
Zur magnetfeldinduzierten Strukturierung von Filterkuchen

Experimenteller Nachweis, Simulation und Anwendung in der selektiven Bioseparation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

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

genehmigte
DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Christian Eichholz
aus Düsseldorf

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Matthias Franzreb

Tag der mündlichen Prüfung: 10. September 2010

für Alba

*Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da
an interessant zu werden, wo sie aufhört.*

Justus von Liebig

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 2005 – 2010 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) der Universität Karlsruhe (TH) bzw. des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl für die interessante Themenstellung, seine ideenreichen Anregungen und die eingeräumten Freiheiten bei der Gestaltung meiner Forschungsaktivitäten. Das entgegengebrachte Vertrauen, sein stets offenes Ohr und die herzliche Umgangsform miteinander hat eine Arbeitsatmosphäre geschaffen, an die ich gerne zurückdenke. Erwähnt sei an dieser Stelle auch, dass die Idee meines Aufenthalts am Massachusetts Institute of Technology (MIT) von Prof. Nirschl ausging. Hierfür nochmal vielen Dank.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Franzreb danke ich nicht nur für die freundliche Übernahme des Korreferats, sondern auch für das Interesse an meiner Arbeit und die Hilfestellungen während des gemeinsamen Forschungsprojekts und meiner gesamten Promotionszeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei Martín Silvestre für die gute Zusammenarbeit über das gemeinsame Forschungsprojekt hinaus. Ohne die Herstellung und Überlassung der Magnetpartikel und die chromatographischen Analysen der Bioseparationsversuche wäre diese Arbeit so nicht zustande gekommen.

Herrn Prof. Alan Hatton danke ich für die Bereitschaft, mich für einige Monate in seine Arbeitsgruppe am Massachusetts Institute of Technology (MIT) aufzunehmen und mitzubetreuen. Fei Chen danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit in der Arbeitsgruppe und die geduldige Beantwortung aller meiner Fragen zur DEM-Simulation.

Einen entscheidenden Beitrag zum Gelingen der Arbeit haben auch Friedhelm Flügel, Andreas Lump, Thomas Reutter und Hans Guigas geleistet. Von Planung, Konstruktion und Bau bis zur Reparatur der unterschiedlichen Versuchsanlagen wusste ich diese stets in guten Händen. Ebenso möchte ich mich bei den Werkstätten für die geleistete, sorgfältige Arbeit und stete Hilfsbereitschaft bedanken. Gleiches gilt für das Labor für Partikelmesstechnik, das mich mit schnellen Analysen und Auswertungen der Partikelproben hervorragend unterstützt hat. Bei der kollegialen Atmosphäre am Institut ist es schwer, einzelne Personen herauszustellen; jeder hat auf seinem Gebiet zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen. Für diese vielfältige Hilfe möchte ich mich herzlich bedanken.

Auch bei meinen wissenschaftlichen Kollegen möchte ich mich für das freundschaftliche Arbeitsklima, die vielen interessanten Diskussionen und die schönen Grillabende und Wanderseminare bedanken.

Das umfangreiche Messprogramm wäre ohne die Hilfe von Auszubildenden, Hilfwissenschaftlern und Studenten, die auf diesem Thema ihre Studien- und Diplomarbeiten absolvierten, nicht möglich gewesen. Für ihren außerordentlichen Einsatz danke ich Sven Amrhein, Richard Bernewitz, Solomon Bogale Kassa, Maria Carreira Bello, Maurice de Moraes Luz, Daniel Gerhardt, Verena Goertz, Jens Gottstein, Waldemar Hoffmann, Öznur Karagöz,

Michael Koutsopoulos, Holger Krawzick, Simon Luxem, Nina Merkel, Oksana Moskalyuk, Helena Mutig, Sebastian Odenwald, Stephanie Renz, Philipp Steimle und Andrea Tapalaga.

Ebenso möchte ich die gute Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern Bokela GmbH, Karlsruhe, Steinert Elektromagnetbau GmbH, Köln, L.U.M. GmbH, Berlin, und MAL GmbH, Stollberg, in den verschiedenen Forschungsprojekten hervorheben. Gefördert wurden diese Forschungsprojekte durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), dem ich hierfür zu Dank verpflichtet bin. Ebenso danke ich dem Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) für die finanzielle Unterstützung meines Aufenthalts am Massachusetts Institute of Technology (MIT).

Besonders herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, deren Unterstützung und Förderung erst den Grundstein für diese Arbeit gelegt haben.

Schließlich bleibt mir noch, meiner Frau Alba zu danken. Wollte ich alles Bedankenswerte aufzählen, überträfe das den Rahmen dieses Buches bei Weitem. Nicht unerwähnt bleiben sollen aber die monatlichen Wochenendbesuche in Boston während meiner Zeit am MIT und ihr erfolgreiches Bemühen mir aus Motivationstiefs herauszuhelfen. Vor allem hat sie mir in der Endphase der Promotion den Rücken freigehalten, so dass ich mich ganz auf die Arbeit konzentrieren konnte. Moltes gràcies.

Mannheim, im Oktober 2010

Christian Eichholz

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit knüpft an die Untersuchungen von Fuchs an (Fuchs 2005), der sich bereits mit der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration beschäftigt und das Prinzip der Kombination von Magnetfeldern und klassischer Trenntechnik darstellt. Durch die Beeinflussung der partikulären Phase bietet das Magnetfeld bei der Aufarbeitung magnetischer Pigmente Chancen zur Durchsaterhöhung und Restfeuchteerniedrigung.

Ziel der Arbeit ist, das Verständnis über die Vorgänge bei der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration zu vertiefen, apparative Umsetzungen zu entwickeln und neue Anwendungsmöglichkeiten zu finden. Besonderes Augenmerk liegt auf der Unterscheidung zwischen externen und interpartikulären Magnetkräften und deren Einfluss auf eine Strukturierung des Filterkuchens. Im Vergleich zur Arbeit von Fuchs erfolgt die Erweiterung der magnetischen Stoffsysteme auf Kompositpartikel, die als funktionalisierte Trägerpartikel bei der Aufarbeitung biotechnologischer Produkte im so genannten Downstream Processing zum Einsatz kommen können. Im Anschluss an eine Adsorption einer biologischen Zielkomponente erfolgt die Abtrennung dieser Magnetbeads durch eine Magnetseparation (Franzreb 2003). Dieses Konzept wird auf die magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration übertragen.

Bisher existieren keine geeigneten Anlagen zur Untersuchung und Umsetzung der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration. Die Realisierung geeigneter Trennapparate und Verfahrenskonzepte ist aber die Vorraussetzung für die Anwendung dieses neuen Verfahrens. Deshalb werden mit der Magnet-Drucknutsche, dem Magnet-Pressfilter und dem Magnet-Trommelfilter unterschiedliche Möglichkeiten zur Feldüberlagerung und Umsetzung des Prinzips demonstriert. Zusätzlich erfolgt die Entwicklung einer Analysenzentrifuge zur Bestimmung magnetischer Partikeleigenschaften.

Im Rahmen dieser grundlegenden Untersuchungen wird der Einfluss des Magnetfelds experimentell direkt durch die Betrachtung von sich im Magnetfeld ausbildenden Strukturen und indirekt durch veränderte Filtrationskinetiken und Feststoffdurchsätze bewertet. Dabei kann in Abhängigkeit der jeweiligen Versuchsanordnung eindeutig zwischen den externen Magnetkräften und den magnetischen Partikelwechselwirkungen unterschieden werden. Während die externen Magnetkräfte die Geschwindigkeit des Kuchenaufbaus beeinflussen oder verhindern, initiieren die interpartikulären magnetischen Dipolkräfte die Bildung nadelförmiger Agglomerate im Filterkuchen, wodurch dessen Durchströmungswiderstand herabgesetzt wird. Die Strukturänderung besitzt vor allem bei geringen Feldstärken großen Einfluss. Das Erreichen einer maximalen Strukturierung begrenzt die auf diese Weise erzielbare Verbesserung.

Zur Beschreibung der Strukturänderung wird ein Modell für die Haufwerksporosität entwickelt, das mit steigender Feldstärke im Filterkuchen eine geordnete Säulenstruktur annimmt. In Verbindung mit der von Fuchs modifizierten t/V -Gleichung, die den Effekt der externen Magnetkraft auf die Kuchenbildung berücksichtigt, ist es möglich, beide Effekte der Feldüberlagerung unabhängig voneinander zu erfassen. Eine weitere Quantifizierung wird anhand eines Strukturparameters vorgenommen, der Strömungs- und Magnetkräfte zueinander ins Verhältnis setzt und so verschiedene Bereiche der Strukturbildung identifiziert.

Die Veränderung der Kuchenstruktur geht ebenfalls aus einer Simulation der Vorgänge auf Basis der Diskreten Elemente Methode (DEM) hervor. Bislang ist es mit kommerziellen Simulationsprogrammen nicht möglich, über die Partikeloberfläche variierende Kräfte wie die magnetischen Dipolwechselwirkungen direkt zu implementieren. Deshalb wird ein eigener Programmcode entwickelt. Deutlich ist die Abhängigkeit von der Stärke des überlagerten Magnetfelds erkennbar. Ohne überlagertes Magnetfeld bauen sich die Partikel zu einem regellosen Haufwerk auf; mit überlagertem Magnetfeld besitzt der Filterkuchen eine höhere Porosität. Außerdem führt die Ausrichtung der kettenförmigen Agglomerate zu einer geringeren Tortuosität bzw. höheren Gradlinigkeit der Strömungskanäle.

Bisher existiert für das magnetische interpartikuläre Wechselwirkungspotential kein Ansatz, der die Magnetisierungs- und Demagnetisierungsvorgänge innerhalb der Kompositpartikel berücksichtigt. Im Rahmen der Arbeit hat sich die Abschätzung einer effektiven Magnetisierung in Verbindung mit einem resultierenden Demagnetisierungsfaktor als zweckmäßig erwiesen, die Zusammenhänge in der richtigen Größenordnung wiederzugeben. Die entwickelte Analysenzentrifuge ist geeignet, das magnetische Verhalten von Partikelsystemen zu charakterisieren. In Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften beeinflusst das überlagerte Magnetfeld unterschiedlich stark die Partikelbewegung im Zentrifugalfeld. Der Vergleich berechneter und experimenteller Ergebnisse bestätigt das Modell der effektiven Magnetisierung und des Demagnetisierungsfaktors für Kompositpartikel.

Die umgesetzten Anwendungsbeispiele aus der Eisenoxidaufbereitung, der selektiven Filtration und der Bioproduktaufarbeitung demonstrieren die Vielfältigkeit der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration. Die Filtration von ferromagnetischem Eisenoxid lässt sich sowohl in diskontinuierlichen als auch kontinuierlichen Prozessen signifikant verbessern. Daneben zeigt die Untersuchung der selektiven Filtration in der Drucknutsche den großen Einfluss der Produkteigenschaften und des Filtermediums auf die Selektivität der Trennung. Bei den Versuchen zur Bioproduktaufarbeitung werden die Einzelschritte des gesamten Aufreinigungszyklus – spezifische Adsorption, selektive Trennung, Waschung, Elution und Rückgewinnung der Magnetbeads – am Beispiel der selektiven Separation von Lysozym aus Hühnereiweiß erfolgreich umgesetzt. Mit besonderem Augenmerk auf der Elution werden unterschiedliche Prozessstrategien untersucht und bewertet. Die Durchströmung des Filterkuchens, analog zu einer klassischen Verdrängungswäsche, führt zu den höchsten Elutionsraten des Lysozyms.

Weiterführende Arbeiten sollten vor allem die Magnetisierung und die magnetischen Wechselwirkungen von Kompositpartikeln näher untersuchen. Für eine exakte Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Kompositpartikeln müssen zusätzlich Form und Größe sowohl von Primärkernen als auch von Agglomeraten sowie deren Verteilung im Komposit berücksichtigt werden. Bei der Weiterführung der DEM-Simulation sollten hydrodynamische Effekte stärker berücksichtigt werden, um deren Einfluss exakter wiederzugeben, und eine bessere Übereinstimmung zwischen Simulation und Experimenten zu erzielen.

Die Übertragung der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration auf Produktionsmaßstäbe erfordert die Entwicklung geeigneter Magnetsysteme bzw. -konfigurationen, um das Magnetfeld auch in große Prozessräume einzubringen. Für den erfolgreichen Einsatz der Magnetseparation in der selektiven Bioseparation sollte außerdem die Entwicklung der Magnetbeads intensiviert werden.

Summary

The present work follows the studies of Fuchs, who already dealt with the magnetic field enhanced cake filtration and introduced the principle of the combination of magnetic fields and classical separation technology (Fuchs 2005). The presence of the magnetic field influences the particulate phase. This effect can be applied in magnetic pigments processing to increase the throughput and reduce the residual moisture.

The scope of this work is to broaden the understanding of the mechanisms of the magnetic field enhanced cake filtration, to develop process equipment, and to find new areas of application. Special attention is drawn to the distinction between external and interparticle magnetic forces and their influence on structuring the filter cake. Compared to the studies of Fuchs the material systems are extended to magnetic composite particles. Using them as functionalized carrier particles a new application opportunity emerges in the processing of biotechnological products in the so-called downstream processing. Following up an adsorption of a target component, the separation of these magnetic beads is done by a magnetic separation step (Franzreb 2003). In the present work this concept is transferred to the magnetic field enhanced cake filtration.

So far, no appropriate technical equipment exists for the study and implementation of the magnetic field enhanced cake filtration. The development of suitable separation apparatus and procedures are the precondition for the application of this new process concept. Therefore, the superposition of the magnetic field and implementation of the principle are demonstrated by means of the magnetic nutsche filter, the magnetic press filter, and the magnetic drum filter. In addition a magnetic analyzing centrifuge is developed to determine magnetic properties of particles.

The influence of the magnetic field is evaluated experimentally directly by the observation of particles forming structures in the magnetic field, and also indirectly by the change of filtration kinetics and solid throughputs. It can be drawn a clear distinction between the external magnetic forces and the magnetic particle interactions in any of the used apparatus. While the external forces reduce the kinetic of the cake build-up or even prevent it, the interparticle magnetic dipole forces promote the formation of chain-like agglomerates and their orientation in the filter cake, resulting in a lower flow resistance of the filter cake. Especially at low magnetic field strengths the structural change dominates. Reaching a maximum structure limitates the improvement achieved this way. A new approach for the porosity of the filter cake to describe the structural change is developed. It assumes a regular column-like structure with increasing field strength. In combination with the t/V - V -equation modified by Fuchs, that takes into account the effect of the external magnetic force on the cake formation, it is possible to describe the influence of the two mechanisms of field superposition independently of each other. Further quantification of the structural effects is given by a structural parameter, which relates the hydrodynamic flow conditions to the magnetic forces. In that way, different areas of structure forming can be identified.

The change in cake structure is also evident from a simulation of the magnetic field enhanced cake filtration on the basis of the discrete element method (DEM). Up to now, no commercial simulation software is available, which implements forces that vary over the particle surface (such as the magnetic dipole interactions). Therefore, an own program code is developed. The calculated results show the dependence of the strength of the superposed magnetic field is apparent. Without magnetic field the particles build up at a regular filter cake, while with the filter cake has a higher porosity superposed magnetic field. In addition, chain-like agglomerates – orientated in the direction of the external magnetic field – lead to a lower tortuosity or higher straightforwardness of the flow channels, respectively.

For the interparticle magnetic dipole interactions no suitable approach exists, which takes into account the magnetization and demagnetization mechanisms inside the composite particles. Thus, to identify the order of magnitude of the dipole interactions an approximation based on an effective magnetization linked with the demagnetization factor is developed. It has been shown that the developed analytical centrifuge is suitable to characterize the magnetic behavior of particulate systems. Depending on the magnetic particle properties the superposed magnetic field influences their movement in the centrifugal field. The comparison of calculated and experimental results confirms the model of the effective magnetization and demagnetization factor for composite particles.

The magnetic field enhanced cake filtration can be employed in a wide range of applications. This is demonstrated by examples from the iron oxide treatment, the selective filtration and the bio product recovery. By superposing a magnetic field the mass throughput of ferromagnetic iron oxide is increased significantly, both in discontinuous and continuous filtration processes. In addition, the study of selective filtration mechanisms shows the dependencies of the selectivity of the separation step from the particle properties and the the pore size of the filter media.

The experiments dealing with the bio product recovery verify the applicability of the magnetic field enhanced cake filtration in the downstream processing. The individual steps of the entire purification cycle - specific adsorption, selective separation, washing, elution and recovery of the magnetic beads – are realized by the successful selective separation of lysozyme from hen egg white. With a focus on the elution, different process strategies are investigated and evaluated. The permeation of the filter cake like in classical displacement washing gives the best elution and recovery rates of lysozyme.

Further investigations should focus on the mechanisms of magnetization of the composite particles and their magnetic dipole interactions. To improve the approximation of the effective magnetization form and size if the magnetic seeds and also their distribution over the polymer matrix have to be considered. The inclusion of a more sophisticated model for hydrodynamic effects in the DEM could help to increase the agreement between simulation and experiments.

For a transfer of the magnetic field enhanced cake filtration to production scale adequate magnetic systems and configurations have to be found, to apply the magnetic field in large processing rooms. Finally, for a successful implementation of the magnetic separation in selective bio separation more effort has to be spend in the development of suitable magnetic beads.

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Ausgangssituation	1
1.2	Ziel der Arbeit und Abgrenzung des Themengebiets	2
2	Theoretische Grundlagen und Stand der Technik	4
2.1	Magnetismus	4
2.1.1	Grundgrößen	4
2.1.2	Magnetische Materialeigenschaften	6
	Arten von Magnetismus	6
	Einfluss der Partikelgeometrie	10
	Kompositpartikel	12
2.1.3	Magnetfelder	13
2.2	Interpartikuläre Wechselwirkungen in wässrigen Systemen	17
2.2.1	Einzelpotentiale	17
	Magnetisches Potential	17
	Van der Waals-Potential	18
	Elektrostatisches Potential – Zetapotential	19
	Born'sches Potential	21
	Hydratationspotential	21
	Hydrophobes Wechselwirkungspotential	22
2.2.2	Agglomeratstruktur und -dichte magnetisierter Partikel	22
2.2.3	Gesamtpotentialverlauf nach der erweiterten DLVO-Theorie	23
2.2.4	Adsorptionsisotherme nach Langmuir	24
2.3	Klassische Fest-Flüssig-Trennung	26
2.3.1	Sedimentation	26
2.3.2	Kuchenbildende Filtration	28
2.4	Magnetseparation	37
2.4.1	Grundprinzipien der Magnetfeldimplementierung	37
2.4.2	Magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration	38
	Magnetfeldeinflüsse auf den Filtrationsprozess	38
	Modifizierter Ansatz nach Yukawa	40
	Strukturparameter zur Beschreibung des Magnetfeldeinflusses	41
2.4.3	Anwendung der Magnetseparation in der Fest-Flüssig-Trennung	42
2.5	Biotechnologische Prozesse	43
2.5.1	Gesamtprozess	43
2.5.2	Magnetische Verfahren in biotechnologischen Prozessen	46
2.5.3	Kenngrößen zur Produktaufarbeitung	50

3	DEM-Simulation der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration	51
3.1	Grundprinzip	51
3.2	Kräfte auf Partikel	52
3.2.1	Externe und interpartikuläre Kräfte (primäre Kräfte)	52
3.2.2	Kontaktkräfte (sekundäre Kräfte)	53
3.3	DEM-Modell der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration	56
3.4	Algorithmus	58
3.4.1	Diskretisierung und Integrationsmethode	58
3.4.2	Randbedingungen, Stoffdaten und Systemparameter	59
3.4.3	Programmstruktur	59
4	Materialien und Methoden	61
4.1	Versuchsprodukte	61
4.1.1	Magnetische Materialien	61
4.1.2	Nicht magnetische Materialien	64
4.1.3	Flüssigkeiten/ Pufferlösungen	66
4.1.4	Chemikalien zur Schnittbildanalyse von Filterkuchen	67
4.2	Versuchsapparaturen und Durchführung	68
4.2.1	Magnetsysteme	68
4.2.2	Filtermedien	71
4.2.3	Magnet-Analysenzentrifuge	72
4.2.4	Magnet-Nutschfilter	74
4.2.5	Magnet-Pressfilter	77
4.2.6	Magnet-Handfilterplatte und Magnet-Trommelfilter	79
4.2.7	Schnittbildanalyse von Filterkuchen	81
4.2.8	Selektive Separation	82
5	Magnetische Eigenschaften von Kompositpartikeln	88
5.1	Abschätzung des magnetischen Potentials von Kompositpartikeln	88
5.1.1	Intensität und Reichweite	88
5.1.2	Demagnetisierungseffekte	90
5.1.3	Magnetische Wechselwirkungen zwischen Kompositpartikeln	91
5.2	Untersuchungen mit der Magnet-Analysenzentrifuge	92
6	Magnetfeldeinflüsse auf den Filtrationsprozess: Experimentelle Untersuchung	95
6.1	Visualisierung der Strukturbildung	95
6.1.1	Partikelketten im Magnetfeld	95
6.1.2	Schnittbildanalyse von Filterkuchen	95

6.2	Magnet-Drucknutsche	98
6.2.1	Kuchenbildung	98
6.2.2	Durchströmungsverhalten	104
6.3	Magnet-Pressfilter	105
6.4	Magnet-Handfilterplatte und Magnet-Trommelfilter	112
7	Magnetfeldeinflüsse auf den Filtrationsprozess: Theoretische Untersuchung	118
7.1	Erweiterung des modifizierten Ansatzes nach Yukawa	118
7.2	DEM-Simulation	122
7.2.1	Simulationsparameter und resultierende Kräfte	122
7.2.2	DEM-Simulation der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration	125
7.2.3	Vergleich mit experimentellen Ergebnissen	132
8	Magnetfeldüberlagerte selektive Bioseparation	135
8.1	Selektive Separation	135
8.1.1	Filtermedienwahl	135
8.1.2	Magnetfeldeinfluss	139
8.1.3	Mehrstufige Separation	141
8.1.4	Kontinuierliche Separation	142
8.2	Verfahrensnachweis der magnetfeldüberlagerten selektiven Bioseparation	144
8.2.1	Abtrennung von Lysozym	144
8.2.2	Verdrängungswäsche zur Elution von Lysozym	146
8.2.3	Selektive Separation von Lysozym aus Hühnereiweiß	147
9	Schlussfolgerung und weiterführende Überlegungen	152
10	Literaturverzeichnis	157
11	Symbolverzeichnis	165
12	Anhang	172
	Lebenslauf	176

1 Einleitung

1.1 Ausgangssituation

Die vorliegende Arbeit knüpft an die Untersuchungen von Fuchs an (Fuchs 2005), der sich bereits mit der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration beschäftigte und das Prinzip der Kombination von Magnetfeldern und klassischer Trenntechnik darstellt. Hierbei beschränken sich die experimentellen Arbeiten auf unterschiedliche Eisenoxide. Analog zur Elektrofiltration, welche ebenfalls intensiv am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe untersucht wurde (Weber 2002), werden das Magnetfeld bzw. die magnetischen Kräfte genutzt, um Filtrationsvorgänge zu beschleunigen. Unerwünschte Sekundäreffekte, wie beispielsweise Elektrolysegasbildung und Erwärmung der Suspension, bleiben bei der Anwendung des magnetischen Feldes aus. Die Anwendbarkeit beschränkt sich auf magnetisierbare Stoffsysteme. Diese Einschränkung kann jedoch für die selektive Separation von Produktgemischen genutzt werden.

