigkeitsbrücke mit $\beta = 20°$ betrachtet (Oberflächenspannung der Flüssigkeit $\gamma = 72$ dyn/cm, Randwinkel $\delta = 0$). Diese Brücke bildet sich zwischen der 10-µm-Kugel und der Platte. Die Rauhigkeitserhebung wird dabei vollständig von der Brückenflüssigkeit umgeben. Mit zunehmendem Rauhigkeitsradius vergrößert sich der wirksame Abstand; dadurch fällt die Haftkraft entsprechend Abb. 5 ab. Einen stärkeren Haftkraftabfall erhält man für kleinere Flüssigkeitsbrücken. In Abb. 6 wurden Brücken berücksichtigt, die durch Kapillarkondensation aus der feuchten Atmosphäre bei einer relativen Luftfeuchte von 50 und 80% ($p/p_0 = 0{,}5$ bzw. $0{,}8$) entstanden sind. Bei einem bestimmten Rauhigkeitsradius r platzt die Brücke zwischen der 10-µm-Kugel und der Platte. Zurück bleibt die wesentlich kleinere Flüssigkeitsbrücke zwischen der Rauhigkeitserhebung und der Platte. Mit wachsendem Radius r der Rauhigkeitshalbkugel steigt die Haftkraft dann linear mit r an (vgl. Gl. (1)). Man erhält also ein Haftkraftminimum, das um so stärker ausgeprägt ist, je kleiner die Flüssigkeitsbrücke ist.

Ähnlich verhält sich auch die van-der-Waals-Anziehung (gestrichelter Kurvenverlauf in Abb. 6). Für sehr kleine Rauhigkeiten sind die Wechselwirkungen zwischen der Kugel mit dem Radius R und der Platte maßgebend. Die Haftkraft fällt in diesem Bereich mit zunehmender Entfernung der Kugel von der Plattenoberfläche, also mit wachsendem r, ab, bis sich auch die Wechselwirkung zwischen der Platte und der Rauhigkeitshalbkugel bemerkbar macht und mit größer werdendem Rauhigkeitsradius schließlich allein maßgebend ist. In diesem Bereich steigt die Haftkraft proportional mit r an.

Einen ähnlichen Haftkraftverlauf wie bei der van-der-Waals-Anziehung erhält man für die in Abb. 6 nicht eingetragene elektrostatische Anziehung des elektrischen Leiters [2]. Da die elektrostatische Haftung des elektrischen Isolators unabhängig vom Abstand des Haftpartners ist, gibt es in diesem Fall keine Beeinflussung durch Rauhigkeiten.

Sowohl bei kleinen Flüssigkeitsbrücken als auch bei der van-der-Waals-Haftung zeigt sich bei bestimmten Rauhigkeiten ein Minimum, das um einige Zehnerpotenzen kleiner sein kann als die maximale Haftkraft. Man nutzt diesen Effekt in der Technik auch zur Verhinderung von Agglomerat-Bildung aus (Zugabe sog. Fließmittel).

Für Flüssigkeitsbrücken lassen sich die Haftkräfte auch für andere Kontaktgeometrien berechnen. Als Beispiel wurde in Abb. 6 das Modell II mit einer kegelförmigen Rauhigkeit gewählt. Während die Haftkraft der Flüssigkeitsbrücke zwischen der 10-µm-Kugel und der Platte bei sehr kleinen Rauhigkeiten vom Modell unabhängig ist, stellt sich im Gegensatz zu Modell I eine von r nicht beeinflußte Anziehungskraft ein, sofern sich eine Flüssigkeitsbrücke zwischen der Platte und der kegelförmigen Rauhigkeit gebildet hat.

Eine andere Darstellung des Rauhigkeitseinflusses auf die van-der-Waals-Haftung zeigt Abb. 7 am Beispiel des Modells I einer kugelförmigen Rauhigkeit mit dem Radius r. Aufgetragen ist die Haftkraft F über dem Partikelradius R. Parameter ist die Rauhigkeitserhebung r. In Übereinstim-

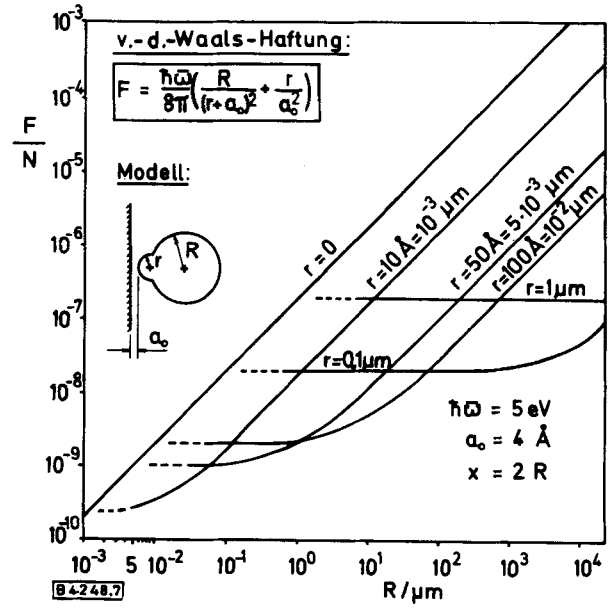


Abb. 7. Van-der-Waals-Haftkraft F zwischen einer Kugel (Radius R) mit einer Rauhigkeit vom Radius r und einer Platte (ideal starres System) in Abhängigkeit vom Kugelradius R. Parameter ist der Rauhigkeitsradius r.

mung mit Abb. 6 wurden als Konstanten $\hbar\bar{\omega} = 5$ eV und $a_0 = 4 \cdot 10^{-8}$ cm gewählt. Man erkennt, daß je nach der Größe der Rauhigkeit die Haftkraft zunächst unabhängig vom Partikelradius R ist und nur von r beeinflußt wird. Die

Funktion, mit der sich die van-der-Waals-Haftkraft mit zunehmender Partikelgröße verändert, hängt also stark von der Größe der Rauhigkeit ab.
Die Abb. 6 und 7 zeigen die Schwierigkeiten, van-der-Waals-Kräfte und die Haftung durch kondensierte Flüssigkeitsbrücken für reale Partikeln zu berechnen, da der sehr starke Einfluß der Rauhigkeiten, deren Größe und Form meist unbekannt sind, nicht zuverlässig bestimmt werden kann. Für genauere Aussagen ist es daher erforderlich, die Haftkräfte zu messen.

3.7 Haftkraftverstärkung durch Verformung an den Partikelkontakten

Berühren sich zwei Festkörper ohne Einwirkung einer äußeren Kraft, so steht die Haftkraft im Gleichgewicht mit der abstoßenden Kraft, die stets eine Verformung der Haftpartner im Kontaktbereich zur Folge hat. Durch die Verformung erhöht sich die Kontaktfläche und damit die Haftkraft. Werden die Haftpartner durch eine äußere Kraft (Anpreßkraft F_p) zusätzlich zusammengepreßt, so ist durch die entsprechend stärkere Verformung eine erhebliche Haftkraftverstärkung möglich.
Man unterscheidet zwischen elastischer und plastischer Verformung der Kontaktzonen. Bei realen Partikeln sind beide Verformungsarten häufig kombiniert. Elastische Verformungen liefern im allgemeinen nur einen unbedeutenden Beitrag zur Haftung [12]. Im folgenden werden daher nur inelastische Verformungen behandelt, die bei hinreichend starker Anpressung von sich berührenden Festkörpern praktisch immer im Kontaktbereich auftreten.
Hinsichtlich der Haftkraftverstärkung hat man zwischen geringer und starker Anpressung zu unterscheiden, da im allgemeinen unterschiedliche Mechanismen wirksam werden. Bei geringer Anpressung werden zunächst sehr kleine Rauhigkeitserhebungen von der Größenordnung Nanometer inelastisch verformt, die bei realen Partikeln vielfach vorhanden sind [12]. Dadurch verringert sich der wirksame Abstand zwischen den Haftpartnern. Im Fall der van-der-Waals-Haftung bedeutet dies eine starke Haftkraftzunahme, da die Haftkraft umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstandes ist (Tab. 1). Bei stärkerer Anpressung können auch größere Bereiche in der Kontaktzone inelastisch verformt werden. Die Haftkraftverstärkung ergibt sich dann aus der zusätzlichen Wirkung des van-der-Waals-Druckes der verformten Kontaktflächen [14–16]. Wie Modellrechnungen gezeigt haben [12, 17, 26], ist die Zunahme der Haftkraft mit steigender Anpreßkraft in diesem Fall kleiner als für den zuerst genannten Verstärkungsmechanismus. Die Modellrechnungen konnten inzwischen durch Experimente belegt werden. Als Beispiel zeigt Abb. 8 Haftkraftmessungen von *Schütz* [17] von Kalkstein-Partikeln (mittlere Partikelgröße $\bar{x}_v = 58$ µm) auf Silberstahlsubstrat. Mit Hilfe einer Zentrifuge wurden die Partikeln bei verschiedenen Drehzahlen abgeschleudert und daraus die Haftkraftverteilung ermittelt. Aufgrund der unterschiedlichen Kontaktgeometrien sind die Haftkräfte bei realen Partikeln trotz gleicher Größe nicht gleich groß, sondern genügen einer Verteilung. In Abb. 8 sind die Haftkräfte F_{20}, F_{50} und F_{80}, bei denen jeweils 20%, 50% und 80% einer Charge abgeschleudert wurden, in Abhängigkeit von der Anpreßkraft F_p aufgetragen. F_p wurde im Fliehkraftfeld einer Ultrazentrifuge aufgebracht. Für geringe Anpressung beobachtet man einen starken Haftkraftanstieg, der auf die abstandsverringernde Wirkung von verformten, sehr kleinen Rauhigkeiten zurückgeführt wird. Mit zunehmender Anpressung wird die Haftkraftverstärkung schwächer, bis man schließlich einen linearen Zusammenhang zwischen F und F_p erhält, der sich auch aus der Theorie der inelastisch verformten Kontaktfläche ergibt [16].
Die hier dargelegten Vorstellungen über die Partikelhaftung wurden stark gekürzt und vereinfacht. Weitere Einflüsse auf die Haftkraft wie Umlagerungen von Partikeln, Überlagerung von elastischen Verformungen und der Einfluß der

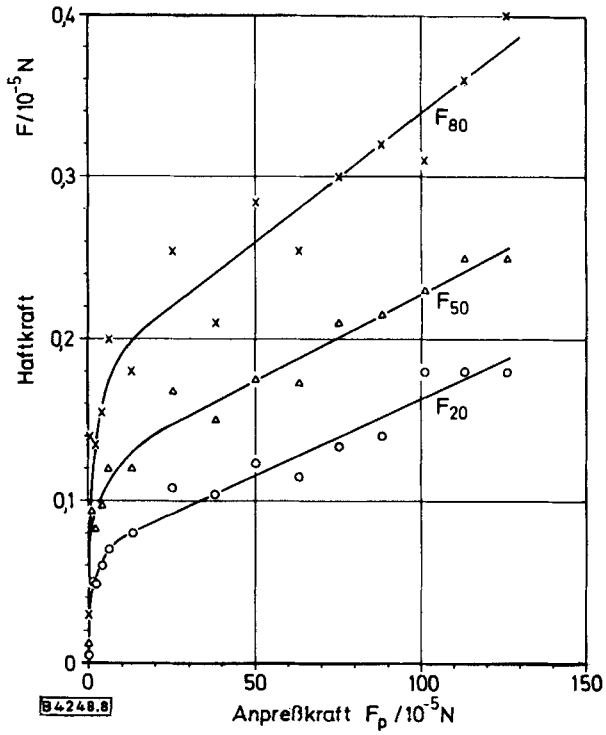


Abb. 8. Experimentell ermittelte Haftkräfte F_{20}, F_{50} und F_{80}, bei denen jeweils 20%, 50% oder 80% einer Charge in der Zentrifuge abgeschleudert wurden [12], in Abhängigkeit von der äußeren Anpreßkraft F_p. Zu beachten sind die unterschiedlichen Maßstäbe von Ordinate und Abszisse.