Die magnetfeldüberlagerte Abtrennung partikulärer Systeme erfolgt bisher hauptsächlich mittels Hochgradientenmagnetseparation (HGMS). Allerdings konnte sie sich noch nicht als Standardtechnologie durchsetzen. Bei der HGMS erzeugt eine Drahtmatrix im Magnetfeld lokal hohe Feldgradienten, die zur Abscheidung an der Matrix genutzt werden. Zwar lassen sich feine Partikel abscheiden, die Kapazität der Matrix ist allerdings relativ gering, so dass sie häufig abgereinigt werden muss. Dabei gestaltet sich mitunter das Ablösen der Partikel von der Matrix problematisch. Hier bietet sich die magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration als alternatives Verfahren an, bei der keine Matrix verwendet wird. Sie zählt deshalb auch zur offenen Gradientenmagnetseparation. Kapazitätslimitierungen der Matrix und Abreinigungsprobleme entfallen. Allerdings müssen im Vergleich zur HGMS höhere Feldstärken aufgesteuert werden. Bei der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration werden zusätzlich die interpartikulären Magnetkräfte genutzt, die teilweise den Wegfall der hohen Gradienten kompensieren. In Kombination mit hohen Feldstärken kann die magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration auch als einfache Magnetseparation mit anschließender Filtration betrachtet werden.

Je nachdem ob die Feststoff- oder die Flüssigkeitsabtrennung im Vordergrund steht, unterscheidet Schubert zwischen Klär- und Trennfiltration (Schubert et al. 1990). Ziel der Klärfiltration ist dabei die Reinigung der flüssigen Phase, während bei der Trennfiltration die möglichst vollständige Abtrennung der Flüssigkeit und damit eine geringe Restfeuchte des Feststoffs im Vordergrund steht. Die Reinheit des Filtrats ist dabei im Allgemeinen zweitrangig. In diesem Bereich bietet die Magnetseparation die Möglichkeit, durch einen freien, anpassbaren Parameter das Verhalten magnetisierbarer Partikel selektiv zu steuern (Böhm und Voß 1999).

Hohe Filtrationswiderstände von Produktsystemen im unteren Mikro- und Nanometerbereich führen zu sehr langen Kuchenbildungs- und Entfeuchtungszeiten und machen herkömmliche Verfahren oft unwirtschaftlich. Im Bereich der Trennfiltration von magnetischen Pigmenten oder der Aufarbeitung von Tailingponds bietet die magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration durch den Einfluss des magnetischen Felds Chancen zur Durchsatzerhöhung und Restfeuchteerniedrigung (Fuchs 2005).

Ein Anwendungsgebiet in der selektiven Separation zeichnet sich in der Aufarbeitung biotechnologischer Produkte – dem so genannten Downstream Processing – ab. Die Biotechnologie wird als die Technologie der Zukunft gehandelt. Ohne den absoluten Zahlen zu viel Bedeutung beizumessen, zeigen Studien ein großes Potential für diesen Sektor. Der Anteil an biotechnologisch gewonnenen pharmazeutischen Produkten soll bis 2018 auf bis zu 50% anwachsen (1998: 10%) (Storhas 2003). Eiden beziffert die Steigerung des Umsatzes biotechnologischer Produkte in industriellen Prozessen von momentan 5% auf 10 bis 20% in den nächsten Jahren (Eiden 2009). Diese Abschätzung deckt sich mit den Erwartungen der OECD, die den Anteil biotechnologischer Produkte am Bruttoinlandsprodukt sich bis 2030 verdreifachen sieht (Aceves 2009). Flaschel konkretisiert die Chancen und Anforderungen im Bereich der weißen Biotechnologie (Flaschel und Sell 2005). Aus seiner Sicht ist verfahrenstechnisch vor allem die weiße Biotechnologie von Bedeutung. Hohe Erwartungen legt er vor allem in den industriellen bzw. primären Produktionssektor. Aufgrund der meist einfachen biologischen Systeme und vielfältigen Anwendungen kommt der weißen Biotechnologie hier eine Vorreiterrolle zu. So sollen in naher Zukunft 30 bis 60% aller Verfahren wenigstens einen biotechnologischen Schritt enthalten.

Gerade in diesem Bereich der hohen Durchsätze bei vergleichsweise geringer Wertschöpfung sind kostengünstige Verfahren der Schlüssel zur erfolgreichen Umsetzung. Als dringlich wird vor allem die Optimierung der Produktaufarbeitung gesehen, da sie einen großen Anteil der Investitions- und Prozesskosten ausmacht und mit über die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens entscheidet. Hier bietet sich die Magnetseparation als alternative Technologie an (Franzreb 2003). Auf Grund ihres geringen Einflusses auf biologische Materialien und Prozesse eignen sich magnetische Felder gut für den Einsatz in der Bioproduktaufarbeitung. Funktionalisierte Magnetpartikel finden bereits als Standardwerkzeug für biotechnische und biomedizinische Anwendungen im Labor Verwendung (Häfeli et al. 1997; Safarik und Safarikova 2002). Industrielle Pilotprozesse sind bisher noch nicht etabliert, unter anderem da die geeignete Verfahrenstechnik fehlt.

1.2 Ziel der Arbeit und Abgrenzung des Themengebiets

Ziel der Arbeit ist, aufbauend auf den Ergebnissen von Fuchs (Fuchs 2005), das Verständnis der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration zu vertiefen. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Unterscheidung zwischen externen und interpartikulären Magnetkräften und deren Einfluss auf eine Strukturierung des Filterkuchens. Zudem erfolgt die Erweiterung der magnetischen Stoffsysteme auf Kompositpartikel, wie sie als funktionalisierte Trägerpartikel in der Bioproduktaufarbeitung Verwendung finden. Die Interdisziplinarität der Thematik macht es notwendig, das Themenfeld einzugrenzen. Die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit lassen sich unter den folgenden Arbeitshypothesen zusammenfassen:

- i) *Es lässt sich zwischen dem Einfluss der externen und interpartikulären Magnetkräfte auf Kuchenbildung und Durchströmung differenzieren.*

Im Rahmen dieser grundlegenden Untersuchungen wird die Auswirkung der Feldüberlagerung auf Kuchenbildung und Durchströmung sowohl experimentell als auch theoretisch betrachtet. Experimentell wird der Einfluss des Magnetfelds auf die Struktur des gebilde-

ten Haufwerks direkt durch die Betrachtung von sich im Magnetfeld ausbildenden Strukturen und indirekt durch veränderte Filtrationskinetiken und Feststoffdurchsätze untersucht. Eine Simulation der Vorgänge auf Basis der Diskreten Elemente Methode (DEM) legt den Schwerpunkt auf die Darstellung der veränderten Kuchenstruktur. Die Implementierung der hydrodynamischen Kräfte in der Suspension beschränkt sich auf einfache Modelle. Durch Einblicke in den Filterkuchen ergänzt die Simulation die experimentellen Ergebnisse.

ii) Die Magnetfeldüberlagerung lässt sich auf verschiedenen Anlagentypen realisieren.

Die Realisierung geeigneter Trennapparate und Verfahrenskonzepte ist die Voraussetzung für die Anwendung der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration. Mit der Magnet-Drucknutsche, dem Magnet-Pressfilter und dem Magnet-Trommelfilter werden unterschiedliche Möglichkeiten zur Feldüberlagerung und Umsetzung des Prinzips demonstriert. Je nach Apparategeometrie und Ausrichtung des Magnetfelds besitzen die Magnetfeldeffekte unterschiedlich starkes Gewicht, so dass die Mechanismen, die zu einer Abscheidung führen, variieren. Zusätzlich erfolgt die Entwicklung einer Analysenzentrifuge zur Bestimmung magnetischer Partikeleigenschaften oder zur Prozessauslegung. Wie bei allen Magnetseparatoren ist durch entsprechende Werkstoffauswahl zu gewährleisten, dass die Partikel und Flocken nicht an magnetischen oder magnetisierten Anlagenteilen, Ventilen, o.Ä. anhaften.

iii) Die magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration lässt sich in unterschiedlichen Anwendungsbereichen implementieren.

Die vorgestellten Prozesse sind als Beispiele zu verstehen, die die Breite der Anwendungspalette zeigen. Die Umsetzung erfolgt in der Pigmentverarbeitung und der selektiven Bioseparation. Gerade im Bereich der selektiven Bioseparation spielen Synthese und Funktionalisierung magnetischer Trägerpartikel eine wichtige Rolle, der im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgegangen wird.

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Magnetismus

Dieses Kapitel fasst die Grundgrößen des Magnetismus, magnetische Materialeigenschaften und die Grundzüge der Magnetfelderzeugung zusammen. Inhaltlich orientiert es sich an den Werken von Raith, Franzreb und Michalowsky (Franzreb 2003; Michalowsky 1993; Raith 2006). Solange die Richtungsabhängigkeit der Magnetfeldgrößen keine direkte Bedeutung besitzt, wird der Übersicht wegen auf eine durchgehend vektorielle Schreibweise verzichtet. Bei Zahlenangaben handelt es sich stets um die jeweiligen Beträge.

2.1.1 Grundgrößen

Um einen geraden, unendlich langen, stromdurchflossenen Leiter (Stromstärke I) ergibt sich in Abhängigkeit des Abstands a die magnetische Feldstärke H nach dem Ampère'schen Gesetz (Gl.2.1). Die Richtung des Magnetfelds ergibt sich nach der Rechtsschraubenregel (Abb.2.1-links).

$$H = \frac{I}{2\pi \cdot a} \quad (2.1)$$

Für technische Anwendungen ist vor allem das durch eine Zylinderspule erzeugte Magnetfeld von Interesse. Innerhalb der Spule ist die magnetische Feldstärke abhängig von der Stromstärke, der Windungszahl N und der Spulenlänge L (Gl.2.2). Das Magnetfeld hat einen annähernd homogenen Verlauf. Nach außen zeigt es den typischen Verlauf eines magnetischen Dipols (Abb.2.1-rechts) (vgl. Kap.2.1.3).

$$H = \frac{I \cdot N}{L} \quad (2.2)$$

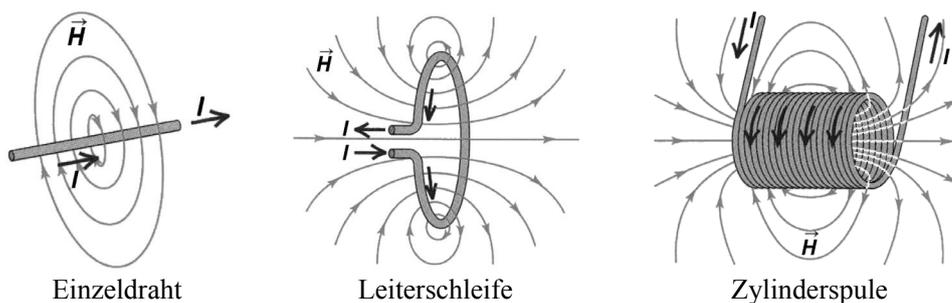


Abb.2.1: Magnetfelder in der Umgebung stromdurchflossener Leiter; nach (Young et al. 2008)

Wird dem stromdurchflossenen Leiter ein äußeres Magnetfeld orthogonal überlagert, so lässt sich ausgehend von der Lorentzkraft F_L die resultierende Kraft nach Gl.2.3 aus dem Vektorprodukt von Leiterlänge L und magnetischer Flussdichte B berechnen. Die vektoriellen Größen bilden ein Rechtsdreiein. Wirkt auf einen Leiter der Länge $L=1\text{m}$, der mit der Stromstärke $I=1\text{A}$ durchflossen wird, die Kraft $F=1\text{N}$, so besitzt das auf ihn wirkende Magnetfeld die magnetische Flussdichte $B=1\text{T}$.

$$\vec{F} = \vec{I} \cdot L \times \vec{B} \quad (2.3)$$

Die magnetische Flussdichte oder magnetische Induktion B wird durch die magnetische Feldstärke hervorgerufen, der Zusammenhang ist durch die Permeabilität μ gegeben (Gl.2.4):

$$B = \mu \cdot H \quad (2.4)$$

Die Permeabilität μ setzt sich aus der magnetischen Feldkonstante μ_0 und der stoffspezifischen relativen Permeabilität μ_r zusammen (Gl.2.5):

$$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r \quad (2.5)$$

Im Vakuum nimmt μ_r den Wert 1 an, Gleiches gilt näherungsweise für Luft. In diesem Fall wird die Stärke eines Magnetfelds oftmals durch die Induktion B beschrieben, da sie sich lediglich durch die magnetische Feldkonstante unterscheiden. Beim Einbringen eines Materials in ein Magnetfeld ist die relative Permeabilität ein Maß für dessen Polarisation und somit für dessen Einfluss auf das äußere Magnetfeld. Diamagnetische Stoffe verursachen eine lokale Schwächung, während para- und ferromagnetische Stoffe das externe Feld lokal verstärken (vgl. Kap.2.1.2). Bei anisotropen Materialien ist der Tensorcharakter dieser Größen zu berücksichtigen.

Die magnetische Polarisation J beschreibt die Änderung der magnetischen Flussdichte innerhalb der Materie B_i beim Einbringen in ein magnetisches Feld (Gl.2.6):

$$J = B_i - B_0 = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot H - \mu_0 \cdot H = \chi \cdot \mu_0 \cdot H \quad (2.6)$$

$$\text{mit } \chi = \mu_r - 1 \quad (2.7)$$

Der Proportionalitätsfaktor χ wird als magnetische Suszeptibilität bezeichnet. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen relativer Permeabilität und Suszeptibilität (Gl.2.7) lässt sich das Verhalten eines Stoffes in einem externen Magnetfeld durch beide Größen beschreiben:

- Diamagnetika: $\chi < 0$ bzw. $\mu_r < 1$
- Paramagnetika: $\chi > 0$ bzw. $\mu_r > 1$
- Ferromagnetika: $\chi \gg 0$ bzw. $\mu_r \gg 1$

Bei gemäßigten Magnetfeldstärken nehmen χ und μ_r für Dia- und Paramagnetika konstante Werte an, während sich für Ferromagnetika eine Abhängigkeit von Feldstärke, Partikelform und -größe zeigt. In dimensionsloser Form wird die Suszeptibilität als Volumensuszeptibilität bezeichnet; bezogen auf die Feststoffdichte ergibt sich die Massensuszeptibilität (χ/ρ_s).

Anstelle der magnetischen Polarisation J wird zur Beschreibung der magnetischen Stoffeigenschaften oftmals die Magnetisierung des Materials herangezogen (Gl.2.8):

$$B_i = \mu_0(H + M) \quad (2.8)$$

$$\text{mit } M = \frac{J}{\mu_0} \quad (2.9)$$

Die Magnetisierung M ist der magnetischen Feldstärke H proportional. Aus Gl.2.6 und Gl.2.9 ergibt sich folgender Zusammenhang (Gl.2.10):

$$M = \chi \cdot H \quad (2.10)$$

Bei Verwendung der Massensuszeptibilität ist die veränderte Einheit der Magnetisierung zu berücksichtigen.

2.1.2 Magnetische Materialeigenschaften

Arten von Magnetismus

Die magnetischen Eigenschaften von Festkörpern haben ihren Ursprung im magnetischen Moment der Elektronen und der Wechselwirkung dieser Einzelmomente. Ein um einen Atomkern kreisendes Elektron besitzt aufgrund von Bahn- und Eigendrehimpuls ein magnetisches Moment. In einem Festkörper werden die einzelnen Bahn- und Spinimpulse aller Elektronen zu einem Gesamtimpuls bzw. einem magnetischen Gesamtmoment zusammengefasst. Die Besetzungszustände der Elektronenschalen sind somit verantwortlich für die magnetischen Eigenschaften. Das magnetische Moment des Atomkerns und dessen Wechselwirkung mit den Elektronenhüllen spielt in diesem Zusammenhang keine nennenswerte Rolle.

Ein äußeres Magnetfeld H beeinflusst die magnetischen Bahnmomente. So kommt es zu einer Präzessionsbewegung um die Richtung dieses Feldes. Je nach Besetzungszustand der Elektronenhüllen und je nach Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen resultieren hieraus verschiedene magnetische Zustände (Abb.2.2).

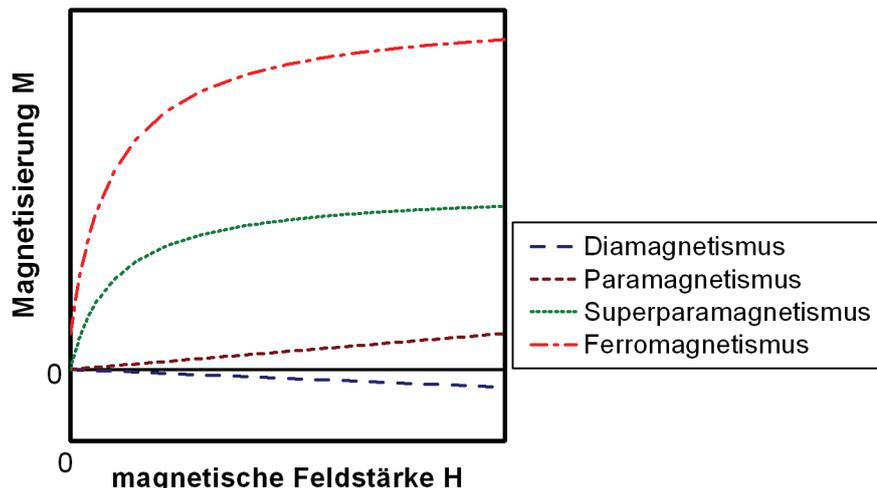


Abb.2.2: Vergleich der Magnetisierungskurven verschiedener Magnetismusarten

Diamagnetismus. Für die magnetische Suszeptibilität diamagnetischer Stoffe gilt $\chi < 0$ bzw. dementsprechend für die relative Permeabilität $\mu_r < 1$. Der Diamagnetismus ist temperaturunabhängig und tritt in allen Materialien auf. Durch vollbesetzte Elektronenschalen und somit abgeschlossene Elektronenkonfiguration kompensieren sich die magnetischen Einzelmomente der Elektronen gegenseitig, so dass nach außen kein magnetisches Gesamtmoment wirkt.

Durch das Einwirken eines äußeren Magnetfelds werden Kreisströme induziert, die ein zum äußeren Feld entgegengesetztes Magnetfeld erzeugen (Lenz'sche Regel), weshalb die Suszeptibilitäten negative Werte annehmen. Im Inneren des Materials kommt es somit zu einer lokalen Schwächung des resultierenden Magnetfelds, wodurch der Stoff eine Kraft in Richtung des schwächeren externen Feldes erfährt. Im Vergleich zu para- und ferromagnetischen Effekten sind die diamagnetischen bedeutend schwächer und werden häufig überlagert.

Zu den diamagnetischen Materialien zählen beispielsweise Wasser, Stickstoff, Edelmetalle und Kristalle. Organische Substanzen sind ebenfalls diamagnetisch.

Paramagnetismus. Paramagnetische Stoffe besitzen eine Suszeptibilität $0 < \chi < 10^{-4}$. Die relative Permeabilität nimmt Werte größer 1 an. Aufgrund der teilgefüllten Elektronenschalen der paramagnetischen Stoffe gleichen sich die magnetischen Einzelmomente der Elektronen nicht aus, woraus ein permanentes magnetisches Gesamtmoment resultiert. Aufgrund der thermischen Bewegung ist dieses über alle Raumrichtungen verteilt, so dass das Material nach außen wiederum kein resultierendes Moment besitzt.