Umgebungsfeuchte wurden kürzlich ausführlich diskutiert [12, 17]. Als wichtigste Ergebnisse der bisherigen Kenntnisse über die Partikelhaftung für die Agglomerationstechnik lassen sich folgende Punkte zusammenfassen:

a) Die Haftkräfte nehmen im allgemeinen in der Reihenfolge Festkörperbrückenkräfte, Flüssigkeitsbrückenkräfte, van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Kräfte ab.
b) Van-der-Waals-Haftung und Kräfte durch sehr kleine Flüssigkeitsbrücken reagieren empfindlich auf Abstandsänderungen. Diese Kräfte werden daher entscheidend durch die meist unbekannte Oberflächenstruktur der

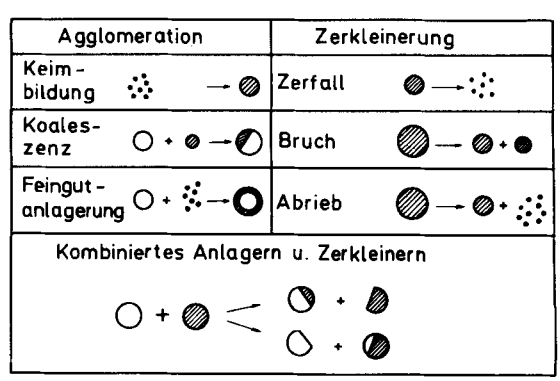


Abb. 9. Mechanismen der Agglomeration durch Anlagern nach *Sastry* und *Fuerstenau* [27].

Partikeln beeinflußt. Als Folge davon stellen sich je nach den zufälligen Berührungsstellen mehr oder weniger breite Haftkraftverteilungen ein.

c) Elektrostatische (Coulomb-) Kräfte sowie Wechselwirkungen aufgrund großer Flüssigkeitsbrücken sind in viel geringerem Maß abstands- bzw. rauhigkeitsempfindlich.

d) Sollen Partikeln über größere Distanzen durch anziehende Kräfte „eingefangen" werden, so kommen ausschließlich Coulomb-Kräfte in Frage. Bei einem Kontakt der Haftpartner treten diese Kräfte jedoch gegenüber den anderen Haftmechanismen zurück.

4 Bindemechanismen und Grundverfahren der Agglomerationstechnik

4.1 Agglomeration durch Anlagern (Aufbau-Agglomeration)

Bewegt man einzelne und/oder teilweise agglomerierte Partikeln gegeneinander, so tritt eine Anlagerung ein, sofern die anziehenden Kräfte größer als die stets vorhandenen trennenden Kräfte sind. Die Aufbau-Agglomeration ist daher ein Zusammenwirken zwischen Agglomerieren und Zerkleinern. *Sastry* und *Fuerstenau* [27] haben die vorkommenden Mechanismen anschaulich gegenübergestellt, Abb. 9. Da die Haftkräfte unterschiedlich groß sind, werden bei hinreichend großen trennenden Kräften nur die stärksten Bindungen realisiert. Dieses Selektionsprinzip sorgt dafür, daß um so größere Agglomerat-Festigkeiten erzielt werden, je größer die in einem Agglomerierapparat eingestellten trennenden Kräfte sind. Als trennende Kräfte an den Partikeln kommen z. B. elastische Rückstellkräfte, Strömungskräfte oder Kräfte durch Reibung und Stöße in Frage.

Die in Abb. 10 schematisch dargestellten Verfahren der Aufbau-Agglomeration verdeutlichen die Vorgänge. Bei der

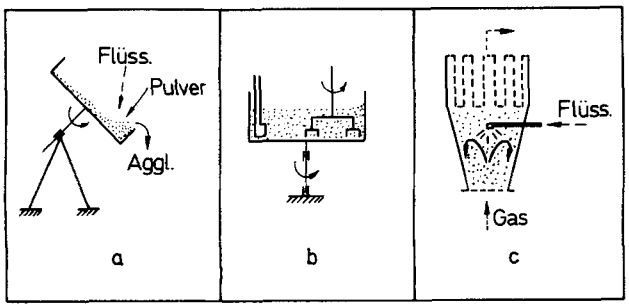


Abb. 10. Schematische Darstellung einiger Verfahren der Aufbauagglomeration. a) Rollagglomeration mit dem Granulierteller, b) Mischagglomeration, c) Wirbelschichtagglomeration.

Rollgranulierung, die meist in einem rotierenden Teller (Abb. 10a) oder einer Trommel durchgeführt wird, lagern sich die Partikeln zu annähernd kugelförmigen Agglomeraten an. Um ausreichende Bindemechanismen realisieren zu können, wird in der Regel Flüssigkeit zugeführt, so daß Feuchtagglomerate mit teilweise oder vollständig flüssigkeitserfüllten Poren entstehen. Mit zunehmenden Apparate-Abmessungen werden die Agglomerate aufgrund der größeren Fallhöhen stärker verdichtet und damit fester.

Die Mischgranulierung (Abb. 10b), die prinzipiell in jedem Feststoffmischer vorgenommen werden kann, vereinigt den Misch- mit einem Agglomerierprozeß. Durch die Bewegung der Mischelemente können trennende Kräfte aufgebracht werden. Ausreichend große Bindemechanismen sind meist nur durch Flüssigkeitszugabe erreichbar.

Vergleichsweise lockere Agglomerat-Strukturen lassen sich durch die Wirbelschicht-Granulierung [28] erzielen, da kleine trennende Kräfte realisierbar sind. Im Gegensatz zu den bisher genannten Verfahren, bei denen sich die Partikeln im Gutbett berühren, muß im Fließbett erst ein Partikelkontakt herbeigeführt werden, damit eine Anlagerung stattfinden kann. Durch elektrostatische (Coulomb-) Kräfte, die über eine weite Distanz wirksam sind, kann die Anlagerung beschleunigt werden.

Neben der Agglomeration in gasförmiger Umgebung gewinnen zunehmend auch Verfahren an Bedeutung, bei denen in Flüssigkeiten angelagert wird [29], wobei eine selektive Agglomeration möglich ist [30].

Aufgrund des komplizierten Zusammenwirkens zwischen Agglomeration und Zerkleinerung bei der Aufbaugranulation bereitet es Schwierigkeiten, den zeitlichen Verlauf der Agglomerat-Bildung zu beschreiben. Für die diskontinuierliche Rollgranulierung wurden Modellvorstellungen entwickelt, die zumindest eine Versuchsauswertung vereinfachen. In verschiedenen experimentellen Arbeiten, über die kürzlich zusammenfassend berichtet wurde [27], konnte das sog. „Selfpreserving-Modell"

$$Q_0\,(x, t) = \mathrm{f}\,(t) \cdot Q_0\,(x/x^*) \qquad (3)$$

bestätigt werden. Es besagt, daß die von der Agglomeratgröße x und der Zeit t abhängige Anzahlsummenverteilung Q_0 der Agglomerate als Produkt aus einer Zeitfunktion und einer Q_0-Verteilung, die mit Hilfe einer beliebigen Bezugsagglomeratgröße x^* gebildet wird, beschrieben werden kann.

Eine für die Praxis ausreichend brauchbare Theorie der Agglomerationskinetik bei kontinuierlicher Rollgranulierung existiert noch nicht. Durch vereinfachende Modelle [27] und mit Hilfe einer mathematischen Simulation [27, 31] konnten jedoch kürzlich bedeutende Fortschritte erzielt werden.

4.2 Preßagglomeration

Bei der Preßagglomeration wird das Material durch Werkzeuge so stark verdichtet, daß sich Agglomerate mit ausreichender Festigkeit bilden können. Durch den Verdichtungsvorgang wird einerseits die Zahl der Kontaktstellen zwischen den Partikeln erhöht und andererseits die Partikelhaftung durch Verformungen der Kontaktbereiche verstärkt. Die Art der Haftkraftverstärkung ist vom Material abhängig. Partikeln, die überwiegend elastisch verformt werden, haften nach dem Verdichten des Haufwerks weniger fest aneinander und sind daher schlechter verpreßbar als inelastisch verformbare Partikeln. Durch Zusatz von Hilfsstoffen wie z. B. Bindemittel läßt sich die Verpreßbarkeit verbessern.

Wesentlich für die Festigkeit der Preßlinge sind jedoch nicht nur Haftkräfte zwischen den Partikeln, sondern besonders überlagerte innere Spannungen im Agglomerat. Da sich bei fast allen Preßverfahren inhomogene Verdichtungen einstellen, können sich innere Spannungen bilden, die insbesondere bei sprödem Stoffverhalten der Partikeln die makroskopische Agglomerat-Festigkeit drastisch herabsetzen. Innere Spannungen können sogar so groß sein, daß Preßlinge nach der Verdichtung ohne äußere Einwirkung zerbrechen, wie beispielsweise beim Deckeln von Tabletten.

Eine Auswahl der drei wichtigsten Verfahren der Preßagglomeration zeigt schematisch Abb. 11. Das Tablettieren mit Stempel und Matrize (Abb. 11a) gehört zu den am meisten untersuchten Preßverfahren. Zur Beurteilung des Tablettierens von Pulvern werden das Stempelkraft-Weg-Diagramm (Verdichtungsdiagramm) und hieraus abgeleitete Kennzah-

len verwendet [32]. Durch verschiedene Gleichungen, die Beziehungen zwischen der Volumenabnahme des Preßlings und dem Druck angeben, wurde versucht, die Verdichtung von Pulvern zu beschreiben [33]. In neueren Arbeiten [34] werden die für die Anwendung wichtigen Einflüsse hoher Preßgeschwindigkeiten und der Umgebungsatmosphäre auf das Verdichtungsverhalten und die Festigkeit der Tabletten untersucht. Mit zunehmender Preßgeschwindigkeit und insbesondere mit zunehmender relativer Umgebungsfeuchte bis ca. 80% wird die Tablettenfestigkeit geringer. Die Interpretation [34] dieser Meßergebnisse gibt einen weiteren Hinweis darauf, daß im allgemeinen die Tablettenfestigkeit wesentlich durch innere Spannung im Preßling beeinflußt wird und nicht allein aus der Partikelhaftung erklärbar ist.

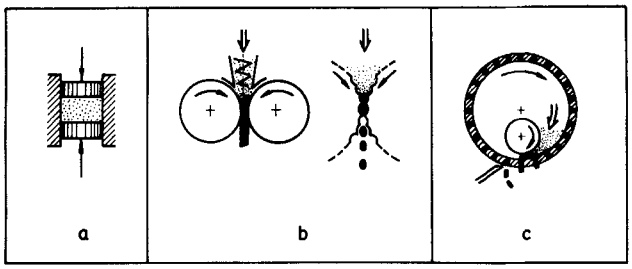


Abb. 11. Auswahl einiger Verfahren der Preßagglomeration in schematischer Darstellung. a) Tablettieren mit Stempel und Matrize, b) Preßagglomeration zwischen 2 Walzen, c) Lochpressen am Beispiel der Ringkollerpresse.