In einem äußeren Magnetfeld richten sich die magnetischen Momente parallel zum Feld aus und verstärken dieses. Das Material erfährt eine Kraft in Richtung des stärksten Feldes. Die Ausrichtung erfolgt nicht uneingeschränkt, da die Momente miteinander gekoppelt sind und nach der Quantenmechanik nur bestimmte diskrete Energieniveaus einnehmen. Zustände mit geringer Energie, die eine parallele Ausrichtung hervorrufen, sind stärker besetzt als die antiparallelen hohen Energieniveaus. Nach dem Curie'schen Gesetz ist die Suszeptibilität umgekehrt proportional zur Temperatur. Nimmt diese zu, gleichen sich die Besetzungszustände an, bis sich die magnetischen Momente mit Erreichen der Curie-Temperatur aufheben. Andersherum erreichen bei niedriger Temperatur und hoher Feldstärke auch paramagnetische Materialien einen Sättigungszustand, der sich mit der Langevin-Funktion beschreiben lässt.

Beispiele für paramagnetische Stoffe sind die Alkali-, Erdalkali-, Übergangs- (jedoch nicht OZ 25-28) und Seltenerdmetalle sowie Sauerstoff.

Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus. Während sich beim Paramagnetismus die magnetischen Momente der Atome nicht gegenseitig beeinflussen, d.h. sich die Wechselwirkungen ausschließlich auf die Bahn- und Spindrehimpulskopplungen eines Atoms beschränken, kommt es beim Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus zu Wechselwirkungen dieser Momente über die Atomgrenzen hinaus. Die Elektronenspins und somit die magnetischen Momente werden über größere Bereiche innerhalb eines Materials ausgerichtet, wobei aufgrund der anisotropen Gitterstruktur bestimmte Spinrichtungen bevorzugt werden. Dieses Festkörperphänomen wird als kooperatives oder kollektives magnetisches Phänomen bezeichnet. Beim Ferromagnetismus (Abb.2.3-links) richten sich die Elektronenspins innerhalb einer Domäne (Weiss'scher Bezirk) parallel aus. Sind bei gleichgroßen magnetischen Momenten die Elektronenspins in zwei verschiedenen Teilgittern antiparallel angeordnet, liegt Antiferromagnetismus (Abb.2.3-Mitte) vor, bei ungleichen magnetischen Momenten Ferrimagnetismus (Abb.2.3-rechts). Weiss'sche Bezirke sind kleine magnetisierte Domänen, innerhalb welcher die magnetischen Momente parallel zueinander angeordnet sind. Ihre Größe liegt im Bereich von $10\mu\text{m}$ bis 1mm (Stöcker 2007). Getrennt werden die einzelnen Domänen durch Blochwände, deren Wanddicke zwischen 5 und 50nm liegt. In den Blochwänden ändert sich die Richtung der Magnetisierung fließend.

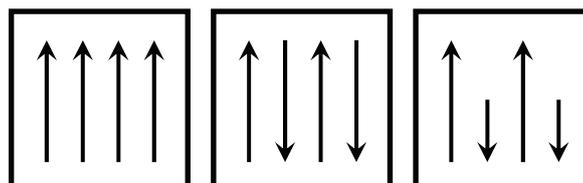


Abb.2.3: Schematische Anordnung der magnetischen Momente unterhalb der Curie-Temperatur: Ferromagnetismus (links), Antiferromagnetismus (Mitte), Ferrimagnetismus (rechts)

Ferromagnetische Stoffe besitzen Suszeptibilitäten deutlich größer als 1 bis hin zu $\chi=10^5$. Die Suszeptibilität besitzt ihre Maximum beim absoluten Nullpunkt $T=0\text{K}$ und nimmt dann mit steigender Temperatur ab, da es unter steigender Energieaufnahme zu einer zunehmenden antiparallelen Ausrichtung der Momente innerhalb einer Domäne kommt. Beim Überschreiten der Curie-Temperatur erlischt das kooperative magnetische Phänomen, der Stoff verhält sich paramagnetisch.

Ohne vorheriges Einbringen in ein Magnetfeld erscheinen Ferromagnetika unmagnetisiert. Begründet ist dies durch die im Raum statistisch verteilten Richtungen der magnetischen Momente der einzelnen Weiss'schen Bezirke. Erst im Magnetfeld erfolgt eine parallele Ausrichtung der Momente und eine Magnetisierung des Stoffes. Ist die Magnetisierung zumindest teilweise auch noch nach der Entfernung aus dem Magnetfeld vorhanden, so liegt eine remanente Magnetisierung vor. Remanentes Verhalten ohne vorherige Anregung im Magnetfeld wird als spontane Magnetisierung bezeichnet.

Ferromagnetismus tritt nur bei den Übergangsmetallen Fe, Ni, Co, bei einigen Lanthanoiden und deren Legierungen auf.

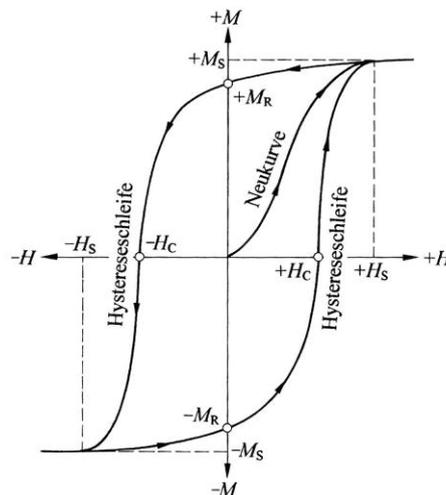


Abb.2.4: Hysteresekurve eines Ferromagnetikums (Holleman und Wiberg 2007)

Das Verhalten eines Ferromagnetikums in einem Magnetfeld lässt sich anhand der Magnetisierungskurve bzw. Hystereseschleife beschreiben (Abb.2.4). Beim Aufsteuern eines Magnetfelds wird der zunächst unmagnetische Stoff ausgehend vom Ursprung magnetisiert (Neukurve). Dabei wachsen die bereits parallel ausgerichteten Weiss'schen Bezirke auf Kosten der anderen an. Zusätzlich findet eine Drehung der Momente in den angrenzenden Domänen statt. Der Betrag der Magnetisierung M nimmt mit magnetischer Feldstärke H bis zur Sättigungsmagnetisierung M_S zu. In diesem Punkt ist die maximale parallele Ausrichtung der magnetischen Momente erreicht. Wird die Erregerfeldstärke wieder verringert, läuft die Magnetisierung entlang der Hystereseschleife zurück. Bei $H=0$ verbleibt eine Magnetisierung, die als Remanenzmagnetisierung M_R bezeichnet wird. Um das Ferromagnetikum wieder zu entmagnetisieren, muss ein Erregerfeld entgegengesetzter Richtung aufgesteuert werden. Bei der so genannten Koerzitivfeldstärke H_C ist die Substanz unmagnetisiert. Erhöht man die Feldstärke weiter, wird die negative Sättigungsmagnetisierung erreicht. Erneut sind alle Momente parallel ausgerichtet, jedoch in entgegengesetzter Richtung.

Die von der Hysteresekurve eingeschlossene Fläche ist ein Maß für die Ummagnetisierungsverluste pro Volumeneinheit bei einer vollständigen Hysterese (Michalowsky 1993). Diese unterscheiden sich deutlich nach hart- und weichmagnetischen Stoffen. Hartmagnetische Stoffe besitzen eine hohe Remanenz und hohe Koerzitivfeldstärke (Abb.2.5). Große Ummagnetisierungsverluste führen zu einem stabilen Zustand in der Remanenzmagnetisierung, weshalb diese Materialien bevorzugt als Permanentmagnetwerkstoff Verwendung finden. Weichmagnetische Stoffe eignen sich aufgrund der geringen Verluste beim Ummagnetisieren für Anwendungen von Wechselmagnetfeldern sowie für Rückschlussrahmen zur Beeinflussung von Magnetfeldverläufen (vgl. 2.1.3).

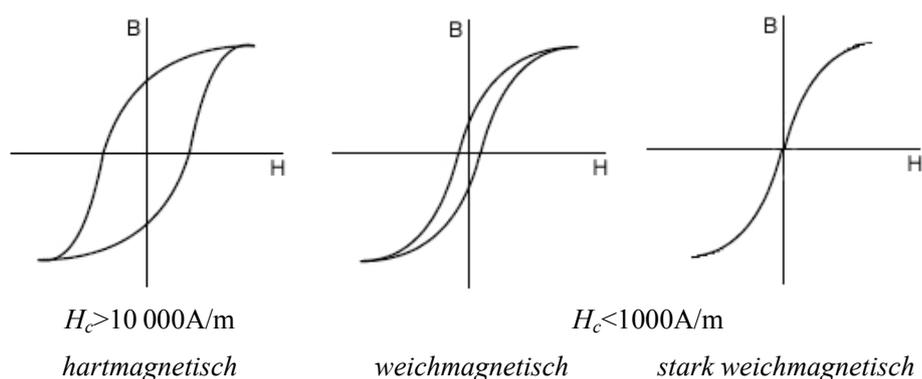


Abb.2.5: Hysteresekurven und Koerzitivfeldstärken hart- und weichmagnetischer Ferromagnetika (Ervens und Wilmesmeier 2005; Michalowsky 1993)

Beim Ferrimagnetismus sind die ferromagnetischen Momente der Untergitter ebenfalls antiparallel angeordnet, die Beträge der Momente sind jedoch unterschiedlich groß, so dass sie sich nicht kompensieren. Es tritt eine spontane Magnetisierung auf. Genau wie Antiferromagnetika nimmt das Material bei der Néel-Temperatur paramagnetisches Verhalten an. Die Erscheinung der Ferrimagnetika nach außen ist mit den Ferromagnetika zu vergleichen, die Sättigungsmagnetisierung fällt allerdings deutlich geringer aus. Oftmals wird zwischen beiden Typen nicht weiter unterschieden.

Als die für diese Arbeit wichtigsten Beispiele ferrimagnetischer Stoffe sind Ferrite wie Magnetit (Fe_3O_4) und γ -Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) aufzuführen. Magnetit besteht aus einem tetraedrischen und einem oktaedrischen Untergitter und besitzt zwei- und dreiwertige Eisenionen ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Die Spinmomente der dreiwertigen Eisenionen im tetraedrischen und oktaedrischen Untergitter kompensieren sich gegenseitig, so dass lediglich die Fe^{2+} -Ionen zum resultierenden magnetischen Moment beitragen.

Die Kristallgitter antiferromagnetischer Materialien bestehen aus zwei Untergittern. Die gleichgroßen magnetischen Spinmomente der Untergitter sind zueinander antiparallel ausgerichtet, wodurch der Stoff nach außen nahezu unmagnetisch erscheint. Die Suszeptibilität nimmt ihr Maximum bei der materialabhängigen Néel-Temperatur ein. Oberhalb dieser Temperatur verhalten sich Antiferromagnetika paramagnetisch und die Abnahme der Suszeptibilität folgt dem Curie-Weiss-Gesetz.

Typische Substanzen mit antiferromagnetischem Verhalten sind Metalloxide wie Hämatit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnO, FeO oder NiO.

Superparamagnetismus. Superparamagnetismus tritt nur bei ferro- und ferrimagnetischen Festkörpern auf, deren Teilchendurchmesser einen kritischen Wert unterschreiten. Wie Paramagnetika besitzen superparamagnetische Teilchen keine Remanenzmagnetisierung. Sie verlieren nach Abschalten eines externen Magnetfelds oder nach ihrem Entfernen aus diesem sofort ihre Magnetisierung. Hierfür muss die thermische Energie, das Produkt aus Boltzmannkonstante k und Temperatur T , ausreichend groß sein, damit sich die Richtungen der magnetischen Momente sofort wieder statistisch verteilen (Gl.2.11).

$$w_A \cdot V_p < k \cdot T \tag{2.11}$$

Die Energiebarriere, die durch die thermische Energie zu überwinden ist, hängt neben dem Teilchen- oder Partikelvolumen V_p auch von der Anisotropieenergiedichte w_A ab. Diese nimmt für Teilchen aus mehreren miteinander wechselwirkenden magnetischen Domänen große Werte an. Die Blochwände zwischen den einzelnen Bereichen tragen zusätzlich zu einer hohen Anisotropie bei. Damit Superparamagnetismus schon bei Raumtemperatur auftritt, muss die Teilchengröße aber deutlich unterhalb der Abmaße einer magnetischen Domäne liegen (Tab.2.1). Zur Beschreibung der Abhängigkeit der Suszeptibilität von Partikelgröße und Temperatur eignet sich wie bei paramagnetischen Stoffen eine Langevin-Funktion. Die Sättigungsmagnetisierung ähnelt der des ferro-/ ferrimagnetischen Materials, nimmt aber wegen ihrer Größenabhängigkeit 20 bis 50% geringere Werte an (Horak et al. 2007).

Tab.2.1: Kritische Durchmesser für superparamagnetisches Materialverhalten

Material	kritische Partikelgröße d_c / nm
Fe	20 ¹⁾
Fe ₃ O ₄	30 ^{2) 3)}
	50 ⁵⁾

¹⁾ (Suslick et al. 1996) ²⁾ (Butler und Banerjee 1975) ³⁾ (Horak et al. 2007) ⁴⁾ (Svoboda 2004)

Einfluss der Partikelgeometrie

Partikelgröße. Bereits vor dem Eintreten superparamagnetischen Verhaltens beeinflusst die Partikelgröße die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes. Die Partikelgrößen, auf die im Folgenden Bezug genommen wird, gelten für Magnetit (Abb.2.6); bei anderen ferro- oder ferrimagnetischen Materialien ist ein analoges Verhalten zu beobachten (Svoboda 2004).

Oberhalb einer Teilchengröße von $d_p=100\mu\text{m}$ nehmen Suszeptibilität, Remanenzmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke größenunabhängige Werte an ($\chi_b, M_{R,b}, H_{c,b}$). Diese entsprechen den tabellierten Materialeigenschaften. Mit abnehmender Partikelgröße nimmt die Anzahl der Domänen bis zum Erreichen der Eindomänenstruktur bei $d_p \approx 1\mu\text{m}$ ab. Damit gehen ein Anstieg von Remanenzmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke und ein Rückgang der Suszeptibilität einher. Begründet liegt dies in einer sich ausbildenden Vorzugsrichtung der magnetischen Domänenmomente, die sie sich durch ihre reduzierte Anzahl nur in geringerem Maße über das gesamte Partikel kompensieren.

Am Übergang zur Eindomänenstruktur treten maximale Remanenz und Koerzitivfeldstärke bei minimaler Suszeptibilität auf, da Ent- und Ummagnetisierungsvorgänge innerhalb einer Domäne zwischen den stark wechselwirkenden Momenten der einzelnen Atome ablaufen. Für

noch kleinere Partikel nehmen die Größe der Domäne und die absolute Anzahl der Wechselwirkungspaare ab. Das Materialverhalten geht in den Superparamagnetismus über.

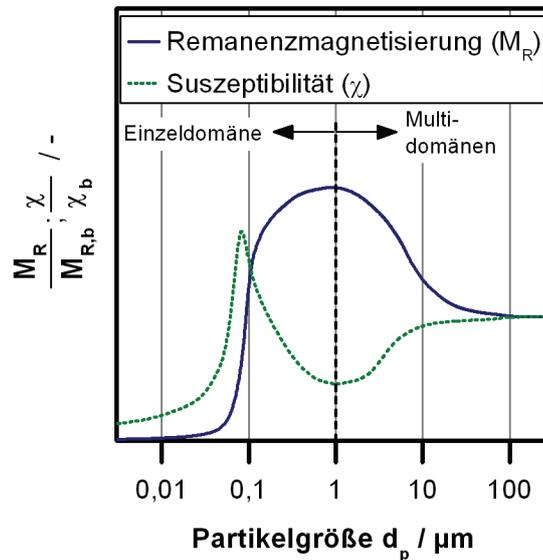


Abb.2.6: Einfluss der Partikelgröße auf Remanenzmagnetisierung und Suszeptibilität, normierte Darstellung

Partikelform. Die Form der Magnetisierungskurve, vor allem der initiale Anstieg bei geringer Feldstärke hängt stark von der Partikelform und der Orientierung im Magnetfeld ab. Üblicherweise beschränken sich experimentelle Bestimmungen auf diese Werte. Formunabhängige Verläufe lassen sich an ringförmigen Proben ermitteln; die Suszeptibilität wird als intrinsische Suszeptibilität bezeichnet. Die Ursache für die Abhängigkeit von der Partikelform liegt im Verlauf der Magnetfeldstärke H_i innerhalb der Materie (vgl. Kap.2.1.3). Ihre Richtung ist der der externen Feldstärke entgegengesetzt, was abhängig von Magnetisierung und Demagnetisierungsfaktor D_M zu einer Abschwächung der Feldstärke führt (Gl.2.12).

$$H_i = H_0 - D_M \cdot M \quad (2.12)$$

Mit Kenntnis des Demagnetisierungsfaktors und der intrinsischen Suszeptibilität ist die Berechnung der formabhängigen Suszeptibilität eines Probenkörpers möglich (Gl.2.13).

$$\chi = \frac{\chi_i}{1 + D_M \cdot \chi_i} \quad (2.13)$$

Eine Grenzwertbetrachtung zeigt für geringe Feldstärken die Näherung $\chi \approx D_M^{-1}$ und für Feldstärken deutlich oberhalb der Sättigungsmagnetisierung $\chi \approx \chi_i$ (Franzreb 2003). Im Fall hoher Feldstärken verliert sich also die Formabhängigkeit der Suszeptibilität.

Tab.2.2: Demagnetisierungsfaktoren bei Magnetisierung entlang der Längsachse (Franzreb 2003)

Längen/ Durchmesser-Verhältnis	Zylinder	Ellipsoid (Prolat)	Ellipsoid (Oblat)
1	0,27	0,3333	0,3333
2	0,14	0,1735	0,2364
5	0,04	0,0558	0,1248
10	0,0172	0,0203	0,0696

Der Demagnetisierungsfaktor D_M hängt hauptsächlich von der Probenform und Magnetisierungsrichtung ab, für den Wertebereich gilt $0 < D_M < 1$. Tab.2.2 zeigt einige Demagnetisierungsfaktoren von Zylindern und Ellipsoiden bei Magnetisierung entlang der Längsachse. Kugeln verhalten sich isotrop, sie besitzen in jeder Raumrichtung $D_M=1/3$. Für komplexere Geometrien sind berechnete Werte nur begrenzt sinnvoll einsetzbar (Svoboda 2004). Weicht die Magnetisierungsrichtung von der Längsachse der Probe, d.h. der Vorzugsrichtung, ab, erhöht sich D_M durch die steigende Formanisotropieenergie.

Kompositpartikel

Bei Mischungen bzw. Kompositpartikeln aus dia- oder paramagnetischem Material oder mit nur einem geringen ferromagnetischen Anteil treten keine Wechselwirkungen zwischen einzelnen Teilchen bzw. den Kernen der Komposite auf. Die mittlere volumetrische Suszeptibilität setzt sich additiv aus den Anteilen $x_{v,j}$ der einzelnen Komponenten zusammen (Gl.2.14):

$$\bar{\chi} = \sum_j x_{v,j} \cdot \chi_j \quad (2.14)$$

Hingegen führen mit höherem ferromagnetischen Anteil Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kernen zu einer von Gl.2.14 abweichenden Suszeptibilität. Laurila schätzt diesen Effekt in Abhängigkeit des magnetischen Volumenanteils x_v ab (Laurila 1961). Für kugelförmige Kerne lässt sich für $x_v < 0,1$ die resultierende Suszeptibilität nach Gl. 2.15 beschreiben:

$$\bar{\chi} = \frac{3 \cdot x_v \cdot \chi_i}{3 + (1 - x_v) \cdot \chi_i} \quad (2.15)$$

Eine Grenzwertabschätzung für geringe Feldstärken zeigt, dass die Suszeptibilität nicht mehr von der intrinsischen Suszeptibilität der magnetischen Komponente abhängt. Für Volumenanteile $0,1 < x_v < 0,5$ berücksichtigt Laurila zusätzlich Paare magnetischer Kerne, die von der Kugelform abweichende Demagnetisierungsfaktoren in Gl.2.15 hervorrufen. Auch in diesem Fall verliert sich für geringe Feldstärken die Materialabhängigkeit der Suszeptibilität.

Ein alternativer Ansatz bestimmt abhängig von der Ausrichtung im magnetischen Feld den Demagnetisierungsfaktor $D_{M,ges}$ eines Kompositpartikels für die resultierende Suszeptibilität nach Gl.2.13 aus zwei Anteilen (Gl.2.16) (Weidenfeller et al. 2008):

$$D_{M,ges} = D_{M,i} + D_{M,geo} \quad (2.16)$$

Ähnlich zur Vorgehensweise von Laurila beschreibt der innere Demagnetisierungsfaktor $D_{M,i}$ die veränderte Feldwirkung im Inneren des Partikels als Funktion des Volumenanteils und der Form der magnetischen Kerne sowie ihrer Verteilung innerhalb der unmagnetischen Matrix. Ohne detailliert auf die Verteilung der einzelnen Kerne einzugehen, gibt Anhalt für sphärische Partikel die Abschätzung nach Gl.2.17 an (Anhalt et al. 2008):

$$D_{M,i} = \frac{1}{3} \cdot \exp(-3 \cdot x_v) \quad (2.17)$$

Der geometrische Demagnetisierungsfaktor $D_{M,geo}$ beschreibt den Einfluss der äußeren Form des Kompositpartikels (Mattei und Le Floc'h 2003). Bis zu einem Schwellenwert $x_{v,geo,0} \approx 0,2$ treten nur innere Demagnetisierungseffekte auf. Bei höheren Füllgraden bilden sich über das ganze Partikel wirkende magnetische Pole aus. In einem sigmoiden Verlauf nimmt $D_{M,geo}$ bis $x_{v,geo,max} \approx 0,4$ den Wert für homogenes Material der entsprechenden äußeren Form an.