Innere Spannungen, die die Festigkeit herabsetzen, treten im allgemeinen auch bei den anderen Preßverfahren auf. Zu den wichtigsten zählen das Walzenkompaktieren (Abb. 11b) und das Lochpressen, das schematisch in Abb. 11c am Beispiel einer Ringkollerpresse gezeigt ist. Preßlinge, die weitgehend frei von inneren Spannungen sind, lassen sich durch isostatisches Pressen [35] erzeugen.

4.3 Agglomeration durch Trocknen

Durch das Trocknen von feuchten Haufwerken, Suspensionen oder Lösungen können bei geeigneter Prozeßführung Agglomerate erzeugt werden. Vielfach verwendete Apparate für dieses Verfahren sind Sprühtrockner, Fließbetttrockner und Walzentrockner. Fast immer sind hierbei Kristallisationsvorgänge von Bedeutung. Wird eine Lösung zerteilt und getrocknet, so entstehen Kristalle oder amorphe Strukturen, die im allgemeinen über Festkörperbrücken miteinander verbunden sind. Festkörperbrücken zwischen Partikeln bilden sich jedoch auch bei der Trocknung von feuchten Haufwerken oder Suspensionen, da die verwendeten Flüssig-

Tabelle 2.
Agglomerateigenschaften

Eigenschaft	Meßmethoden
Agglomerat-Größe, -Größenverteilung	geometrische Merkmale, Siebung, Wägung
Feingutanteil	Siebung, Sichtung
Form	Kennzahlen aus 2 Agglomerat-Größen, Hauptabmessungen, Augenschein (Vergleich mit Standardsatz), Rollmethode, Rundheit
spez. Oberfläche	Sorption (BET)
Porosität	Stereologie, Radiometrie, Gas-Pyknometer, Kapillardruck (Hg), Sorption, Vergleich verschiedener Agglomerat-Größen, Wägung/Durchmesser, Wägung trocken/flüssigkeitserfüllt
Porengrößenverteilung	Sorption, Hg-Porosimetrie, Kapillardruck mit benetzender Flüssigkeit
Homogenität (Stoffzusammensetzung)	Stereologie, Radiometrie, chemische Analyse
Fließverhalten	Jenike-Scherzelle; Ringscherzelle
Schüttgutdichte	DIN 53468
Festigkeit	Zug; Druck; Biegung; Scherung; Prall
Abrieb	Bewegung von Agglomeraten in speziellen Apparaten
Trocknungsverhalten, Rißbildung	Trocknungsversuch, Bestimmung der Rißwahrscheinlichkeit
Temperaturverhalten	Prüfung bei hohen/tiefen Temperaturen
Sinter-, Brennverhalten, Reduzierbarkeit, Schrumpf-, Schwellverhalten	besondere Prüfverfahren, speziell für Erzpellets
Depotwirkung	Lösungsgeschwindigkeit
Instant-Eigenschaften	Eindringvermögen von Flüssigkeit (Benetzung), Untersinkvermögen, Dispergierbarkeit, Lösungsverhalten
Sondereigenschaften, z. B. Wassergehalt	Infrarot, Mikrowellen, elektr. Leitfähigkeit, Kapazität, Wägung feucht/trocken, Radiometrie, chemisch
Farbe	Farbmeßgeräte

keiten stets gelöste Stoffe enthalten, die im Verlauf der Trocknung auskristallisieren. Die gelösten Stoffe sind zum Ende der Trocknung hauptsächlich in Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln konzentriert und kristallisieren dort schließlich aus. Durch die Trocknungsbedingungen läßt sich die Agglomerat-Festigkeit verändern [36]. Meist erzielt man durch ein schnelleres Trocknen höhere Festigkeiten. Zu große Trocknungsgeschwindigkeiten können jedoch zur Rißbildung in den Agglomeraten führen und auf diese Weise die Festigkeit herabsetzen. Auch andere Eigenschaften wie Porosität und Eignung als Instantprodukt lassen sich vielfach durch die Prozeßführung beeinflussen.

5 Agglomerat-Eigenschaften

Die Verwendbarkeit von Agglomeraten hängt davon ab, inwieweit die erforderlichen oder auch erwünschten Eigenschaften durch den Herstellungsprozeß erreicht wurden. Die große Zahl sehr unterschiedlicher Agglomerat-Eigenschaften erschwert eine Systematik. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich aus der Notwendigkeit, Eigenschaften nicht nur qualitativ zu beschreiben, sondern mit objektiven Methoden zu messen. Einen ersten Überblick über wichtige Agglomerat-Eigenschaften mit Beispielen für Meßmethoden vermittelt Tab. 2 in Anlehnung an eine kürzlich erschienene Arbeit über die Charakterisierung von Agglomeraten [37].

Zur Bestimmung der Agglomerat-Größe bzw. Größenverteilung sowie des Feingutanteils, der sich beispielsweise aus dem Abrieb ergibt, können die bekannten Methoden der Partikelmeßtechnik verwendet werden [38]. Da viele Agglomerate von der Größenordnung 1 mm sind, ist die Siebung als vergleichsweise einfache Methode vielfach vorteilhaft. Schwieriger ist meist die Bestimmung der Agglomerat-Form; in Tab. 2 sind einige Meßmethoden aufgezählt, die in einer ausführlichen Übersichtsarbeit [39] beschrieben wurden.

Von besonderer Bedeutung zur Charakterisierung von Agglomeraten ist die Porosität. Hinweise auf Meßmethoden, die kürzlich beschrieben und miteinander verglichen wurden [37], enthält Tab. 2. Je nach Art der Poren im Agglomerat können die verschiedenen Meßmethoden sehr unterschiedliche Werte liefern, so daß zur Beurteilung der Ergebnisse von Porositätsmessungen vorgeschlagen wird [37], zusätzlich Schliffbilder anzufertigen und zu betrachten. Eine weitergehende Information als aus der Porosität erhält man aus der Porengrößenverteilung, die einen entsprechend höheren Meßaufwand erfordert. Neben der Ausmessung von Schliffbildern lassen sich Porengrößenverteilungen aus Sorptions- [40] und Kapillarkondensationsmessungen [41], mit Hilfe der Quecksilber-Porosimetrie [42] und aus Kapillardruckmessungen [9] mit benetzenden Flüssigkeiten bestimmen. Die Interpretation der Meßergebnisse erfordert viel Erfahrung, zumal für die Auswertung Porenmodelle erforderlich sind. Mit den Verfahren lassen sich folgende Porengrößenbereiche erfassen, wobei d den Durchmesser eines äquivalenten Zylinders angibt: Schnittmethode: $d > 0{,}1$ µm; Sorptionsmethode: $2\text{Å} < d < 20\text{Å}$; Kapillarkondensationsmethode: $30\text{Å} < d < 0{,}5$ µm; Quecksilber-Porosimetrie: $70\text{Å} < d < 200$ µm; Kapillardruckmethode mit benetzender Flüssigkeit: $0{,}1$ µm $< d < 200$ µm. Ausführliche Darstellungen sowie einen Vergleich der Meßmethoden wurden schon mehrfach publiziert [42, 43].

Eine herausragende Eigenschaft von Agglomeraten gegenüber feindispersen Stoffen ist das bessere Fließverhalten, das mitunter ausreichend genau durch einen Rieselversuch subjektiv beurteilt werden kann. Zur objektiven Messung des Fließverhaltens dient der Scherversuch, beispielsweise mit Hilfe der Jenike-Scherzelle [44] oder mit dem Ringschergerät [45], vgl. Tab. 2.

Von besonderer Bedeutung ist die Festigkeit als Agglomerat-Eigenschaft, da je nach Anwendung und/oder Handhabung stets eine Mindestfestigkeit verlangt wird. Als Prüfmethode stehen insbesondere der Zug-, Druck-, Biege-, Scher- und Prall- bzw. Sturzversuch zur Verfügung (vgl. Skizze in Tab. 2). Auch eine Schnittbeanspruchung und Kombination der genannten Beanspruchungsarten können zur Bestimmung der Festigkeit herangezogen werden. Für grundlegende Untersuchungen wird vielfach der Zugversuch gewählt, da sich die Zugfestigkeit mitunter auch theoretisch beschreiben läßt. Nach *Rumpf* [46] ist die Zugfestigkeit von Agglomeraten aus annähernd gleich großen, konvexen Partikeln in gleichmäßiger Zufallsanordnung bei Kraftübertragung an Kontakten durch

$$\sigma_z = (1-\varepsilon)\, k \frac{\bar{F}}{O_p} \tag{4}$$

gegeben. Hierin sind ε die Porosität, k die mittlere Zahl der Kontakte pro Partikel, $\bar{F}$ die mittlere Haftkraft und O_p die Partikeloberfläche. Für kugeliges Gleichkorn mit dem Durchmesser x gilt mit den Näherungen $\varepsilon\, k \approx 3{,}1$ (vgl. [46]) und $O_p = \pi\, x^2 \simeq 3{,}1\, x^2$

$$\sigma_z = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\bar{F}}{x^2}\,. \tag{5}$$

Gl. (5) konnte experimentell für Feuchtagglomerate mit Kraftübertragung durch Flüssigkeitsbrücken bestätigt werden [47]. Für „trockene" Agglomerate, z. B. mit van-der-Waals-Haftung, gilt Gl. (5) nicht, da sich diese Haftkräfte wegen der kurzen Reichweite und ungleichmäßiger Oberflächen der Partikeln nicht superponieren lassen, so daß kompliziertere Beziehungen für die Zugfestigkeit erforderlich sind [47].

Für die Feuchtagglomerate, die durch den Kapillardruck p_k zusammengehalten werden, ist im Bereich hoher Flüssigkeitssättigungsgrade die Zugfestigkeit durch

$$\sigma_z = S\, p_k \tag{6}$$

hinreichend genau bestimmt. Im Übergangsbereich zwischen Brückenbereich ($\sigma_z = \sigma_{zb}$) und Kapillarbereich lassen sich beide Bindemechanismen entsprechend ihren Anteilen σ'_{zb} und $(S\, p_k)'$ superponieren, wie Dehnungsuntersuchungen gezeigt haben [48]. Als Beispiel zeigt Abb. 12 die Zugfestigkeit σ_z und den Kapillardruck p_k in Abhängigkeit vom Flüssigkeitssättigungsgrad S für Agglomerate aus Kalkstein-Partikeln (mittlere Partikelgröße $\bar{x} = 71$ µm; Porosität $\varepsilon = 0{,}415$). Verglichen sind die Zugfestigkeits-Meßwerte mit der Theorie (ausgezogene Linie), wobei die gemessene Kapillardruckkurve zugrunde gelegt wurde. Die Angaben gelten für den Fall der Entfeuchtung; für befeuchtete Agglomerate muß in entsprechender Weise von der kapillaren Befeuchtungskurve ausgegangen werden [49].