2.1.3 Magnetfelder

Magnetfelderzeugung und -ausbreitung

Magnetfelder bilden sich in der Umgebung permanent magnetischer Materialien aus oder entstehen als elektromagnetische Felder um einen stromdurchflossenen Leiter (Gl.2.1). Befinden sich magnetisierbare Stoffe in einem Magnetfeld, so bildet sich in ihrer Umgebung zusätzlich ein lokales Magnetfeld aus. Dessen Ausbreitung lässt sich mit den gleichen Ansätzen beschreiben.

Elektromagnet. Das Prinzip der Elektromagneten beruht nach Gl.2.2 auf der Ausbildung eines Magnetfelds durch eine stromdurchflossene Spule aus weichmagnetischem Material. Die magnetischen Felder der hintereinander geschalteten Leiterschleifen überlagern und verstärken sich, eine hohe Windungszahl erhöht also die Feldstärke. Je größer die Erregerstromstärke, desto stärker ist das Magnetfeld. Mit einer Erhöhung des Stromes steigen allerdings auch der Eigenwiderstand der Spule und die Verlustenergie. Im ungekühlten Dauerbetrieb ist die maximale Flussdichte auf etwa $B=0,2\text{T}$ begrenzt (Franzreb 2003). Um höhere Ströme und Flussdichten zu erzielen, werden Luft- oder Wasserkühlungen realisiert.

Die einfachste Bauform stellt eine Luftspule dar. Oftmals wird die Spule um ein Weicheisenjoch herum angebracht. Dieses bündelt das magnetische Feld und leitet es in das außerhalb der Spule gelegene Arbeitsvolumen. Die Bündelung des Feldes hat ein höheres Magnetfeld und Feldgradienten zur Folge. Größere Spulen, deren Arbeitsvolumen im Spulenzentrum liegt, werden als Solenoidspule bezeichnet. Sie besitzen im Inneren einen rotationssymmetrischen Feldverlauf, der sich in axialer und radialer Richtung vorwiegend homogen ausbildet. Um über große Arbeitsvolumina, d.h. große Innendurchmesser der Spule hohe und möglichst gleichmäßige Magnetfelder zu erhalten, ist eine hohe Windungszahl erforderlich. Dadurch werden schnell große Bausgrößen erreicht. Ein zusätzlicher Rückschlussrahmen um die Spule herum erfüllt einen ähnlichen Zweck wie ein Eisenjoch, es bündelt und erhöht das magnetische Feld im Inneren der Spule.

Supraleiter. Supraleitende Spulen bestehen aus speziellen Legierungen, z.B. Nb_3Sn , mit hohen Sprungtemperaturen und Stromdichten. Dadurch sind bei geringem Energiebedarf Feldstärken von über 20T möglich. Allerdings stehen dem hohe Investitionskosten und eine aufwändige Kühlung des Gesamtsystems auf Temperaturen $T<5\text{K}$ gegenüber.

Permanentmagnete. Als Werkstoffe für Permanentmagnete eignen sich hartmagnetische Materialien wie Fe, Ni, Co. Die stärksten Magnetfelder lassen sich mit speziellen Seltenerdlegierungen (NdFeB und SmCo) erzeugen. Die maximal erreichbaren Flussdichten innerhalb des Materials liegen bei $B_R\approx 1,3\text{T}$ (Michalowsky 1993). Seltenerd magnete haben hohe Langzeitstabilität mit jährlichen Feldverlusten von unter 0,1% (Franzreb 2003). Als Maß für die Güte eines Magnetwerkstoffs gilt das temperaturabhängige, maximale Energieprodukt $(B\cdot H)_{max}$ innerhalb des zweiten Quadranten der Hysteresekurve. Stellt die Ordinate die wirkende Flussdichte dar, so wird dieser Abschnitt auch als Demagnetisierungskurve bezeichnet.

Nach der Herstellung benötigen Permanentmagnete keine weitere Energiezufuhr und damit auch keine Kühlung. Allerdings schränken sie durch feste Feldstärke und Geometrie die Flexibilität beim Einsatz in verfahrenstechnischen Prozessen ein. Wie bei Solenoidspulen erreichen die Dimensionen bei der Erzeugung hoher Feldstärken über einen weiten Bereich schnell große Ausmaße.

Bei Kreisquerschnitten legt das Verhältnis von Länge L zu Durchmesser d die Reichweite des Feldes fest. Gl.2.18 beschreibt den Verlauf der Flussdichte oberhalb des Zentrums der Stirnseite eines axial magnetisierten Rundmagneten in Abhängigkeit des Abstands a (Franzreb 2003). Bei Rechteckquerschnitten ist analog das Verhältnis der Kantenlängen A und B ausschlaggebend für die Reichweite. Die Berechnung des Feldverlaufs über der Stirnfläche erfolgt mit einer äquivalenten Kreisfläche nach Gl.2.18 oder für Werkstoffe mit linearem Verlauf der Demagnetisierungskurve nach Gl.2.19 (Buschnakowski 2004):

$$B = \frac{B_R}{2} \cdot \left(\frac{L + a}{\sqrt{d^2 + (L + a)^2}} - \frac{a}{\sqrt{d^2 + a^2}} \right) \quad (2.18)$$

$$B = \frac{B_R}{\pi} \cdot \left(\arctan \left[\frac{A \cdot B}{2 \cdot a \cdot \sqrt{4 \cdot a^2 + A^2 + B^2}} \right] - \arctan \left[\frac{A \cdot B}{2 \cdot (a + L) \cdot \sqrt{4 \cdot (a + L)^2 + A^2 + B^2}} \right] \right) \quad (2.19)$$

Für eine magnetisierte Kugel mit Radius r_0 leitet Wolff unter Berücksichtigung der Magnetisierung und des Demagnetisierungsfaktors die richtungsabhängige magnetische Flussdichte in der Umgebung der Oberfläche her (Gl.2.20) (Wolff 2007). Der Winkel zwischen der Richtung der Magnetisierung \vec{M} und des Ortsvektors \vec{a} ausgehend vom Kugelmittelpunkt legt die Intensität und die Wirkrichtung der magnetischen Flussdichte fest.

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 \cdot r_0^3}{3 \cdot |\vec{a}|^3} \cdot \left(3 \cdot (\vec{M} \cdot \vec{a}) \frac{\vec{a}}{|\vec{a}|^2} - \vec{M} \right) \quad (2.20)$$

Analog lässt sich für den zweidimensionalen Fall eines unendlich langen Zylinders das Abklingen der erhöhten Flussdichte radial in Feldrichtung darstellen (Gl.2.21):

$$B = \frac{2 \cdot \mu_0 \cdot r_0^2}{3 \cdot a^2} \cdot M \quad (2.21)$$

Magnetische Feldlinien. Ein Magnetfeld H mit der magnetischen Flussdichte B lässt sich durch die Richtung und Dichte der magnetischen Feldlinien veranschaulichen. Die Dichte der Feldlinien korrespondiert dabei mit der Stärke des Feldes. In Richtung der Feldlinien wirkt eine Zugkraft, senkrecht zu ihnen eine Druckkraft. Hierdurch kommt es zu keiner Überkreuzung der Feldlinien. Ihr paralleler Verlauf zeigt ein homogenes Magnetfeld an. Nach Konvention verlaufen die magnetischen Feldlinien außerhalb eines Magneten vom Nord- zum Südpol. Demnach wird der Austrittsort der Feldlinien bei einem Magneten oder einer Spule als Nord-, der Eintrittsort als Südpol bezeichnet (Abb.2.7-links). Die Feldlinien des B -Feldes weisen stets einen geschlossenen Verlauf auf, weshalb sie innerhalb eines Magneten oder einer magnetisierten Probe umgekehrt verlaufen. Im Gegensatz dazu verläuft das H -Feld

inner- und außerhalb von Materie vom Nord- zum Südpol. Innerhalb der Materie ist die Feldrichtung also der äußeren entgegengesetzt.

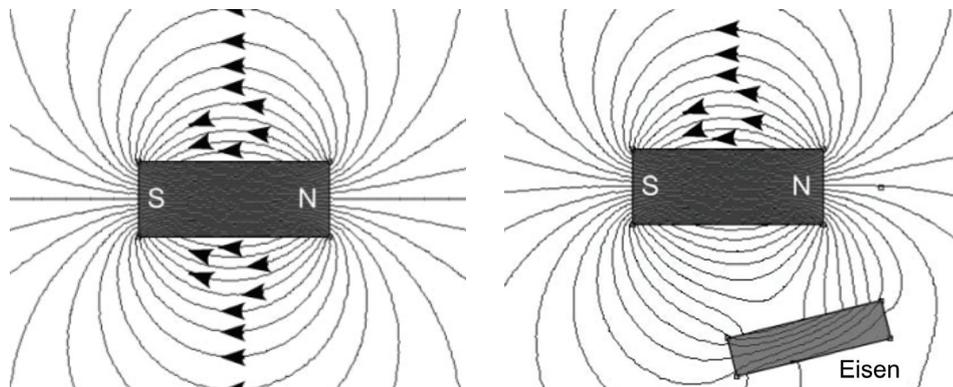


Abb.2.7: Feldverlauf eines Permanentmagneten ohne (links) und mit (rechts) Feldverzerrung durch einen Eisenstab (Pamme 2006)

Befindet sich eine magnetische Probe im Wirkungsbereich eines Magnetfelds, so beeinflusst es dessen Feldverlauf (Abb.2.7-rechts). Dieses Verhalten wird bei der Verwendung eines Eisenjochs oder Rückschlussrahmens ausgenutzt. Einzelne magnetische Partikel beeinflussen den Feldverlauf in gleicher Weise. Sie tun dies allerdings in einem geringen Maße, so dass dieser Effekt bei theoretischen Betrachtungen normalerweise vernachlässigt wird.

Magnetisches Potential und magnetische Kraft

Die Maxwell'schen Gleichungen bilden die Basis der Berechnung magnetischer Felder (Gl.2.1ff) und deren Ausbreitung inner- und außerhalb von Materie (Gl.2.18-2.21), des magnetischen Potentials (Gl.2.22-2.23) und der magnetischen Energie (Gl.2.25) sowie der Kraftwirkung auf magnetische Partikel (Gl.2.27).

Das magnetische Feld bzw. der magnetische Fluss lassen sich durch eine Potentialfunktion beschreiben. Watson führt das magnetische skalare Potential Φ ein (Gl.2.22) (Watson 1973). Daneben existiert auch die Definition des magnetischen Vektorpotentials A (Gl.2.23) (TeraAnalysis 2009). Simulationsprogramme zur Berechnung magnetischer Felder, wie die verwendeten COMSOL Multiphysics 3.4 und QuickField 5.0 (TeraAnalysis Ltd.) stützen sich auf beide Definitionen.

$$\vec{H} = -\nabla\Phi \quad (2.22)$$

$$\vec{B} = \text{rot } A \quad (2.23)$$

Ein Bezug lässt sich über die Divergenz des magnetischen Flusses herstellen, die für das quellen- und senkenfreie B -Feld stets null beträgt (Gl.2.24):

$$\text{div}\vec{B} = \text{div}(\text{rot } A) = \mu \cdot \text{div}(-\nabla\Phi) = 0 \quad (2.24)$$

Aus den obigen Zusammenhängen ist die Energiedichte w_m eines Magnetfelds bezogen auf dessen Wirkungsbereich bestimmbar (Gl.2.25) (Svoboda 2004):

$$w_m = \frac{1}{2} \cdot B \cdot H \quad (2.25)$$

Für eine Probe oder ein Partikel im Magnetfeld gilt analog Gl.2.26 für das Potential $E_{m,ext}$. Daraus folgt schließlich der Ausdruck für die magnetische Kraft $F_{m,ext}$ auf ein Partikel im Magnetfeld (Gl.2.27):

$$E_{m,ext} = \frac{1}{2} \cdot B \cdot H \cdot V_p \quad (2.26)$$

$$F_{m,ext} = \mu_0 \cdot V_p \cdot M_p \cdot \nabla H = \frac{1}{\mu_0} \cdot \chi \cdot V_p \cdot B \cdot \nabla B \quad (2.27)$$

Eine resultierende magnetische Kraft tritt demnach nur auf, wenn in eine der Raumrichtungen ein Gradient der Feldstärke existiert, also im inhomogenen Bereich des Magnetfelds. Die Stärke der Kraft richtet sich nach dem Produkt aus Stärke und Gradient des externen Magnetfelds. Genau genommen müsste zur Berechnung der Magnetisierung auch eine mögliche Feldveränderung über ein Partikelvolumen im Magnetfeld betrachtet werden. Aharoni vergleicht die integrale Betrachtung über das gesamte Volumen und die Annahme konstanter Werte im Partikelschwerpunkt und kommt zu dem Ergebnis, dass über weite Anwendungsgebiete die Näherung des Partikelschwerpunkts ausreichende genaue Ergebnisse liefert (Aharoni 1976). Die in dieser Arbeit angewendeten Feldgradienten fallen deutlich geringer aus als die von Aharoni betrachteten, so dass diese Annahme umso mehr Gültigkeit besitzt.

2.2 Interpartikuläre Wechselwirkungen in wässrigen Systemen

Interpartikuläre Wechselwirkungen in wässrigen Systemen spielen vor allem für Partikelgrößen $d_p < 100 \mu\text{m}$ eine wichtige Rolle, da das Verhalten dann nicht mehr von der Schwerkraft dominiert wird (Yu et al. 2003). Je nach Magnetisierung besitzen magnetische Dipolwechselwirkungen auch auf größere Partikel deutlichen Einfluss. Ist die Reichweite der resultierenden Wechselwirkungen kleiner als der Abstand der Partikel oder herrschen zwischen ihnen abstoßende Kräfte, liegen die Partikel isoliert vor. Attraktive Wechselwirkungskräfte führen zur Ausbildung von Partikelagglomeraten. Nach den gleichen Mechanismen verlaufen auch Ad- und Desorptionsvorgänge einzelner Moleküle. Zur Beschreibung der einzelnen Wechselwirkungspotentiale werden vereinfachende Modelle herangezogen, die die physikalischen Zusammenhänge nur näherungsweise wiedergeben, da eine genauere Bestimmung der Wirkmechanismen aufgrund ihrer Komplexität nicht möglich ist.

2.2.1 Einzelpotentiale

Magnetisches Potential

Ein magnetisiertes Teilchen stellt einen magnetischen Dipol dar und induziert in seiner Umgebung ein lokales magnetisches Feld (vgl. Kap.2.1.3). In einem homogenen Hintergrundfeld führt das induzierte Feld zu einer Felderhöhung in äußerer Feldrichtung, während senkrecht dazu eine Abschwächung erfolgt. Analog dazu ist in Abb.2.8 die Feldveränderung in Umgebung eines unendlich langen Zylinders in 2D dargestellt.

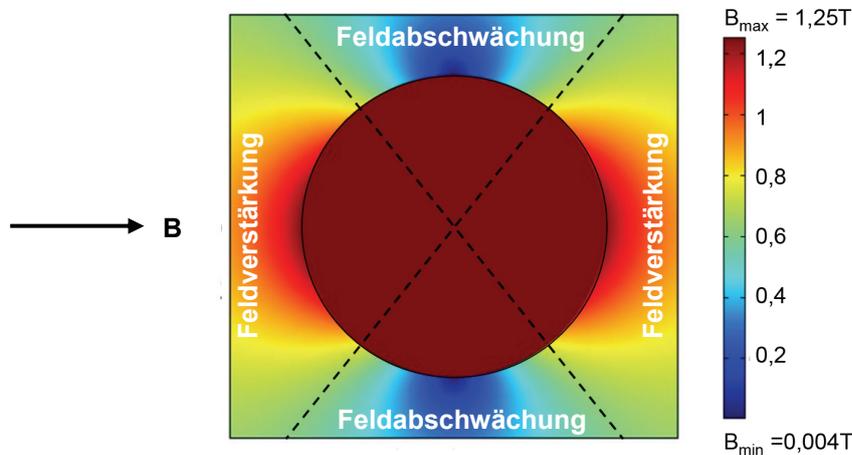


Abb.2.8: Lokales Magnetfeld in der Umgebung eines unendlich langen Zylinders; berechnet in 2D mit COMSOL: Stoffparameter: $d_0=40\text{mm}$; $B_0=0,63\text{T}$; $\chi=1,5$

Dieses ruft eine zusätzliche potentielle Energie in einem benachbarten magnetisierbaren oder magnetisierten Partikel hervor. Sie hängt von dem Abstand a der Partikel und von der Richtung und dem Betrag M ihrer magnetischen Momente ab (Lee et al. 1999). Satoh schlägt Gl.2.28 vor, die die Richtungsabhängigkeit des Potentials berücksichtigt (Satoh et al. 1998):

$$E_{m,dip} = \frac{\pi \cdot \mu_0 \cdot \rho_i \cdot \rho_j \cdot M_i^3 \cdot M_j^3 \cdot d_i^3 \cdot d_j^3}{144 \cdot a^3} \cdot \left\{ \vec{m}_i \cdot \vec{m}_j - 3 \cdot (\vec{m}_i \cdot \vec{a}) \cdot (\vec{m}_j \cdot \vec{a}) \right\} \quad (2.28)$$

Während der erste Term den maximalen Betrag darstellt, beschreibt der zweite Term mit Hilfe der Einheitsvektoren der magnetischen Momenten \vec{m} und des Abstands \vec{a} zwischen beiden Partikeln den anziehenden oder abstoßenden Charakter des Potentials durch eine Feldverstärkung und -schwächung. Zur Berechnung des wirkenden Potentials ist es, abgesehen von der Intensität, zunächst unerheblich, ob die Partikel magnetisiert innerhalb eines Magnetfelds vorliegen oder ob sie sich in ihrer Remanenzmagnetisierung befinden. Die Auswirkungen auf das Partikelverhalten sind jedoch unterschiedlich. Während sich im Fall der remanenten Magnetisierung die Richtung des magnetischen Moments ändert oder eine Partikelrotation einsetzt, was beides zu einem attraktiven Potential führt, ist im Fall des überlagerten Magnetfelds eine räumliche Abstoßung der beiden Partikel voneinander beobachtbar.

Eine einfache Näherungsformel wählt Svoboda, indem er über alle Raumrichtungen integriert (Svoboda 2004). Stolarski verwendet diesen Ansatz des effektiven Wechselwirkungspotentials $E_{m,res}$ zur Berechnung von Gesamtpotentialverläufen (Stolarski et al. 2007a) (vgl. Kap. 2.2.3).

Van der Waals-Potential

Befinden sich zwei Atome oder Moleküle in ausreichender Nähe zueinander, so üben sie eine gegenseitige Anziehung aufeinander aus. Ursache ist das van der Waals-Potential E_{vdW} , das aufgrund kurzzeitiger Ladungsfluktuationen in der Elektronenhülle der Atome und permanenter Dipole entsteht. Die Reichweite der induzierten und permanenten Dipole liegt mit über 10nm oberhalb der von abstoßenden Nahkräften, die ebenfalls in atomaren Effekten begründet liegen (Israelachvili 1998). Zur genauen Herleitung des van der Waals-Potentials existieren mit dem mikroskopischen Ansatz nach Hamaker (Hamaker 1937), der sich additiv aus den Wechselwirkungen der einzelnen Atom- und Molekülpaare zusammensetzt, und dem makroskopischen Ansatz nach Lifshitz, basierend auf der Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der wechselwirkenden Körper, zwei unterschiedliche Konzepte. Eine genauere Darstellung der Herleitungen ist bei Visser zu finden (Visser 1976).

Die Modelle berücksichtigen die geometrische Anordnung bzw. Form der wechselwirkenden Teilchen. Üblicherweise werden die Grundformen Kugel, Platte und Zylinder unterschieden (Israelachvili 1998). Im direkten Kontakt beeinflusst zusätzlich die Geometrie der Kontaktstelle das Verhalten. Zu berücksichtigen sind die Oberflächenrauigkeit und die Deformation des Kontaktbereichs (Johnson und Greenwood 1997). Die Wechselwirkung zweier verschieden großer ideal glatter Kugeln lässt sich näherungsweise mit dem ursprünglichen Ansatz von Hamaker beschreiben (Gl.2.29) (Hamaker 1937). Bei großen Abständen wird mit dieser Gleichung das Potential überschätzt. Diese Abweichung spielt in der theoretischen Betrachtung von Filtrationsprozessen aber eine zu vernachlässigende Rolle (Heuser 2003). Im direkten Partikelkontakt ist Gl.2.29 nicht definiert, es erfolgt dann eine gesonderte Abschätzung.

$$E_{vdW} = \frac{H}{12} \cdot \left(\frac{d_i \cdot d_j}{a^2 - \left(\frac{d_i + d_j}{2}\right)^2} + \frac{d_i \cdot d_j}{a^2 - \left(\frac{d_i - d_j}{2}\right)^2} + \ln \left[\frac{a^2 - \left(\frac{d_i + d_j}{2}\right)^2}{a^2 - \left(\frac{d_i - d_j}{2}\right)^2} \right] \right) \quad (2.29)$$

Die Konstante H wird als Hamakerkonstante bezeichnet. Sie beschreibt die Abhängigkeit des Potentials von der jeweiligen Materialpaarung. Sie lässt sich theoretisch und experimentell, sowohl über den mikroskopischen als auch über den makroskopischen Ansatz bestimmen. Ein direkter Vergleich der Methoden zeigt jedoch teilweise deutliche Unterschiede (Visser 1972).