Die verschiedenen Möglichkeiten, Zugfestigkeiten zu messen, sind in einer früheren Arbeit diskutiert [47]. Wegen des hohen Aufwands ist jedoch der Zugversuch für Routine-Untersuchungen unzweckmäßig. Hierzu ist der Druckversuch besser geeignet, der sowohl im Gutbett als auch an einzelnen Agglomeraten ausgeführt werden kann. Für Festigkeitsversuche an Tabletten ist der diametrale Druckversuch üblich (vgl. Skizze in Tab. 2). Neuere Untersuchungen [50] zeigen jedoch, daß in diesem Fall der Biegeversuch zu

bevorzugen ist, insbesondere dann, wenn das Verhalten bei praktisch vorkommenden Beanspruchungen von Bedeutung ist. Häufig genügt jedoch auch der einfach durchzuführende Prall- oder Sturztest, um die Agglomerat-Festigkeit für die Praxis beurteilen zu können. Zusätzlich wird für viele Anwendungsfälle ein Abriebtest verlangt, wobei die Agglomerate in speziellen Apparaten bewegt werden, und die Abriebmenge nach einer festgelegten Beanspruchungszeit bestimmt wird.

Neben den bisher genannten, allgemeinen Agglomerat-Eigenschaften, die für fast alle Anwendungsfälle von Bedeutung sind, gibt es noch eine große Zahl spezieller Eigenschaften, von denen einige in Tab. 2 zusammengestellt sind.

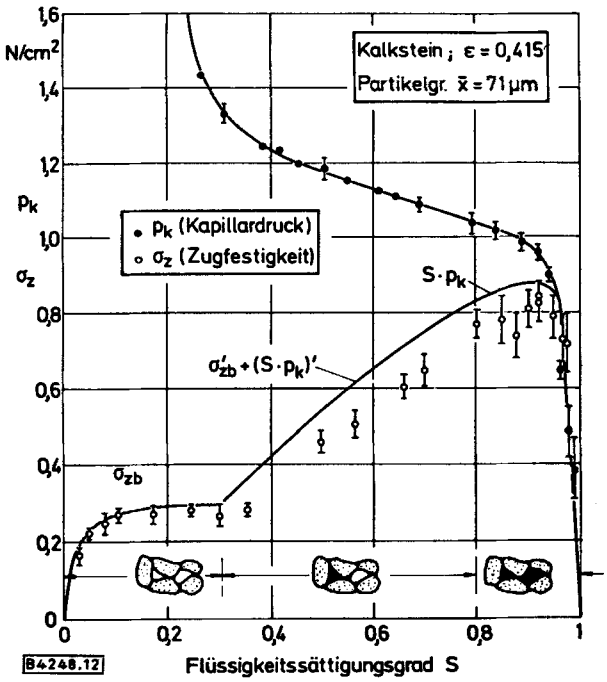


Abb. 12. Berechnete (durchgezogene Linie) und gemessene Zugfestigkeit σ_z sowie gemessener Kapillardruck p_k von Feucht-Agglomeraten aus Kalkstein-Partikeln (mittlere Partikelgröße $\bar{x}_{1,2} = 71$ µm; Porosität $\varepsilon = 0{,}415$) in Abhängigkeit vom Flüssigkeitssättigungsgrad S (Flüssigkeit ist destilliertes Wasser bei 20 °C). Die Balken an den Meßpunkten geben die 95%-Vertrauensbereiche der Mittelwerte an.

Beispielsweise kann das Trocknungsverhalten einschließlich der dabei möglichen Rißbildung [22, 36] oder das Verhalten von Agglomeraten bei besonders hohen oder tiefen Temperaturen untersucht werden. Speziell für Erz-Agglomerate existieren viele Prüfmethoden zur Bestimmung des Sinter- und Brennverhaltens, der Reduzierbarkeit sowie des Schrumpf- und Schwellverhaltens. Neuere Untersuchungsmethoden und Ergebnisse hierüber sind in [3] enthalten. Ferner können zur Charakterisierung von Agglomeraten die Depotwirkung, der Wassergehalt [51] sowie die Farbe für den jeweiligen Anwendungsfall wichtig sein.

Eine zunehmende Bedeutung haben Instant-Eigenschaften erlangt [21, 37], wobei insbesondere die Teileigenschaften Benetzbarkeit [52, 53] und Dispergierbarkeit [37, 53, 54] untersucht werden.

Eingegangen am 11. Januar 1979 [B 4248]

Literatur

[1] *Rumpf, H.:* Chem.-Ing.-Tech. *30* (1958) Nr. 3, S. 144/158; *30* (1958) Nr. 5, S. 329/336.

[2] *Rumpf, H.:* Chem.-Ing.-Tech. *46* (1974) Nr. 1, S. 1/11.

[3] *Sastry, K. V. S.:* Agglomeration 77. Am. Inst. Min., Metall., Petrol. Engs., Inc., 2 Bände, New York 1977.

[4] *Pietsch, W.:* Agglomerieren. Fortschritte der Verfahrenstechnik, Bd. 16, S. 73/89, VDI-Verlag, Düsseldorf 1978.

[5] *Löffler, F.:* Dissertation, Univ. Karlsruhe (TH) 1965.

[6] *Krupp, H.* Adv. Colloid Interface Sci. *1* (1967) S. 2.

[7] *Polke, R.:* Chem.-Ing.-Tech. *40* (1968) Nr. 21/22, S. 1057/1060.

[8] *Polke, R.:* Dissertation, Univ. Karlsruhe (TH) 1971.

[9] *Schubert, H.:* Dissertation, Univ. Karlsruhe 1972.

[10] *Schubert, H.:* Chem.-Ing.-Tech. *46* (1974) Nr. 8, S. 333/334.

[11] *Rumpf, H.; Sommer, K.; Steier, K.:* Chem.-Ing.-Tech. *48* (1976) Nr. 4, S. 300/307.

[12] *Schütz, W.; Schubert, H.:* Chem.-Ing.-Tech. *48* (1976) Nr. 6, S. 567.

[13] *Moser, S.:* Dissertation, Univ. Karlsruhe (TH) 1976.

[14] *Schubert, H.; Sommer, K.; Rumpf, H.:* Chem.-Ing.-Tech. *48* (1976) Nr. 8, S. 716.

[15] *Rumpf, H.:* in [3], S. 97/129.

[16] *Rumpf, H.; Schubert, H.:* Adhesion forces in agglomeration processes. In: *G. Onada*, Jr., u. *L. Hench:* Ceramic processing before firing. J. Wiley & Sons, Inc., New York 1978.

[17] *Schütz, W.:* Dissertation, Univ. Karlsruhe 1979.

[18] *Koglin, B.:* Chem.-Ing.-Tech. *46* (1974) Nr. 17, S. 711/715.

[19] *Roth, D.:* Dissertation, Univ. Karlsruhe (TH) 1976.

[20] *Niediek, E. A.; Sowka, J.:* Preprints der internationalen Fachtagung „Instantisieren III" (Hrsg.: Zentralfachschule der Deutschen Süßwarenwirtschaft, Solingen), Solingen, 20./23. 2. 1978.

[21] *Pfalzer, L.; Bartusch, W.; Heiss, R.;* Chem.-Ing.-Tech. *45* (1973) S. 510/516.

[22] *Charé, I.:* Dissertation, Univ. Karlsruhe (TH) 1976.

[23] *Schubert, H.:* in Vorbereitung.

[24] *Rumpf, H.:* Agglomerieren. Vorlesung, Universität Karlsruhe, SS 1973.

[25] *Borho, K.:* Dissertation, Univ. Karlsruhe 1972.

[26] *Schubert, H.; Schütz, W.:* Partikelhaftung bei Einwirkung äußerer Kräfte. In: *H. Brauer* u. *O. Molerus:* Proceedings Partikel-Technologie PARTEC, Nürnberg, 28. bis 30. März 1977.

[27] *Sastry, K. V. S.; Fuerstenau, D. W.:* in [3], S. 381/402.

[28] *Rosch, M.; Probst, R.:* Verfahrenstechnik *9* (1975), S. 59/64.

[29] *Capes, C. E.; McIChinney, A. E.; Sirianni, A. F.:* in [3], S. 910/930.

[30] *Swanson, A. R.; Bensley, C. N.; Nicol, S. K.:* in [3], S. 939/951.

[31] *Cross, M.; Young, R. W.; Wellstead, P. E.; Gibon, R. D.:* in [3], S. 403/424.

[32] *Dürr, M.; Hansen, D.; Harwalik, H.:* Pharm. Ind. *34* (1972) Nr. 11a, S. 905/911.

[33] *Kawakita, K.; Lüdde, K.-H.:* Powder Tech. *4* (1970/71), S. 61/68.

[34] *Sartor, K.-H.; Schubert, H.:* Chem.-Ing.-Tech. *50* (1978) Nr. 9, S. 708/709.

[35] *Papen, E. L. J.:* High Press. Tech. *2* (1977), S. 339/389.

[36] *Charé, I.; Rumpf, H.; Schubert, H.:* Chem.-Ing.-Tech. *48* (1976), S. 717.

[37] *Herrmann, W.; Polke, R.; Sommer, K.:* Vortrag auf dem Jahrestreffen 1978 der Verfahrens-Ingenieure, Aachen, 27. bis 29. 9. 1978.

[38] *Leschonski, K.; Alex, W.; Koglin, B.:* Chem.-Ing.-Tech. *46* (1974) S. 101/106, S. 289/292, S. 387/390, S. 477/480, S. 563/566, S. 641/644, S. 729/732, S. 821/824, S. 901/904, S. 984/987; *47* (1975), S. 21/24, S. 97/100.

[39] *Pahl, M. H.; Schädel, G.; Rumpf, H.:* Aufbereitungstechnik *14* (1973), S. 257/264, S. 672/683, S. 759/764.

[40] *Mikhail, R. Sh.; Shebl, F. A.:* J. Colloid Interface Sci. *32* (1970) Nr. 3, S. 505/517.

[41] *Brunauer, S.; Mikhail, R. Sh.; Bodor, E. E.:* J. Colloid Interface Sci. *25* (1967) Nr. 2, S. 353/358.

[42] *Dullien, F. A. L.; Batra, V. K.:* Ind. Eng. Chem. *62* (1970), S. 25/53.

[43] *Baiker, A.; Richarz, W.:* Chem.-Ing.-Tech. *49* (1977), S. 399/403.

[44] *Kurz, H. P.:* Verfahrenstechnik *10* (1976) Nr. 2, S. 68/72.

[45] *Münz, G.; Rumpf, H.:* Chem.-Ing.-Tech. *49* (1977) Nr. 3, S. 253.
[46] *Rumpf, H.:* Chem.-Ing.-Tech. *42* (1970) Nr. 8, S. 538/540.
[47] *Schubert, H.:* Powder Tech. *11* (1975), S. 107/119.
[48] *Schubert, H.; Herrmann, W.; Rumpf, H.:* Powder Tech. *11* (1975), S. 121/131.
[49] *Schubert, H.:* Chem.-Ing.-Tech. *45* (1973) Nr. 6, S. 396/401.
[50] *Gupte, A.:* Pharm. Ind. *39* (1977) Nr. 2, S. 156/160.
[51] *Lück, W.:* Arch. Tech. Messen (ATM), Blatt V 1281-F 2 (1972), S. 45/48.
[52] *Schubert, H.:* Verfahrenstechnik *12* (1978) Nr. 5, S. 296/301.
[53] *Mol, J. J.:* Dispersibility and wettability of instant dried milk. Internat. Dairy Federation (FIL-IDF), Paris, E-Doc 90 (1978), S. 1/7.
[54] *Samhammer, E.:* Milchwirtschaft *21* (1966) Nr. 7, S. 413/420.