Handelt es sich nicht um zwei gleiche Teilchen im Vakuum (H_{ss}), sondern um in Flüssigkeit dispergierte, so muss zusätzlich die Wechselwirkung mit den Flüssigkeitsmolekülen berücksichtigt werden (H_{sls}). Die Hamakerkonstante berechnet sich dann nach Gl.2.30 aus den Einzelkonstanten (Schubert et al. 1990).

$$H_{sls} = \left(\sqrt{H_{ss}} - \sqrt{H_{ll}} \right)^2 \quad (2.30)$$

Einen wesentlichen Einfluss auf die Hamakerkonstante haben auch Adsorptionsschichten. Besitzen diese eine große Schichtdicke, muss dieses Material zusätzlich berücksichtigt werden. Außerdem ändern sich durch die zusätzliche Schicht auch die Abstandverhältnisse und relevanten Teilchengrößen in Gl.2.29.

Elektrostatistisches Potential – Zetapotential

Das elektrostatische Potential E_{el} zwischen zwei in flüssiger Phase dispergierten Partikeln bildet sich aufgrund von Konzentrationsgradienten von Ionen und Ladungen in der Umgebung der Partikeloberflächen aus. Begründet liegen die Gradienten in unterschiedlichen Verteilungen der elektrischen Ladung an der Grenzfläche zwischen Feststoff und Flüssigkeit und im Inneren beider Phasen. Es existieren unterschiedliche Modelle zur Beschreibung der Verläufe des elektrostatischen Potentials (Israelachvili 1998; Müller 1996). An dieser Stelle wird lediglich auf das Grahame-Stern-Modell eingegangen.

Meist resultieren für in Wasser dispergierte Feststoffe negative Oberflächenladungen (Heuser 2003; Kaulitzky 1999). An der Partikeloberfläche bildet sich als starre Schicht die so genannte Stern-Schicht aus. Sie setzt sich aus innerer und äußerer Helmholtz-Schicht zusammen. Das Potential an der Oberfläche wird als Nernst-Potential, das der äußeren Helmholtz-Schicht als Stern-Potential bezeichnet. Während die Ionen in der inneren Schicht vollständig oder teilweise dehydratisieren und über Chemiesorption an der Feststoffoberfläche binden, lagern sich die Ionen in der äußeren Schicht mit ihrer Hydrathülle an (Physisorption). Da Anionen ihre Hydrathülle leichter abgeben, gelangen sie näher an die Oberfläche des Partikels als Kationen und werden dort über van der Waals-Wechselwirkungen gehalten. Bei negativ geladenen Partikeln erhöht sich zunächst das Potential, bevor in der äußeren Helmholtzschicht und der diffusen Doppelschicht durch entgegengesetzt geladene Fremd- oder Gegenionen eine Kompensation der Ladung und des Potentials stattfindet. Das Potential innerhalb der Helmholtz-Schichten verläuft linear, während es in der diffusen Schicht einem exponentiellen Verlauf folgt, da sich die Fremdionen nicht gleichmäßig verteilen, sondern in Oberflächennähe anreichern. Die Debye-Länge λ ist ein Maß für die Ausdehnung dieser Schicht (Gl. 2.31). Sie gibt an, in welchem Abstand das Potential auf das e^{-1} -fache des Anfangswerts abgeklungen ist. Der Kehrwert wird auch als Debye-Hückel-Parameter κ bezeichnet.

$$\lambda = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T}{e_0^2 \cdot N_A \cdot \sum z_{Ion}^2 c_{Ion}}} \quad (2.31)$$

Hauptinflussgrößen sind Elektrolytkonzentration c_{Ion} und -wertigkeit z_{Ion} . Daneben fließen die relative Dielektrizität ϵ_r , die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 , die Boltzmannkonstante k , Temperatur T , die Elementarladung e_0 und die Avogadrokonstante N_A mit ein. Liegen keine Elektrolyten vor, so weicht der Potentialverlauf leicht ab, da nur eine geringe Zahl an Ionen, entstanden durch Dissoziationsvorgängen an der Partikeloberfläche und durch Autoprotolyse des Wassers, vorhanden sind ($K_{H_2O(25^\circ C)}=10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$). In diesem Fall ist nicht klar zwischen äußerer Helmholtz-Schicht und diffuser Schicht zu unterscheiden.

Für zwei sphärische Partikel lässt sich der Potentialverlauf nach Grahame-Stern in der diffusen Schicht mittels der Deryagin-Näherung wiedergeben (Gl.2.32) (Gregory 1975). Diese setzt einen Partikeldurchmesser deutlich größer als die Debye-Länge voraus. Zusätzlich sollten das Stern-Potential nicht größer als 60mV und der Partikelabstand kleiner als 36nm sein (Möller 2000). In diesem Fall kann die Gleichung nach Gregory angewendet werden:

$$E_{el} = \frac{128 \cdot \pi \cdot N_A \cdot c_{Ion} \cdot k \cdot T}{\kappa^2} \cdot \frac{d_i \cdot d_j}{4 \cdot a} \cdot \gamma_i \cdot \gamma_j \cdot \exp\left\{-\kappa \cdot \left(a - \frac{d_i + d_j}{2}\right)\right\} \quad (2.32)$$

$$\text{mit } \gamma_{i,j} = \frac{\exp\left\{\frac{z_{Ion} \cdot e_0 \cdot \zeta_{i,j}}{2 \cdot k \cdot T}\right\} - 1}{\exp\left\{\frac{z_{Ion} \cdot e_0 \cdot \zeta_{i,j}}{2 \cdot k \cdot T}\right\} + 1} \quad (2.33)$$

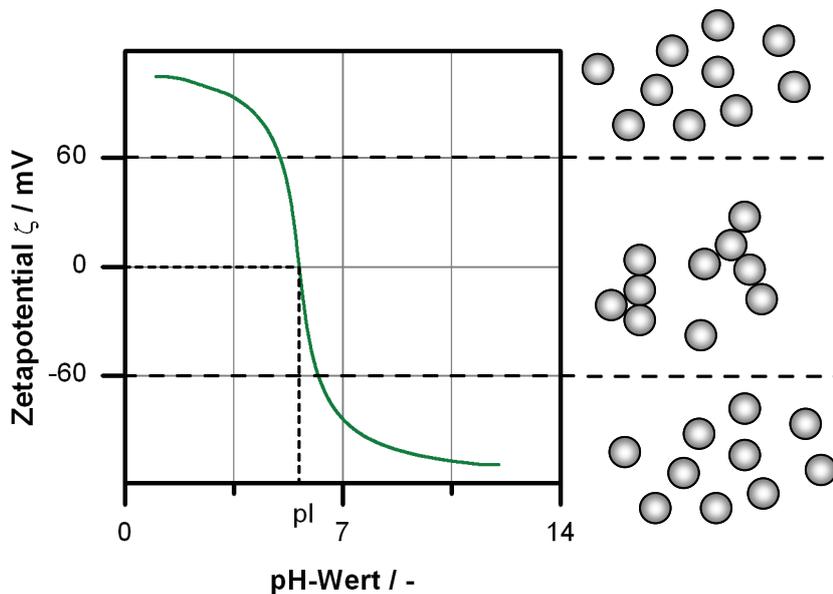


Abb.2.9: Schematischer Zetapotentialverlauf und Agglomerationsneigung in Abhängigkeit des pH-Werts

Da weder Nernst- noch Stern-Potential messtechnisch zugänglich sind, wird näherungsweise das Zetapotential verwendet (Abb.2.9). Dieses ist ein elektrokinetisches Potential, das über eine erzwungene Verschiebung der diffusen Doppelschicht in einem elektrischen Feld messtechnisch zugänglich ist. Das dabei ausgebildete oberflächennahe Potential wird als Zetapotential bezeichnet. Es ist kein konstanter Wert, sondern ändert sich mit dem pH-Wert und dem Elektrolytgehalt der Lösung. Charakteristisch im Verlauf des Zetapotentials ist der isoelektrische Punkt (pI). In diesem Punkt besitzt ein Teilchen das Zetapotential $\zeta=0\text{mV}$, d.h. es ist

nach außen elektrisch neutral. Beim Überschreiten des isoelektrischen Punktes kommt es durch verstärkte Anlagerung von Gegenionen zu einer Ladungsumkehr.

Anhand des Zetapotentials lassen sich generelle Aussagen über die Stabilität einer Suspension mit dispergiertem Feststoff treffen. Besitzen die Partikel in der Suspension betragsmäßig ein großes Zetapotential ($|\zeta| > 60\text{mV}$), so ist die Suspension stabil, d.h. die Partikel aggregieren nicht, da bei einer Annäherung zweier Partikel die Überlagerung ihrer Doppelschichten zu einer Abstoßung führt. Besitzen die Partikel hingegen ein Zetapotential $0 < |\zeta| < 30\text{mV}$, so ist eine Partikelaggregation zu erwarten. Über den Übergangsbereich lassen sich ohne Betrachtung des Gesamtpotentialverlaufs keine generellen Aussagen treffen (vgl. Kap.2.2.3).

Born'sches Potential

Befinden sich zwei Teilchen in unmittelbarer Nähe zueinander, so führt die Überlappung der äußeren Valenzelektronenhüllen zu einer starken Abstoßung, da die Ladung der Atomkerne nicht mehr vollständig abgeschirmt wird. Das abstoßende Potential wird als Born'sches Potential bezeichnet. Es wirkt in einem Bereich $a < 0,1\text{nm}$ (Fuchs 2005). Das Potential führt zu einem Mindestabstand in dieser Größenordnung.

Dieser quantenmechanische Effekt ist messtechnisch nicht zugänglich und auch theoretisch nur schwer beschreibbar. Es existieren verschiedene analytische Ausdrücke, um das Potential näherungsweise zu beschreiben. Sie leiten sich aus dem Lennard-Jones Potential bei der Annäherung zweier Atome ab. Für ein Kugel-Platte-System beschreibt Raveendran eine Näherungsformel für das Born'sche Potential E_{Born} in Abhängigkeit des Abstands a und des Partikelradius r_p , die mit der Hamakerkonstante H und dem Stoßparameter $\delta \approx 0,5\text{nm}$ zwei Stoffparameter enthält (Gl.2.34) (Raveendran und Amirtharajah 1995):

$$E_{Born} = \frac{H \cdot r_p \cdot \delta^6}{1260 \cdot a^7} \quad (2.34)$$

Hydratationspotential

In Suspensionen besitzt das Hydratationspotential eine größere Reichweite als die Born'sche Abstoßung, so dass es diese meistens überlagert. Auswirkungen des Hydratationspotentials sind bereits ab einem Partikelabstand von $a \approx 3\text{nm}$ beobachtbar (Kaulitzky 1999). Ab diesem Abstand führen die zwischen den Oberflächen vorhandenen Flüssigkeitsmoleküle zu einer sterischen Behinderung. Es setzt eine Strukturierung der Hydrathüllen ein, die zu einer zusätzlichen Abstoßung zwischen den Partikeln führt. Israelachvili führt eine empirische Gleichung zur Beschreibung des abstandsabhängigen, oberflächenspezifischen Hydratationspotentials u_{hydrat} ein (Gl.2.35) (Israelachvili 1998; Müller 1996):

$$u_{hydrat} = u_{hydrat,0} \cdot \exp\left\{-\frac{a}{a_0}\right\} \quad (2.35)$$

Für die Potentialdichte $u_{hydrat,0}$ und den Referenzabstand a_0 gibt Raveendran in Abhängigkeit von Material und Elektrolyt als typische Wertebereiche $3 < u_{hydrat,0} < 30\text{mJ/m}^2$ und $0,6 < a_0 < 2\text{nm}$ an (Raveendran und Amirtharajah 1995).

Hydrophobes Wechselwirkungspotential

Zwischen hydrophoben Teilchen kommt es in wässriger Umgebung im Abstand $a < 8\text{nm}$ zu zusätzlichen attraktiven Wechselwirkungen (Beiser 2005; Lagaly et al. 1997), die das Hydrationspotential ersetzen. Aufgrund von Instabilitäten im Wasserfilm zwischen den hydrophoben Oberflächen steigt das Potential bei Annäherung exponentiell an.

2.2.2 Agglomeratstruktur und -dichte magnetisierter Partikel

Agglomerationsvorgänge aufgrund magnetischer Wechselwirkungen wurden bereits intensiv für Ferrofluide untersucht (Chantrell et al. 1982; Iskakova und Zubarev 2002; Rosensweig 1985). Die Aussagen gelten analog auch für Suspensionen magnetischer Partikel im Mikro- und Millimetermaßstab. In jedem Fall hat die Agglomeratbildung die Reduzierung der magnetostatischen Energie des Gesamtsystems als Antrieb (vgl. Gl. 2.26) (Fuchs 2005). Attraktive Kräfte in Richtung des externen Feldes und repulsive senkrecht dazu (Abb. 2.8) führen bei einer Agglomeration im Magnetfeld zur Ausbildung kettenförmiger Strukturen (Charles 1988; Chin et al. 2000). Befinden sich die Partikel lediglich in ihrer remanenten Magnetisierung, fügen sie sich zu Agglomeraten ohne Vorzugsrichtung zusammen. Melerski entwickelt hierzu ein analytisches Modell, das Agglomeratdurchmesser und -dichte in Abhängigkeit der Feldstärke und Anzahl an Einzelpartikeln wiedergibt (Melerski 2007).

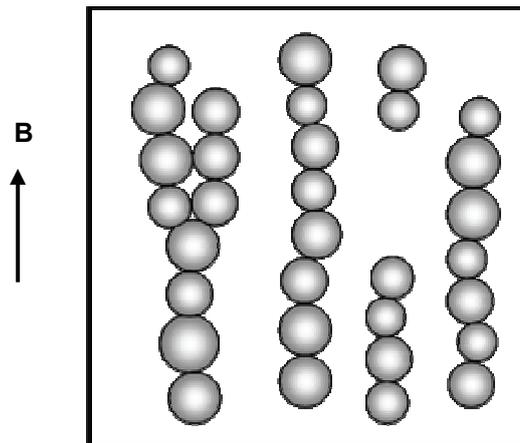


Abb. 2.10: Strukturbildung in einem homogenen Magnetfeld, berechnet in 2D mit DEM-Simulation (vgl. Kap. 3). Stoffdaten nach Tab. 7.1; $B=0,1\text{T}$

Beeinflusst wird die nadelförmige Struktur durch die Stärke der Wechselwirkungen (Abb. 2.10). Fallen diese gering aus, so zeigt das System keine sonderliche Neigung zur Agglomeration. Bei mäßigen Wechselwirkungen und bei Systemen mit einer breit verteilten Partikelgröße bilden sich dickere Ketten aus, die in ihrem Querschnitt aus mehreren Partikeln bestehen. Bei starken Interaktionen lagern sich die Partikel zu dünnen, langen Ketten zusammen, die im Querschnitt meist nur aus einem Partikel bestehen. Grund ist der stärkere Einfluss des repulsiven Potentials zwischen den Partikeln senkrecht zum Magnetfeld (Satoh et al. 1998). Paranjpe und Elrod berechnen die maximale Kettenlänge durch eine Minimierung der potentiellen Energie eines Agglomerats. Gleichzeitig untersuchen sie die Stabilität dieser Ketten, indem sie kleine Auslenkungen aus der stabilen Lage zulassen und auf die Partikel innerhalb des Agglomerats die resultierenden Kräfte betrachten (Paranjpe und Elrod 1986).

2.2.3 Gesamtpotentialverlauf nach der erweiterten DLVO-Theorie

Die DLVO-Theorie (Deryagin, Landau, Verwey, Overbeek) betrachtet den Verlauf des Gesamtpotentials als Funktion des Abstands zweier Partikel und zieht daraus Rückschlüsse auf die Stabilität des Systems (Deryagin und Landau 1941; Verwey und Overbeek 1948). In der klassischen DLVO-Theorie setzt sich das Gesamtpotential additiv aus dem van der Waals- und elektrostatischen Potential zusammen. Als zusätzliche Komponente wird oftmals auch das Born'sche Potential berücksichtigt, um den Nahbereich realistischer abzubilden. Die erweiterte bzw. modifizierte DLVO-Theorie schließt zusätzlich die magnetischen Wechselwirkungen mit ein (Gl.2.36) (Tsouris und Scott 1995):

$$E_{ges} = E_{vdw} + E_{el} + E_{Born} + E_{m,dip} \quad (2.36)$$

In Abhängigkeit der einzelnen Beiträge bilden sich im Verlauf des Gesamtpotentials verschiedene Energieminima und -maxima aus. Es wird zwischen zwei möglichen Minima, dem primären und dem sekundären, unterschieden. Ein System ist bestrebt, den Zustand geringster Energie einzunehmen. Es neigt deshalb zur Agglomeration in einem dieser Minima. Das primäre Minimum tritt in unmittelbarer Oberflächennähe auf. Theoretisch ist hier eine Agglomeration irreversibel, d.h. zwei Partikel vergrößern ihren Abstand nicht wieder, wenn sie sich einmal in diesem Zustand befinden. Allerdings verhindern Nahkräfte oftmals das Erreichen des Minimums, wodurch dieser Zustand zwar sehr stabil, aber dennoch reversibel ist. Beim sekundären Minimum handelt es sich um einen metastabilen Zustand. Schon geringe Energieeinträge reichen aus, in diesem Punkt gebildete Agglomerate aufzulösen.

Eine Suspension gilt als stabilisiert, wenn die Partikel isoliert vorliegen und eine Koagulation unterbunden wird. Dafür muss eine Energiebarriere vorliegen, die groß genug ist, dass sie nicht durch mechanischen oder thermischen Energieeintrag überwunden wird. Als typische Stabilisierungsgrenze nennt Fuchs $\Delta E > 25 \cdot k \cdot T$ (Fuchs 2005). Tritt im Bereich kleiner Abstände kein Minimum auf, so ist auch durch verstärkten Energieeintrag keine Agglomeration möglich. Die Stabilität einer Suspension lässt sich aber über die Veränderung der Einzelpotentiale beeinflussen. Üblicherweise erfolgt dies über eine Reduzierung oder Verstärkung der elektrostatischen Wechselwirkungen. Variationen im pH-Wert setzen das Zetapotential herauf oder herab und steuern dadurch die maximale Höhe des Potentials. Über den Elektrolytgehalt sind vor allem die Debye-Länge und damit die Reichweite des Potentials einstellbar.

Durch die Dominanz der magnetischen Wechselwirkungen kann bei magnetisierbaren Materialien durch die Überlagerung eines Magnetfelds eine Flockenbildung im primären oder sekundären Minimum erreicht werden (Chin et al. 2001; Svoboda 2004). Abb.2.11 zeigt Beispielrechnungen von Stolarski, die die Vorgänge bei der magnetisch induzierten Flockung verdeutlichen (Stolarski 2010); die verwendeten Stoffdaten sind an dieser Stelle unwesentlich.

Der Gesamtpotentialverlauf in Abb.2.11-links setzt sich aus dem van der Waals- und elektrostatischen Potential zusammen. Der Einfluss des Born'schen Potentials ist nicht dargestellt, da es erst bei Oberflächenabständen $a < 1\text{nm}$ zu einer Veränderung des Verlaufs beiträgt. Der starke Einfluss des elektrostatischen Potentials verhindert die Entfaltung eines sekundären Minimums. Hingegen ermöglicht ein geringes magnetisches resultierendes Potential (vgl. Kap.2.2.1) die Entstehung eines sekundären Minimums im Gesamtpotentialverlauf (Abb.2.11-rechts). Durch eine weitere Erhöhung des magnetischen Potentials dominiert dieses das Gesamtverhalten, das sekundäre Minimum geht in das primäre über.

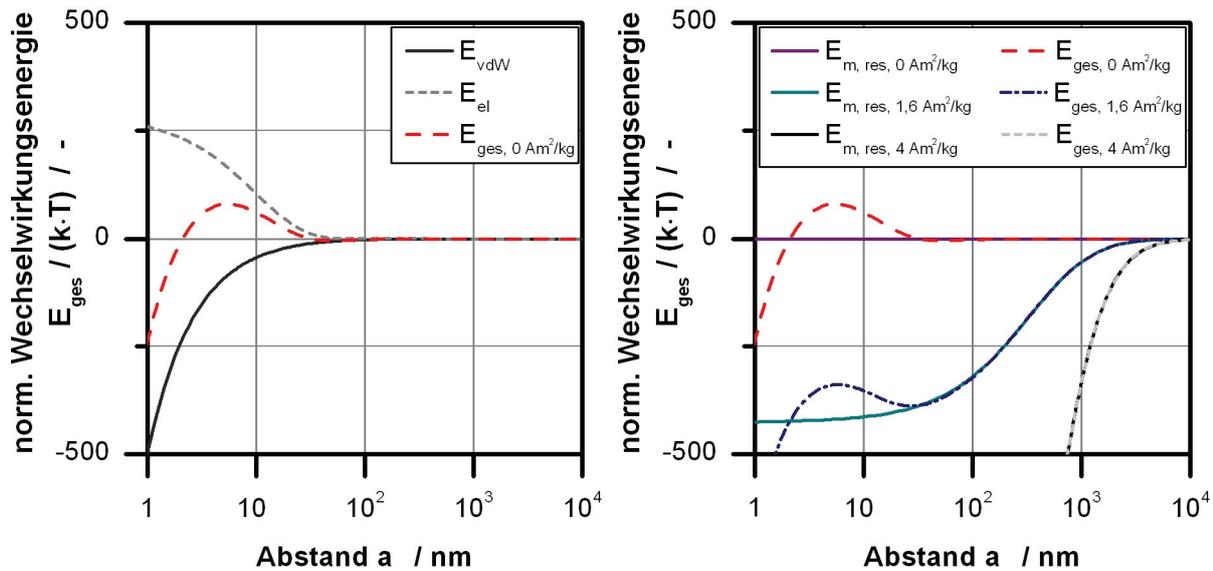


Abb.2.11: Gesamtpotentialverläufe ohne (links) und mit variierendem magnetischen Potential (rechts) (Stolarski 2010)

Die Reduzierung des Potentials oder der Wegfall, beispielsweise bei superparamagnetischen Materialien, verschiebt erneut den Gesamtpotentialverlauf. Dabei kann es zu einer Auflösung der Agglomerate oder zu einer Verschiebung des stabilen Zustands in das sekundäre Minimum kommen. Wie im vorliegenden Fall kann das System allerdings auch im primären Minimum verharren.

2.2.4 Adsorptionsisotherme nach Langmuir

Bei Adsorptionsvorgängen binden Moleküle oder größere Teilchen (Adsorbat) an Festkörperoberflächen (Adsorbent) (Ghosh 2006). Molekulare Einheiten am Adsorbenten, die einzelne Komponenten spezifisch adsorbieren, werden auch als Liganden bezeichnet. Die Adsorptionsmechanismen in wässrigen Medien basieren hauptsächlich auf den in Kap.2.2.1 dargestellten van der Waals-, elektrostatischen und hydrophoben Wechselwirkungspotentialen. Unterschiede in Molekülgröße, -gewicht, -form, Polarität und Oberflächenladung führen zu unterschiedlich starken Wechselwirkungen. Je nach Wirkmechanismus sind die Interaktionen un-, (molekül-)gruppen- oder monospezifischer Natur. Bei nicht monoselektiver Adsorption hängt die Selektivität stark vom Verhalten der zusätzlich vorhandenen Komponenten ab.

Für die industrielle Nutzung von Adsorptionsprozessen ist eine reversible Bindung zu bevorzugen, um das Adsorbat weiter zu verarbeiten oder das Adsorbent zu regenerieren und wieder zu verwenden. Eine Ablösung erfolgt am einfachsten durch die Änderung der Umgebungsbedingungen, wodurch es zu einer Abschwächung oder sogar Umkehr der attraktiven Wechselwirkung kommt. Meist sind bereits die Änderung des pH-Werts und/ oder der Ionenstärke oder die Zugabe bipolarer Substanzen ausreichend, um die Ablösung, auch Elution genannt, zu erreichen. Die Maskierung der Bindungsstellen ist eine weitere Methode, die häufig bei monoselektiven Adsorptionen verwendet wird.

Zur Quantifizierung der Einzelstoffadsorption dient eine Massenbilanz an der Adsorbentoberfläche. Die Änderung der Konzentration c des Adsorbats im Suspensionsvolumen V_l entspricht gerade der Veränderung der Beladung q der Adsorbentmasse m (Gl.2.37):

$$V_l \cdot (c_0 - c) = m \cdot (q - q_0) \quad (2.37)$$

Aus Gl.2.37 lässt sich unter der Annahme einer zunächst unbeladenen Oberfläche ($q_0=0$) die Arbeitsgrade der Adsorption herleiten (Gl.2.38). Nach hinreichend langer Zeit bildet sich ein dynamischer Gleichgewichtszustand zwischen der Konzentration c^* und der Beladung q^* auf dem Adsorbenten aus. Eine vollständige Adsorptionsisotherme ist aus Versuchen mit veränderlicher Ausgangskonzentration c_0 oder variablem Verhältnis V_l/m aufnehmbar. Beide Varianten sind in Abb.2.12 dargestellt.

$$q = -\frac{V_l}{m} \cdot (c_0 - c) \quad (2.38)$$

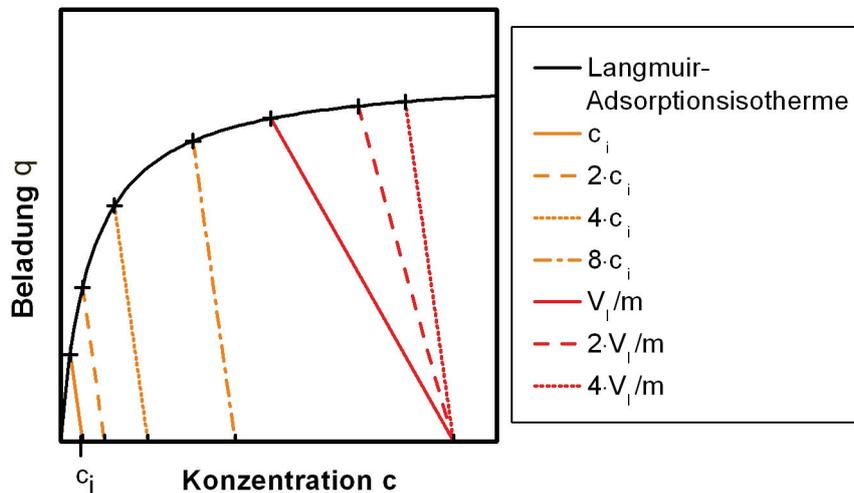


Abb.2.12: Schematische Langmuir-Adsorptionsisotherme mit verschiedenen Arbeitsgraden

Für die theoretische Beschreibung des Adsorptionsverhaltens existieren verschiedene Ansätze (Langmuir, Freundlich, BET, etc.). Adsorptionsvorgänge von Proteinen an Ionenaustauscheroberflächen, wie sie in dieser Arbeit zum Einsatz kommen, lassen sich mit dem Ansatz von Langmuir beschreiben (Ghosh 2006); es gilt Gl.2.39. Langmuir geht von monomolekularen Adsorptionsschichten bei einer definierten Anzahl an Bindungsplätzen aus. q_{max} steht dabei für die maximale Kapazität der vollständig beladenen Oberfläche, K_D für die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation.

$$q^* = \frac{q_{max} \cdot c^*}{K_D + c^*} \quad (2.39)$$

2.3 Klassische Fest-Flüssig-Trennung

2.3.1 Sedimentation

Kräfte auf Partikel im Fluid

Ein Fluid überträgt Druck- und Widerstandskräfte auf die Oberfläche eines Partikels. Je kleiner ein Partikel bzw. je größer die spezifische Oberfläche, desto größer ist der Einfluss dieser Kräfte (Stieß 2008).

Es wirken zwei Arten von Druckkräften, der statische und der dynamische Auftrieb. Der statische Auftrieb beruht auf der Ausbildung eines Druckgradienten im Fluid, sofern dieses einem äußeren Beschleunigungsfeld ausgesetzt ist. Proportional zur Fluidichte ρ_l überträgt der Gradient eine Druckkraft auf die Partikeloberfläche. Die resultierende Kraft F_A ergibt sich aus der Integration über die gesamte Oberfläche. Für die Betrachtung eines Partikels im Erdschwerefeld g gilt Gl.2.40:

$$\vec{F}_A = -V_p \cdot \rho_l \cdot \vec{g} \quad (2.40)$$

Der dynamische Auftrieb resultiert aus einer unsymmetrischen Druckverteilung an der Partikeloberfläche, hervorgerufen von einer unsymmetrischen Umströmung. Diese kann aufgrund einer unregelmäßigen Partikelform, einer Eigenrotation des Partikels (Magnus-Kraft) oder Schergefällen in wandnahen Schichten (Saffman-Kraft) zustande kommen. Der dynamische Auftrieb wird in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Widerstandskräfte entstehen aufgrund einer Relativbewegung zwischen Fluid und Partikel. Ist die Bewegung senkrecht zur Anströmrichtung, so sind die Widerstandskräfte identisch mit dem dynamischen Auftrieb. In Anströmrichtung tritt jedoch eine weitere Kraftkomponente in Erscheinung. Die Widerstandskraft F_W definiert sich dabei nach Gl.2.41:

$$\vec{F}_W = c_W(\text{Re}_d) \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_p^2 \cdot \frac{\rho_l}{2} \cdot |\vec{v}_r| \cdot \vec{v}_r \quad (2.41)$$

Durch die Betrachtung der Relativgeschwindigkeit v_r zwischen Partikel und Fluid ist es unerheblich, ob es sich um ein ruhendes oder ein bewegtes Fluid handelt. Die Strömungszustände und die Reynoldszahl Re_d basieren allerdings auf den absoluten Geschwindigkeiten. Für den Widerstandsbeiwert c_W existieren eine Vielzahl von Messergebnissen in Form von Diagrammen und Gleichungen. Der c_W -Wert für die Umströmung einer Kugel hängt von der Reynoldszahl der Kugelumströmung ab (Gl.2.42):

$$\text{Re}_d = \frac{v \cdot d_p \cdot \rho_l}{\eta} \quad (2.42)$$

Der Verlauf dieser Abhängigkeit wird in vier Bereiche von laminar bis turbulent eingeteilt. In dieser Arbeit interessiert nur der Stokes-Bereich ($\text{Re}_d < 0,25$) der laminaren Umströmung (Gl.2.43). Zusätzlich steigt der c_W -Wert mit sinkender Spherizität der Kugel (Kraume 2004). Widerstandsbeiwerte anderer Geometrien fast Hölzer zusammen (Hölzer 2007). Aufgrund der geringen Abweichungen im Stokes-Bereich ist es jedoch üblich, sich auf den Fall der idealen Kugel zu beschränken.

$$c_W = \frac{24}{\text{Re}_d} \quad (2.43)$$

Im ruhenden Fluid vereinfacht sich Gl.2.41 unter Berücksichtigung von Gl.2.42-2.43 zur Stokes'schen Widerstandskraft (Gl.2.44).

$$F_W = 3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_p \cdot v \quad (2.44)$$

Als Maß für die Energiedissipation durch den Widerstand wird die Mobilität D eingeführt (Gl.2.45). Im Fall der Stokes'schen Reibung leitet sie sich direkt aus Gl.2.44 her.

$$D = \frac{v}{F_{ext}} = \frac{1}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_p} \quad (2.45)$$

Die Trägheit eines Partikels bzw. dessen Mobilität entscheiden darüber, ob es einer umgebenden Strömung folgen kann. Zur Beurteilung wird die Stokeszahl St herangezogen (Gl.2.46). Sie beschreibt das Verhältnis von Relaxationszeit eines Partikels, also der Zeit, die das Partikel benötigt, um unter äußerem Kräfteinfluss aus einem ruhenden Anfangszustand in eine konstante Bewegung versetzt zu werden, und einer für die Strömung charakteristischen Zeit t_{char} , beispielsweise der Verweilzeit im System. Bei Stokeszahlen $St \ll 1$ folgt das Partikel der Strömung trägheitslos.

$$St = \frac{m/D}{t_{char}} \quad (2.46)$$

Sedimentation im Erdschwere- und Zentrifugalfeld

Die Sedimentationsgeschwindigkeit eines einzelnen Partikels in einem unendlich ausgedehnten Fluid lässt sich anhand einer Kräftebilanz entsprechend dem 2. Newton'schen Gesetz ermitteln (vgl. Kap.3.1). Liegt keine Partikelbeschleunigung vor, berechnet sich die stationäre Sinkgeschwindigkeit aus dem Gleichgewicht (Gl.2.47) von Gewichtskraft F_g , Auftriebs- und Widerstandskraft.

$$\vec{F}_g = \vec{F}_A + \vec{F}_W \quad (2.47)$$

Unter Berücksichtigung der Gewichtskraft (Gl.2.48) ergibt sich im Stokes-Bereich die Sinkgeschwindigkeit v_{St} eines Einzelpartikels gemäß Gl.2.49:

$$\vec{F}_g = V_p \cdot \rho_p \cdot \vec{g} \quad (2.48)$$

$$\vec{v}_{St} = \frac{\Delta\rho \cdot d_p^2 \cdot \vec{g}}{18 \cdot \eta} \quad (2.49)$$

Bei der Übertragung der Sedimentation vom Erdschwere- ins Zentrifugalfeld erhöht sich die Beschleunigung gegenüber der Erdbeschleunigung um den Zentrifugalwert (C -Wert). Dieser setzt die radiale Beschleunigung ins Verhältnis zur Erdbeschleunigung (Gl.2.50):

$$C = \frac{r \cdot \omega^2}{g} \quad (2.50)$$

$$\text{mit } \omega = 2 \cdot \pi \cdot n \quad (2.51)$$

Ist der maximale Sedimentationsweg klein im Vergleich zur mittleren, radialen Position des Partikels während der Sedimentation, so bietet sich als Vereinfachung die so genannte Lang-

armnäherung an, bei der der C -Wert als über den Sedimentationsweg konstant angenommen und mit der mittleren radialen Position berechnet wird (Stahl 2004).

Unter Vernachlässigung von Coriolis- und Radialbeschleunigung kann für den Stokes-Bereich die radiale Sinkgeschwindigkeit analog zu Gl.2.49 angegeben werden (Gl.2.52):

$$\bar{v}_{St} = \frac{\Delta\rho \cdot d_p^2 \cdot C \cdot \bar{g}}{18 \cdot \eta} \quad (2.52).$$

Bei der Sedimentation ungeflockter Suspensionen unterscheidet man abhängig von der Konzentration verschiedene Bereiche der Sedimentationsgeschwindigkeit (Beiser 2005). Für Konzentrationen $c_v < 0,25\%$ ist der Abstand zwischen den Partikeln so groß, dass weiterhin der Ansatz für Einzelpartikel Gültigkeit besitzt (Schubert et al. 1990). Bei höheren Konzentrationen spielen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln eine dominierende Rolle und es kann zu Entmischungseffekten in der Suspension kommen. Bei noch höheren Konzentrationen führen die verstärkten Wechselwirkungen zu einer gleichmäßigen Sedimentation des gesamten Systems (Zonensedimentation). Theoretische Ansätze zur Beschreibung des Sedimentationsverhaltens gelten lediglich für einzelne Konzentrationsbereiche und lassen nur eine Abschätzung der Verhältnisse zu.

Durch die Veränderung der Physikochemie einer Suspension (vgl. Kap.2.2) kann eine Flockung in der Suspension hervorgerufen werden. Eine Verstärkung der resultierenden Haftkräfte ermöglicht die Ausbildung größerer Agglomerate, die im Vergleich zu Einzelpartikeln schneller sedimentieren. Die theoretische Beschreibung dieser Systeme stellt sich als sehr komplex dar; Flockenbildung und Sinkgeschwindigkeit sind nicht vorauszuberechnen (Stieß 2008). Ausgehend von der Einzelpartikelbetrachtung und von experimentellen Daten geflockter Suspensionen ist lediglich die Übertragung und Extrapolation auf verschiedene Zustandsbereiche möglich.

2.3.2 Kuchenbildende Filtration

Der Filtrationsprozess bei der kuchenbildenden Filtration unterteilt sich in drei Phasen: Bildung, Durchströmung bzw. Waschung und Entfeuchtung des Filterkuchens. Flüssigkeitstransport und Druckverlust im Filterkuchen lassen sich mit dem Modell der Durchströmung poröser Haufwerke beschreiben.

Durchströmung poröser Haufwerke

Wichtigste Größe zur Beschreibung eines porösen Haufwerks ist die Porosität ε , das Verhältnis von Hohlraum- V_H und Haufwerksvolumens V_c (Gl.2.53). Für den Wertebereich gilt $0 < \varepsilon < 1$. Über die Bestimmung des Feststoffvolumens V_s bzw. der -masse m_s und der Haufwerkshöhe h_c ist unter Berücksichtigung der Grundfläche A eine messtechnische Erfassung der Gesamtporosität möglich. Diese setzt sich aus der Packungs- und der Innenporosität der Partikel zusammen. Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien weisen keine Innenporositäten auf, so dass im Weiteren stets die Packungsporosität betrachtet wird.

$$\varepsilon = \frac{V_H}{V_c} = 1 - \frac{V_s}{V_c} = 1 - \frac{m_s}{\rho_s \cdot h_c \cdot A} \quad (2.53)$$

Bei der theoretischen Beschreibung der Durchströmung poröser Haufwerke ist das Ziel, einen Zusammenhang zwischen Druckverlust am Haufwerk, Strömungsgeschwindigkeit und Haufwerks- bzw. Partikeleigenschaften zu bestimmen (Abb.2.13). Dabei wird von einer homogenen, isotropen Schicht konstanten Querschnitts sowie einer stationären, isothermen Durchströmung mit einem inkompressiblen Newton'schen Fluid ausgegangen. Die innere Struktur des Haufwerks wird durch seine Porosität ε und eine charakteristische Länge x beschrieben. Als charakteristische Länge können beispielsweise der Partikeldurchmesser oder der hydraulische Durchmesser gewählt werden.

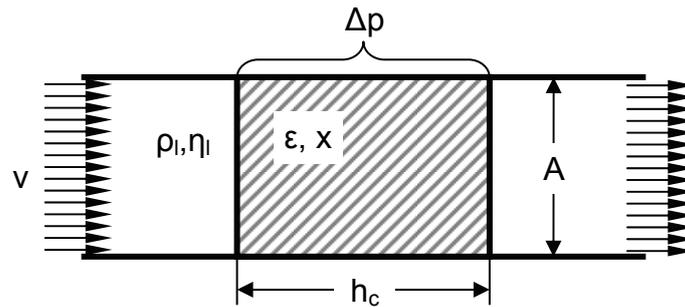


Abb.2.13: Einflussgrößen und Modell zur Durchströmung poröser Haufwerke

Der grundlegende Ansatz zur Berechnung des Druckverlusts bei laminarer Durchströmung ist in Gl.2.54 in Abhängigkeit des hydraulischen Durchmessers d_h dargestellt (Kraume 2004). Im Vergleich zur Betrachtung eines einzelnen Partikels hängt der Widerstandsbeiwert c_w zusätzlich von Haufwerkeigenschaften ab. Die existierenden Berechnungsmodelle unterscheiden sich vor allem in der Berechnung des Widerstandsbeiwerts und des hydraulischen Durchmessers. Zur Anwendung auf einen breiteren Reynoldszahlenbereich berücksichtigen viele Modelle zusätzlich einen turbulenten Anteil (z.B. zäh-turbulente Durchströmung nach Ergun).

$$\Delta p = c_w \cdot \frac{\rho_l}{2} \cdot v^2 \cdot \frac{h_c}{d_h} \quad (2.54)$$

Die Permeabilität oder Durchlässigkeit einer porösen Schicht fasst nun den Einfluss von Widerstandsbeiwert und hydraulischem Durchmesser zusammen und ist somit eine Grundgröße zur Charakterisierung des Haufwerks. Sie ist abhängig von der Porosität und der Struktur des Haufwerks sowie von der Größe, Größenverteilung, Form und Oberflächenbeschaffenheit des jeweiligen Partikelkollektivs.

In der klassischen Filtration bilden sich die Filterkuchen im Allgemeinen als gleichmäßige Zufallspackungen aus. Daraus folgen eine isotrope Struktur des Filterkuchens und die Übereinstimmung von Volumen-, Flächen- und Linienporosität. Typische Porositäten von Filterkuchen liegen im Bereich $0,4 < \varepsilon < 0,9$. Abweichungen von der isotropen Struktur können sich durch Rand- oder Entmischungseffekte ergeben, wobei Randeffekte ab einem Filterflächen-Partikelgrößen-Verhältnis von $d_F/d_p > 20$ vernachlässigt werden können (Stieß 2008). Durch die Überlagerung zusätzlicher Kraftfelder, wie z.B. eines magnetischen Feldes bilden sich Vorzugsrichtungen innerhalb des Haufwerks aus, wodurch die isotrope Struktur verloren geht. Auch die Partikelgröße hat einen Einfluss auf die Porosität einer Packung. Vor allem bei kleinen Partikeln führen interpartikuläre Wechselwirkungen zu einer verstärkten Agglomeratbildung und zu Filterkuchen mit deutlich höherer Porosität. Ebenso beeinflusst die Breite der

Partikelgrößenverteilung die Porosität der Packung. Da in diesem Fall kleinere Partikel die Zwischenräume zwischen den größeren Partikeln ausfüllen, ergeben sich dichtere Packungen bzw. geringere Porositäten als bei monodispersen und engen Größenverteilungen.

Obwohl die Permeabilität in starkem Maße von den vorgestellten Parametern abhängt, berücksichtigen die meisten Modelle zur Beschreibung der Permeabilität hauptsächlich den mittleren Partikeldurchmesser oder den Sauterdurchmesser d_s als charakteristische Länge und die Porosität des Haufwerks (Gl.2.55). Die weiteren Einflussgrößen werden in Konstanten zusammengefasst, die großteils empirischer Natur sind.

$$P_c = \frac{d_s^2}{C \cdot (\varepsilon)} \quad (2.55)$$

Der Unterschied zwischen den Modellen liegt in der Porositätsfunktion $\varphi(\varepsilon)$ und in der Gültigkeit in verschiedenen Reynoldszahlbereichen. Einen ausführlichen Überblick über die verschiedenen Modelle, Porositätsfunktionen und Konstanten gibt Sorrentino (Sorrentino 2002). Mit Hilfe der Permeabilität folgt nun für laminare Strömungen ein einfacher Zusammenhang zwischen Druckverlust und Durchströmungsgeschwindigkeit (Gl.2.56):

$$\Delta p = \frac{\eta \cdot h_c \cdot v}{P_c} \quad (2.56)$$

Zu Beschreibung der Permeabilität gehen Carman und Kozeny davon aus, dass die Poren im Filterkuchen durchgängige Kapillaren mit zylindrischem Querschnitt bilden. Kontaktstellen zwischen den Partikeln bleiben vernachlässigt. In realen Haufwerken existiert ein wesentlich komplexeres Poren- und Kanalsystem, es hat sich dennoch als ausreichend erwiesen, eine vereinfachte konstante Zylinderstruktur zu Grunde zu legen (Kraume 2004). Dieses Kapillarmodell leitet sich nur aus Partikeleigenschaften her, ohne auf häufig unbekannte Haufwerkscharakteristika wie die Kapillardruckkurve oder Porengrößenverteilung zurückgreifen zu müssen. Der Druckverlust lässt sich analog zur Durchströmung von Rohren oder Kanälen nach dem Ansatz von Hagen und Poiseuille beschreiben (Gl.2.57):

$$v_{Pore} = \frac{r_h^2 \cdot \Delta p}{k_0 \cdot \eta \cdot h_{eff}} \quad (2.57)$$

Dabei wird die Struktur des Porensystems durch den mittleren, hydraulischen Durchmesser bzw. Radius (Gl.2.58) einer Einzelpore und den Formfaktor für Zylinderporen k_0 beschrieben. Der hydraulische Durchmesser ist über die spezifische Porenoberfläche S_V oder den Sauterdurchmesser d_s definiert. Ursprünglich galt für $k_0=2$, er wurde aber wegen besserer Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu $k_0=2,5$ korrigiert (Kraume 2004).

$$d_h = 4 \cdot r_h = 4 \cdot \frac{\text{durchströmtes Volumen}}{\text{benetzte Fläche}} = 4 \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \cdot \frac{1}{S_V} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \cdot d_s \quad (2.58)$$

Die effektive Kanallänge durch das Haufwerk h_{eff} ist durch die Verwundenheit der Kapillaren größer als die eigentliche Haufwerkshöhe. Ihr Verhältnis wird als Tortuosität τ bezeichnet (Gl.2.59). Als Zahlenwert bestimmte Carman $\tau = \sqrt{2}$ (Sorrentino 2002).

$$\tau = \frac{h_{eff}}{h_c} \quad (2.59)$$

Die Dupoit-Korrektur gibt einen Zusammenhang zwischen der freien Strömungsgeschwindigkeit v und der Geschwindigkeit in einer Pore v_{Pore} an (Gl.2.60). Die Geschwindigkeit in einer Pore erhöht sich aufgrund der geringeren freien Querschnittsfläche.

$$v_{Pore} = \frac{v}{\varepsilon} \cdot \tau \quad (2.60)$$

Unter Berücksichtigung von Gl.2.58-2.60 ergibt sich aus Gl.2.57 schließlich der Druckverlust im Haufwerk zu Gl.2.61:

$$\Delta p = \frac{36 \cdot k_0 \cdot \tau^2}{d_s^2} \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \eta \cdot h_c \cdot v \quad (2.61)$$

Aus dem Vergleich mit Gl.2.55 und 2.56 lassen sich die Konstante C und die Porositätsfunktion φ nach dem Ansatz von Carman und Kozeny bestimmen (Gl.2.62 und 2.63):

$$C = 36 \cdot k_0 \cdot \tau^2 = 180 \quad (2.62)$$

$$\varphi = \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \quad (2.63)$$

Kuchenbildung

Bei der kuchenbildenden Filtration wird der Feststoff durch ein Filtermedium bzw. durch bereits darüber aufgebaute Feststoffbrücken zurückgehalten, während die Flüssigkeit aufgrund eines treibenden Potentials durch den Kuchen und das Filtermedium hindurchströmt. Das treibende Potential kann durch Gasdifferenzdruck als Über- oder Unterdruck, mechanischen Druck, hydrostatischen Druck im Erd- oder Zentrifugalfeld zustande kommen. Nach dem Aufbau der Feststoffbrücken sind diese für die eigentliche Filtrationswirkung verantwortlich. Aus diesem Grund ist es auch möglich, die Porenweiten des Filtermediums größer als den mittleren Partikeldurchmesser zu wählen, wodurch der Durchströmungswiderstand des Filtermediums reduziert und Verstopfungen vorgebeugt wird. Zu Beginn der Filtration kommt es aufgrund der großen Maschenweiten zu einem Feststoffdurchschlag, dem so genannten Trübstoß. Im Folgenden unterbinden die sich aufbauenden Feststoffbrücken weitere Partikelverluste. Für eine schnelle Brückenbildung ist eine ausreichend hohe Feststoffkonzentration ($c_s > 10\%$) Voraussetzung. Die Filtermedien müssen eine hinreichende mechanische Festigkeit, eine Verträglichkeit mit der Suspension und die Gewährleistung einer guten Kuchenabnahme aufweisen (Schubert et al. 1990).

In der vorliegenden Arbeit wird die Prozessvariante mit zeitlich konstanter Druckdifferenz betrachtet. Durch den ansteigenden Durchströmungswiderstand nimmt die Kuchenbildungskinetik im Verlauf der Filtration ab. Das Ende der Kuchenbildung ist gekennzeichnet durch das Eindringen des Flüssigkeitsspiegels in das gebildete Haufwerk. Die Kinetik der Kuchenbildung ist maßgeblich von der Strömungsgeschwindigkeit V/t , der Filterfläche A , der Druckdifferenz Δp , der Viskosität η und dem Durchströmungswiderstand R abhängig. Für ein Newton'sches Fluid lässt sich eine einphasige, laminare Durchströmung eines inkompressiblen Filterkuchens mit der Gleichung von Darcy beschreiben (Gl.2.64). Dabei werden Schwer- und andere Massenkräfte vernachlässigt. Eine detaillierte Betrachtung des Filterkuchenaufbaus und dessen Bilanzierung nimmt Alles vor (Alles 2000).

$$\frac{dV_l}{dt} = \frac{A \cdot \Delta p}{\eta_l \cdot R} \quad (2.64)$$

Der Durchströmungswiderstand setzt sich additiv aus dem Widerstand des Filterkuchens R_c und des Filtermediums R_m zusammen. Ersterer ergibt sich aus der Multiplikation des spezifischen Filterkuchenwiderstands r_c , dem Kehrwert der Permeabilität P_c , mit der Filterkuchenhöhe h_c (Gl.2.65). Der Filtermediumswiderstand hängt nicht nur vom gewählten Filtermedium ab, sondern auch von dessen Interaktion mit den Bestandteilen der Suspension.

$$R = r_c \cdot h_c + R_m = \frac{h_c}{P_c} + R_m \quad (2.65)$$

Da die zeitlich veränderliche Kuchenhöhe h_c messtechnisch nur schwer zugänglich ist, wird über den dimensionslosen Konzentrationsbeiwert κ und die Volumenkonzentration c_v ein Zusammenhang zum leicht erfassbaren Filtratvolumen V_l aufgestellt (Gl.2.66 und 2.67):

$$\kappa = \frac{c_v}{1 - c_v - \varepsilon} \quad (2.66)$$

$$\text{mit } c_v = \frac{V_s}{V_{ges}} \quad (2.67)$$

Zeitabhängig ergeben sich hieraus Kuchenhöhe (Gl.2.68) und Filtratvolumen (Gl.2.69):

$$\frac{dh_c}{dt} = \frac{\kappa \cdot \Delta p}{\eta_l \cdot (r_c \cdot h_c + R_m)} \quad (2.68)$$

$$\frac{dV_l}{dt} = \frac{A \cdot \Delta p}{\eta_l \cdot \left(r_c \cdot \kappa \cdot \frac{V_l}{A} + R_m \right)} \quad (2.69)$$

In Form einer Geradengleichung folgt aus der Integration von Gl.2.69 die für die Kuchenfiltration charakteristische Grundgleichung (Gl.2.70) (Ruth et al. 1933):

$$\frac{t}{V_l} = \frac{\eta_l \cdot r_c \cdot \kappa}{2 \cdot \Delta p \cdot A^2} \cdot V_l + \frac{\eta_l \cdot R_m}{\Delta p \cdot A} = a \cdot V_l + b \quad (2.70)$$

Aus dem in einem Filtrationsexperiment bei konstanter Druckdifferenz gemessenen Filtratvolumen und der dazugehörigen Filtrationszeit (Abb.2.14-links) kann das charakteristische t/V - V -Diagramm erstellt werden (Abb.2.14-rechts). Aus der Geradensteigung a und dem Ordinatenabschnitt b lassen sich bei bekannter Porosität ε der spezifische Filterkuchenwiderstand r_c (Gl.2.71) und der Widerstand des Filtermediums (Gl.2.72) berechnen.

$$r_c = \frac{2 \cdot \Delta p \cdot A^2 \cdot a}{\eta_l \cdot \kappa} \quad (2.71)$$

$$R_m = \frac{\Delta p \cdot A \cdot b}{\eta_l} \quad (2.72)$$

Dieser Geradenverlauf gilt allerdings nur für eine ideale Filtration. Durch die Auftragung experimenteller Daten lässt sich schnell ein Abweichen vom Idealverhalten feststellen (Gösele und Alt 2005). Gerade zu Beginn der Filtration ergeben sich oft größere Abweichungen, da sich in diesem Bereich kleinste Mess- und Verfahrensungenauigkeiten deutlich auf

den initialen Kurvenverlauf auswirken. So können bereits das nicht schlagartige Aufsteuern des Differenzdrucks oder der zeitliche Versatz zwischen Filtratanfall und der Registrierung auf der Waage Fehler hervorrufen. Stahl schlägt deshalb eine Korrektur des anfänglichen Bereichs durch das Einführen einer Todzeit und eines Todvolumens vor (Stahl 2004). Svarovsky wählt analog bei der Integration von Gl.2.69 untere Grenzen für Filtrationszeit und Filtratvolumen, bei denen sich diese Ungenauigkeiten bereits nicht mehr auswirken (Svarovsky 1981). Sedimentieren die Partikel in der Flüssigkeit aus oder entmischt sich der Feststoff in der Suspension, so besitzt die Geradengleichung ebenfalls keine Gültigkeit mehr, da lokal keine konstante Suspensionszusammensetzung vorliegt. Ebenso führt ein kompressibler Filterkuchen zur Abweichung vom Geradenverlauf. Zu Beginn der Filtration zeigt ein kompressibler Filterkuchen noch ein der Gleichung entsprechendes Verhalten, er wird jedoch mit zunehmender Dicke zum Filtermedium hin komprimiert, so dass der Widerstand ansteigt. Ist die Kompressibilität nicht zu stark ausgeprägt, können die verwendeten Haufwerksgrößen über dessen Volumen gemittelt werden, um weiterhin mit inkompressiblem Materialverhalten zu rechnen (Alles und Anlauf 2003). Kompressibilität tritt vor allem bei hohen Filtrationsdrücken, feinen, verformbaren oder geflockten Partikeln und hohen Feststoffkonzentrationen auf.

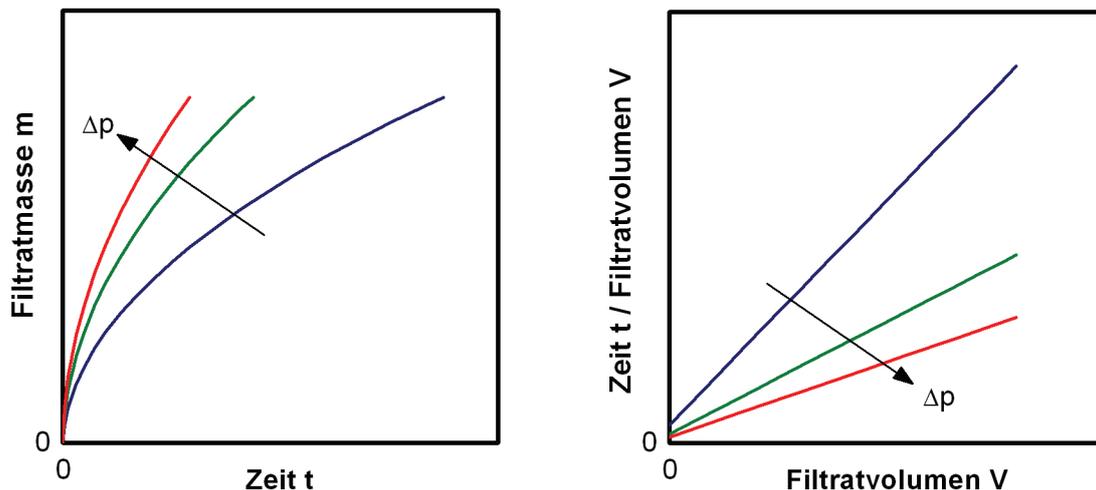


Abb.2.14: Schematischer Verlauf von Filtratkurven (links) und charakteristischen t/V - V -Kurven (rechts) in- oder leicht kompressibler Filterkuchen

Abweichungen vom Geradenverlauf auch bei idealer Filtration ergeben sich bei der Verwendung von Filterpressen, die auf beiden Seiten der Filterkammer filtrieren und einen Filterkuchen aufbauen. Wachsen gegen Ende des Filtrationsvorgangs beide Filterkuchen zusammen, so gelten die Zusammenhänge nach Gl.2.70 nicht mehr. Zusätzliche Suspensionszufuhr führt zu einer Kompaktierung der Haufwerksstruktur, d.h. Porosität und Filterkuchenwiderstand sind stark von der Prozessdauer abhängig.

Durchströmung/ Kuchenwaschung

Nach Abschluss der Filterkuchenbildung schließt sich je nach Prozess eine Waschung des gebildeten Haufwerks an. Grundsätzlich lässt sich zwischen den zwei Arten der Verdrängungs- und der Verdünnungswäsche unterscheiden (Ruslim et al. 2006). Bei der Verdrängungswäsche durchströmt die Waschflüssigkeit den zuvor gebildeten Filterkuchen und

verdrängt dabei die Mutterflüssigkeit mit den Verunreinigungen aus dem Porensystem. Die Kinetik der Durchströmung lässt sich mit Gl.2.54 beschreiben. Detaillierte Darstellungen der Aufreinigungsmechanismen gibt Ruslim (Ruslim 2008). Da lediglich das Porenvolumen des Haufwerks durchströmt wird, zeichnet sich die Verdrängungswäsche durch einen geringen Wasserverbrauch aus. Allerdings sind Poren- und Zwickelflüssigkeit nicht oder schlecht zugänglich, so dass diese nur schlecht ausgetauscht werden können. Bei der Verdünnungswäsche wird Waschflüssigkeit im Überschuss zugegeben, der Filterkuchen vollständig resuspendiert und erneut filtriert. Auch schlecht zugängliche Bereiche des Filterkuchens werden dadurch aufgereinigt, der Waschflüssigkeitsverbrauch ist aber dementsprechend hoch. Eine wichtige Größe zur Bewertung des Waschergebnisses ist das Waschverhältnis δ . Es setzt den Wasserverbrauch mit der Feststoffmenge bzw. dem Porenvolumen im Haufwerk ins Verhältnis. Die Definition nach Gl.2.73 verwendet die Waschfluidmenge m_l und die Feststoffmasse m_s im Prozessraum. Da es unerheblich ist, ob der Feststoff als Filterkuchen vorliegt, lassen sich Verdrängungs- und Verdünnungswäsche miteinander vergleichen.

$$\delta_m = \frac{m_l}{m_s} \quad (2.73)$$

Die Güte der Aufreinigung wird anhand der abnehmenden Verunreinigungskonzentration bewertet. Diese wird meist als Massenkonzentration bezogen auf die Anfangskonzentration der Verunreinigung angegeben (Gl.2.74). Die Bestimmung erfolgt sowohl im Filtrat als auch im Filterkuchen. Bei der Bestimmung im Filtrat kann eine gesamte Waschkurve in einem Versuch aufgenommen werden, die Messwerte sind aber stärker fehlerbehaftet als die Messungen an einzelnen Filterkuchen.

$$c_i^* = \frac{c_i}{c_0} \quad (2.74)$$

Der Trenngrad η eines Waschschruttes i lässt sich aus dem Quotienten zweier normierter Konzentrationen berechnen (Gl.2.75):

$$\eta_i = \frac{c_i^*}{c_{i-1}^*} \quad (2.75)$$

Entfeuchtung

Die dritte Phase ist die Entfeuchtung des Filterkuchens. Hierbei wird in der Regel als treibendes Potential der gleiche Gasdifferenzdruck wie bei der Kuchenbildung und Durchströmung verwendet. Zur Kennzeichnung des Flüssigkeitsgehaltes im Filterkuchen dient die Sättigung S (Gl.2.76). Sie gibt das Verhältnis von Flüssigkeitsvolumen V_l und Hohlraumvolumen V_H an.

$$S = \frac{V_l}{V_H} = \frac{V_l}{\varepsilon \cdot V_c} \quad (2.76)$$

Oftmals wird wegen der schlechten Zugänglichkeit des Hohlraumvolumens zur Beschreibung des Flüssigkeitsanteils im Filterkuchen auch die aus den jeweiligen Massen bestimmbare Restfeuchte RF verwendet (Gl.2.77).

$$RF = \frac{m_l}{m_s + m_l} \quad (2.77)$$

Zu dem Zeitpunkt, an dem der Flüssigkeitsspiegel in den Filterkuchen eintritt, sind alle Poren gesättigt ($S=1$). Mit beginnender Entfeuchtung bzw. Untersättigung ($S<1$) entsteht aus dem Zwei- ein Dreiphasensystem, in dem Kapillareffekte berücksichtigt werden müssen.

Der Druckunterschied an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft wird als Kapillardruck p_k bezeichnet. Für den Fall einer kugelförmigen Grenzfläche ergibt er sich mit dem Kapillarradius r , der Oberflächenspannung σ und dem Benetzungswinkel δ aus der Laplace-Gleichung (Gl.2.78):

$$p_k = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\delta}{r} \quad (2.78)$$

Da in einem Haufwerk nie eine einheitliche Porengröße, sondern immer eine Porengrößenverteilung vorliegt, werden beim Anlegen eines Gasdifferenzdrucks zunächst alle Poren mit geringerem Kapillardruck entfeuchtet. Gemäß Gl.2.78 handelt es sich dabei um die größeren Poren. Charakteristisch für den Entfeuchtungsvorgang ist der Gasdurchbruch, der nach Entleeren der größten Poren, auftritt. Bedingt hierdurch kann die Luft durch die entleerten Haufwerksporen hindurchströmen, was ein Zusammenbrechen der Druckdifferenz und ein Ende der Entfeuchtung zur Folge hat.

Kontinuierliche Betriebsweise

Im Betrieb schließen sich an die dargestellten Filtrationsabschnitte zusätzlich die Kuchenabnahme bzw. Entfernung aus dem Filtrationsraum und gegebenenfalls eine Reinigungsphase an. Die apparative Umsetzung kann sowohl diskontinuierlich, beispielsweise in Drucknutzen oder Filterpressen, als auch kontinuierlich, z.B. auf einem Trommelfilter, erfolgen. Eine ausführliche Übersicht über übliche Bauformen von Filtern und deren Einsatzgebieten geben Stieß und Stahl (Stahl 2004; Stieß 1994).

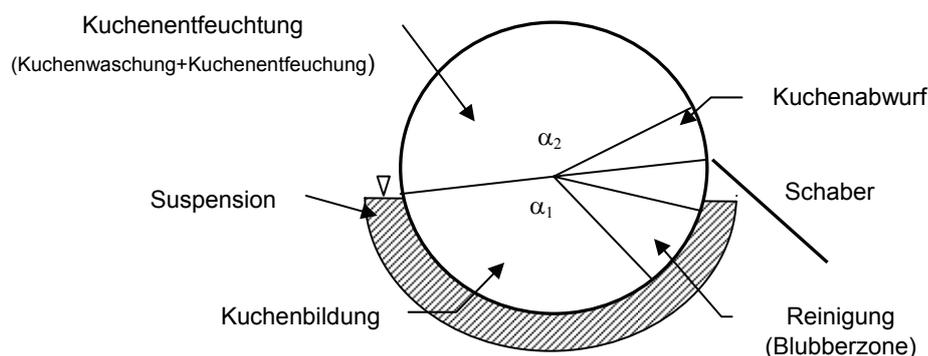


Abb.2.15: Verfahrenszonen eines Trommelfilters

In diskontinuierlicher Fahrweise kann die Dauer jedes Schrittes individuell eingestellt werden. In kontinuierlichem Betrieb hingegen liegen die Verhältnisse zueinander weitestgehend fest. Die Auslegung von Trommelfiltern erfolgt oftmals mittels Versuchen an einer Handfilterplatte, die einen Ausschnitt eines Filtersegments darstellt. Ähnlich der Rotation der Filtertrommel

wird sie händisch in einen Suspensionsbehälter ein- und ausgeschwenkt. Die Variation der Verweilzeiten und Betriebsparameter in den einzelnen Phasen der Filtration ermöglicht die Simulation verschiedener Trommelfilter bei minimalem experimentellem Aufwand. Der Querschnitt eines Trommelfilters lässt sich in unterschiedliche Zonen (Abb.2.15) einteilen. Die Prozesszeiten in den einzelnen Abschnitten sind über die Geometrie der Trommel miteinander verknüpft.

Die Trommeldrehzahl lässt sich über den Kuchenbildungswinkel α_1 aus der Kuchenbildungszeit t_1 bestimmen (Gl.2.79). Ein analoger Zusammenhang gilt für die Entfeuchtungszeit t_2 und den Entfeuchtungswinkel α_2 .

$$n = \frac{\alpha_1}{360} \cdot \frac{1}{t_1} \quad (2.79)$$

Die Höhe des gebildeten Kuchens h_c kann unter Vernachlässigung des Filtermediumswiderstands anhand von Gl.2.68 formuliert werden (Gl.2.80):

$$h_c = \sqrt{\frac{2 \cdot \kappa \cdot \Delta p \cdot t_1}{r_c \cdot \eta}} = \sqrt{\frac{2 \cdot \kappa \cdot \Delta p}{r_c \cdot \eta} \cdot \frac{\alpha_1}{360 \cdot n}} \quad (2.80)$$

Für den auf die Filterfläche A_F bezogenen spezifischen Feststoffmassendurchsatz am Trommelfilter ergibt sich somit der Zusammenhang nach Gl. 2.81:

$$\dot{m}_s = \frac{\dot{M}_s}{A_F} = n \cdot h_c \cdot \rho_s \cdot (1 - \varepsilon) = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot \sqrt{\frac{2}{r_c \cdot \eta}} \cdot \sqrt{\kappa} \cdot \sqrt{\Delta p} \cdot \sqrt{n} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_1}{360}} \quad (2.81)$$

2.4 Magnetseparation

2.4.1 Grundprinzipien der Magnetfeldimplementierung

Vormagnetisierung. Analog zur klassischen Flokkulation kann bei remanent magnetischem Material durch Vormagnetisieren eine magnetische Flockung hervorgerufen werden (vgl. Kap.2.2). Abhängig von auftretenden Scherbeanspruchungen bildet sich eine Agglomeratstruktur aus, wobei hohe Beanspruchungen u.U. eine Auflösung der gebildeten Flocken verursachen. Eine apparative Umsetzung ist leicht zu realisieren, da lediglich die Ausgangssuspension in einem Magnetfeld ausreichender Stärke aufmagnetisiert werden muss. Die Abtrennung erfolgt in klassischen Apparaten der Fest-Flüssig-Trennung.

Die Beschleunigung von Sedimentationsvorgängen und das Verhalten magnetischer Flocken unter Strömungseinfluss untersucht Stolarski durch die Vormagnetisierung remanenten Eisenoxids (Stolarski et al. 2007a). Fuchs zeigt, dass bei der klassischen Kuchenfiltration aufgrund zusätzlicher Partikelwechselwirkungen im Filterkuchen dieser insgesamt eine kompaktere Struktur und einen höheren Filtrationswiderstand annimmt (Fuchs 2005).

Hochgradientenmagnetseparation. Die Abtrennung von Partikeln im unteren Mikro- und Nanometerbereich oder mit geringer Suszeptibilität erfolgt normalerweise mittels der Hochgradienten Magnetseparation (HGMS). Dabei werden durch das Einbringen von magnetisierbaren Drahtmatrizen in ein vorwiegend homogenes Magnetfeld hohe Feldgradienten und somit hohe Magnetkräfte hervorgerufen. Aufgrund der kurzen Reichweite dieser Kräfte müssen zur effizienten Nutzung feine, dichte Matrixstrukturen eingesetzt werden, üblicherweise lockere Packungen aus Stahlwolle oder gestapelte Drahtnetze. Das Wirkprinzip ist mit einem magnetischen Tiefenfilter vergleichbar. Neben der Anlagerung der Partikel an die Drahtmatrix spielt auch die Abreinigung eine entscheidende Rolle. Dafür wird die Drahtmatrix aus dem Magnetfeld entfernt, oder es erfolgt eine Abschaltung des Magnetfelds. In beiden Fällen wirken keine Magnetkräfte mehr, die die Partikel an die Matrix binden, so dass sich diese abspülen lassen.

Mit dem Frantzscheider wurde bereits 1937 der erste Hochgradientenseparator patentiert. Die seitdem realisierten Bauformen unterscheiden sich je nach abzutrennender Partikelgröße oder gefordertem Durchsatz in der Geometrie des Magnetsystems, der Filterzelle und der Abscheidematrix (Svoboda 2004). Nachteilig an den bisherigen Umsetzungen sind die geringe Kapazität und die damit verbundene diskontinuierliche oder quasikontinuierliche Betriebsweise. Einen neuen, viel versprechenden Ansatz stellt die am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik entwickelte Hochgradientenmagnetzentrifugation (HGMZ) dar (Lindner et al. 2010; Stolarski 2010). Durch ein zusätzlich überlagertes Zentrifugalfeld ist die Abreinigung bei bestehendem Magnetfeld möglich. Auf diese Weise wird die Zulaufsuspension kontinuierlich in eine mit Magnetpartikeln angereicherte Phase und ein verarmtes Zentrat aufgetrennt.

Offene Gradientenmagnetseparation. Bei der Offenen Gradienten Magnetseparation (OGMS) wird auf den Einsatz einer HGMS-Matrix verzichtet, die Abtrennung erfolgt auf Grund des externen Magnetfelds und dessen Feldgradienten. Auf diese Weise lassen sich die Kapazitäts-

limitierung und die Abreinigungsproblematik der Matrix umgehen. Auch wenn mittlerweile durch den Einsatz neuer Magnetwerkstoffe oder supraleitender Spulen hohe Feldstärken erreicht werden können, liegt die Anwendungsgrenze in der OGMS tendenziell bei größeren Partikeldurchmessern.

Die apparative Umsetzung reicht von einfachen Strömungsteilern (Fuchs 2005) bis hin zu komplexen Band- und Trommelmagnetscheidern (Svoboda 2004). Sidorenko berichtet von einer Ausführung mit supraleitendem Magneten innerhalb der Trommel zum Einsatz in der Eisenerzverarbeitung. Die Trommel dient dabei lediglich zum Feststofftransport, eine Entfeuchtung findet nicht statt. Im Fall von suspendiertem Zulauf führt dies zu hohen Flüssigkeitsanteilen in der abgetrennten Fraktion (Sidorenko et al. 1996).

Anders ist dies in den Arbeiten von Watson, in denen eine Magnetfeldüberlagerung über eine klassische Filtration erfolgt. Die Umsetzung findet zunächst in einer Labordrucknutsche statt, der ein Magnetfeld überlagert wird (Watson und Wang 1989). Durch die magnetische Kraft in Richtung des Filtermediums kommt es zu einer schnelleren Sedimentbildung. Klarer Überstand fließt über einen seitlichen Auslass oberhalb des Sediments ab. Durch Anlegen eines Vakuums unterhalb des Filtermediums erfolgt lediglich eine Konsolidierung und leichte Entfeuchtung. Zusätzlich erfolgt die kontinuierliche Umsetzung in einem Laborscheiben- und einem Labortrommelfilter (Watson und Li 1999). Allerdings achtet Watson bei der Prozessgestaltung nicht auf eine homogene Kuchenbildung. Vielmehr entstehen Partikelanhäufungen auf dem Filtermedium, während andere Bereiche frei bleiben. Das Vakuum bricht zusammen; es sind keine weitere Filtration oder Entfeuchtung mehr möglich. Auch wenn diese Arbeiten in weiten Teilen zu keiner Verbesserung der Filtration führen, sind sie als Vorstufe zu den Untersuchungen von Fuchs und der vorliegenden Arbeit zu sehen.

2.4.2 Magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration

In seinen Arbeiten zur magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration überlagert Fuchs in einer Drucknutsche einer klassischen Filtration ein externes Magnetfeld (Fuchs 2005; Fuchs et al. 2006). Durch die Verwendung eines supraleitenden Magneten werden hohe Flussdichten von mehreren Tesla erreicht, was die Untersuchung schwach magnetischer Produkte ermöglicht. Zur Vermeidung eines Kurzschlussstroms der Suspension findet die Kuchenbildung über den gesamten Filtrationsbereich statt. In den Endbereichen der Spule treten Feldgradienten in Richtung des Zentrums auf. Im Inneren herrscht ein nahezu homogener Feldverlauf, dennoch beobachtet auch Fuchs bei stärkeren Feldstärken eine ungleichmäßige Kuchenbildung, sieht sie aber im Gegensatz zu Watson als Grenze der Anwendbarkeit dieses Verfahrens.

Magnetfeldeinflüsse auf den Filtrationsprozess

Prinzipiell ist zwischen drei Anordnungen der Nutsche im Magnetfeld zu unterscheiden: der oberen, mittleren und unteren Position. Die Nutsche kann auch in den Bereichen zwischen diesen definierten Orten platziert werden, die auftretenden Magnetfeldeffekte fallen dort geringer, aber nicht grundsätzlich anders aus, weshalb diese Variationen keine weitere Berücksichtigung finden.

In der oberen Position wirken sowohl die externe Magnetkraft als auch die Druckkraft in Richtung des Filtermediums. Dieses befindet sich im Bereich des höchsten externen Feldgra-

dienten. Die Kraftwirkung des Magnetfelds auf die suspendierten Partikel bewirkt eine voreilende Sedimentation und einen voreilenden Sediment- bzw. Filterkuchenaufbau. Im Vergleich zur klassischen Filtration führt die beschleunigte Kuchenbildungskinetik zu höheren Filtrationswiderständen. Gegen Ende des Prozess handelt es sich zum Teil nicht mehr um eine Filtration, sondern lediglich um eine Durchströmung des Filterkuchens mit dem restlichen an Feststoff verarmten Überstand. Eigentlich sollten die Magnetkräfte auch zu einer geringeren Porosität im Filterkuchen und somit zu einer geringeren Restfeuchte auch bei vollständiger Sättigung des Haufwerks führen. Allerdings tragen die interpartikulären, magnetischen Wechselwirkungen zu einer Stabilisierung der Haufwerksstruktur bei. Die Effekte kompensieren sich gegenseitig, so dass in den experimentellen Untersuchungen kaum Veränderungen in der Porosität feststellbar sind.

Die mittlere Position befindet sich im axialen Spulenzentrum im Bereich des homogenen Feldes, so dass keine externen Magnetkräfte auftreten. Jedoch ist eine durch die interpartikulären, magnetischen Wechselwirkungen hervorgerufene strukturelle Änderung des Kuchenbaus beobachtbar. Diese führt zu einer größeren Permeabilität des Filterkuchens, was sich in einer schnelleren Kuchenbildungskinetik und einer besseren Durchströmbarkeit des Filterkuchens zeigt. Mit steigendem Magnetfeld und damit steigender Partikelmagnetisierung nimmt dieser Effekt bis zur Sättigungsmagnetisierung der Partikel zu. Bei einer weiteren Felderhöhung reduziert sich die Beeinflussung der Kuchenstruktur wieder. Da die Partikel keine höhere Magnetisierung annehmen, das Hintergrundfeld aber ansteigt, nimmt der Gradient um ein Partikel ab. Dieser wiederum ist aber für die Intensität der Wechselwirkung zwischen den Partikeln verantwortlich (vgl. Kap.2.2.1).

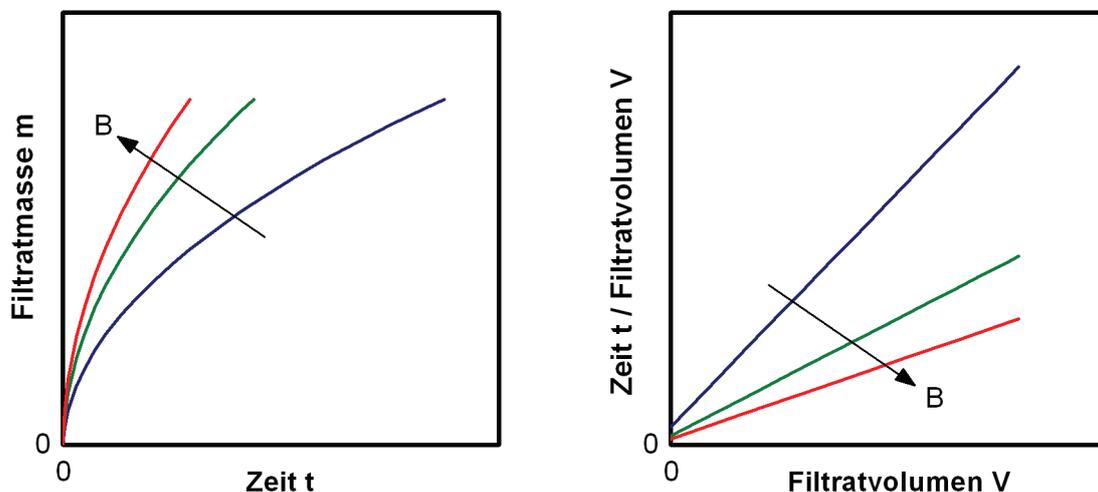


Abb.2.16: Auswirkungen der Magnetfeldüberlagerung in unterer Position auf Filtratkurve und t/V -Kurve

In der unteren Position kehren sich die für die obere Position gemachten Beobachtungen um; im Vergleich zur klassischen Filtration nimmt mit steigender Magnetfeldstärke die Filtrationskinetik zu bzw. der Filtrationswiderstand ab (Abb.2.16). Erneut befindet sich das Filtermedium am Ort des höchsten Feldgradienten, der nun allerdings in die Richtung weg vom Filtermedium ansteigt. Somit bewirkt das externe Magnetfeld eine Kraft auf die Partikel entgegen deren Bewegungsrichtung, weg vom Filtermedium. Dies führt zu einer deutlich

gehinderten Partikelsedimentation bzw. einer Abreicherung der Partikel in der Suspension in der Nähe des Filtermediums. Es kommt zunächst zu einem erhöhten Filtratanfall und zu einem verlangsamten Filterkuchenaufbau. Größere Feldstärken intensivieren diesen Effekt, bis die Magnetkräfte ausreichen, die Partikel vollständig vom Filtermedium fern zu halten. In diesem Fall bildet sich eine Partikelschicht an der Flüssigkeitsoberfläche aus. Die Flüssigkeit unterhalb läuft frei ab, lediglich das Filtermedium stellt einen gewissen Strömungswiderstand dar. Erst im Anschluss erfolgt eine kurze Kuchenbildungsphase bzw. ein Abscheiden der zuvor flotierten Partikel auf dem Filtermedium. Dieses Modell ist allerdings eher theoretischer Natur. In den meisten Fällen wirkt zusätzlich ein radialer Gradient, der zu einer Ringbildung der Partikel an der Nutscheninnenwand führt. In diesem Fall findet zwar auch kein Kuchenaufbau statt, dies tritt aber wegen eines abweichenden Verlaufs des radialen Gradienten bei anderen Feldstärken auf. Bei geringen Feldstärken, wenn die externen Feldgradienten nicht zu stark sind, ist eine Differenzierung zwischen diesen Zuständen nicht notwendig. Sobald der radiale Gradient dominiert, ist eine Auswertung der Filtrationsergebnisse mit den Ansätzen der klassischen Filtration nicht mehr möglich, da die Voraussetzung einer homogenen Kuchenbildung nicht mehr gewährleistet ist. Dennoch ist die Verhinderung des Kuchenaufbaus durch den radialen Gradienten bzw. durch die Ringbildung der Partikel beispielsweise für selektive Separationsprozesse, von Interesse, da wie im Fall des reinen axialen Gradienten die Filterfläche von Partikeln frei gehalten wird.

Zusätzlich nimmt der Filterkuchen höhere Porositäten an als bei der klassischen Filtration. Zum einen entlastet die externe Magnetkraft das Feststoffgerüst, zum anderen tragen wie in der mittleren Position magnetische Wechselwirkungen zu einer Strukturänderung im Filterkuchen bei. Diese führt Fuchs bei seinen Erklärungen auch an, quantifiziert sie aber nicht näher. Lediglich bei der Betrachtung der Kuchenentfeuchtung stellt er eine leichte Verschiebung der Porenradienverteilung hin zu größeren Poren fest. Die Auswirkung auf die Restfeuchte fällt aber eher gering aus.

Modifizierter Ansatz nach Yukawa

Ausgehend von der Grundgleichung der kuchenbildenden Filtration (Gl.2.70) zur Beschreibung des Einflusses elektrokinetischer Effekte auf die Kuchenbildung führt Yukawa einen zusätzlichen Term $(E_c - E)/E_c$ ein (Yukawa et al. 1980; Yukawa et al. 1976). E_c ist die elektrische Feldstärke, bei der – bedingt durch elektrische Kräfte – kein Kuchenaufbau mehr stattfindet. Wie bei der Magnetfeldüberlagerung resultiert in der t/V -Kurve ein waagerechter Verlauf, also eine Steigung $a=0$. Mit der Definition der analogen Magnetfeldgröße MG (Gl.2.82) ist Fuchs in der Lage, den verlangsamten Kuchenaufbau in der unteren Position wiederzugeben (Gl.2.83).

$$MG = M \cdot \nabla B = \frac{\Delta p \cdot g \cdot d_p^2 + 18 \cdot \eta_l \cdot v}{d_p^2} \quad (2.82)$$

Die Größe MG leitet sich aus einer Kräftebilanz von Magnet-, Gewicht-, Auftriebs- und Widerstandskraft am Einzelpartikel her. Die Berechnung des Bezugswert MG_c erfolgt aus dem Kräftegleichgewicht, wenn die Magnetkraft ausreichend groß ist, um die anderen Kräfte auszugleichen.

$$\frac{t}{V_l} = \frac{\eta_l \cdot \kappa \cdot r_c \cdot \left(\frac{MG_c - MG}{MG_c} \right)}{2 \cdot \Delta p \cdot A^2} \cdot V_l + \frac{\eta_l \cdot R_m}{\Delta p \cdot A} \quad (2.83)$$

Erfolgt eine Filtration ohne überlagertes Magnetfeld ($B=0 \rightarrow MG=0$), geht Gl.2.83 in die klassische Form über. Im Fall $MG=MG_c$ findet initial kein Kuchenaufbau statt. Für die Strömungsgeschwindigkeit kann eine ungestörte Membrandurchströmung angenommen werden. Für Feldstärken zwischen den beiden Grenzfällen nimmt die Steigung der Geraden und somit der Filtrationswiderstand entsprechend dem magnetophoretischen Quotienten $(MG_c-MG)/MG_c$ ab.

Der Ansatz zur Kuchenbildung, wie ihn Fuchs einführt, gibt nur den Einfluss des externen Feldgradienten bzw. des externen Magnetfelds wieder. Die Strukturveränderung durch interpartikuläre, magnetische Wechselwirkungen bleibt unberücksichtigt.

Strukturparameter zur Beschreibung des Magnetfeldeinflusses

Für die Abschätzung des Einflusses der magnetischen Wechselwirkungen nutzt Fuchs stattdessen einen Kennwert, wie er von Rosensweig vorgeschlagen wird (Rosensweig et al. 1981). Für eine Quantifizierung der Struktureffekte in einer magnetisch stabilisierten Wirbelschicht schlägt Rosensweig die Energierate E_G als Verhältnis aus einer potentiellen und einer magnetischen Energie vor (Gl.2.84):

$$E_G = \frac{E_{pot}}{E_m} = \frac{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot g \cdot \rho_p \cdot d_p^4}{\frac{1}{144} \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot \rho_p^2 \cdot M_p^2 \cdot d_p^3} \quad (2.84)$$

Die potentielle Energie ist die Energie, die benötigt wird, um ein Partikel gegen die Schwerkraft um die Distanz eines Partikeldurchmessers anzuheben. Die magnetische Energie ist identisch mit dem abstoßenden magnetischen Potential zwischen zwei Partikeln, die sich in direktem Kontakt befinden (Gl.2.28). Für $E_G < 1$, also ein dominierendes magnetisches Potential, ist die Struktur stark geordnet, für $1 < E_G < 10$ liegt ein teilweise strukturiertes Bett vor, für $E_G > 10$ liegt keine Strukturierung vor.

In der vorliegenden Arbeit wird für die untere Position nun die potentielle Energie durch eine Energie E_{hyd} , die notwendig ist, ein Partikel in gleicher Weise gegen die Strömungskräfte anzuheben, ersetzt. Analog zu Gl.2.84 ergibt sich für den Strukturparameter E_S Gl.2.85. Die Beurteilung des Magnetfeldeinflusses erfolgt anhand der gleichen Zahlenwerte wie bei Rosensweig.

$$E_S = \frac{E_{hyd}}{E_m} = \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta_l \cdot d_p^2 \cdot v}{\frac{1}{144} \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot \rho_p^2 \cdot M_p^2 \cdot d_p^3} \quad (2.85)$$

Abb.2.17 zeigt die Abhängigkeit der Filterkuchenstruktur von der Filtrationsgeschwindigkeit und der Magnetfeldstärke. Die Kurven gleicher Strukturparameter teilen den Anwendungsbeereich in Regionen strukturierter und unstrukturierter Filterkuchen ein. Verhindert das externe Magnetfeld einen Kuchenaufbau, so ist der Strukturparameter nicht anwendbar.

2.5 Biotechnologische Prozesse

2.5.1 Gesamtprozess

Biotechnologische Prozesse beschäftigen sich mit der Anwendung lebender Organismen zur Veränderung oder Produktion von Materie zur Herstellung von Gütern und der Bereitstellung von Dienstleistungen (Mannhardt 2008). Diese breite Definition spiegelt sich auch in den verschiedenen Anwendungsgebieten wieder (Tab.2.3). Beispiele möglicher Produkte sind in Tab.2.4 zusammengefasst. Ebenso breit verteilen sich die Größenskalen, in denen die Prozesse ablaufen. Während in der roten Biotechnologie oftmals geringere Produktionsströme oder kleinere Chargen ausreichen, sind für die anderen Bereiche deutlich größere Dimensionen notwendig. Gleichzeitig fällt in diesen Sparten die Wertschöpfung geringer aus, so dass umso mehr effiziente Verfahren notwendig sind. Im Vergleich zu chemischen Herstellungsmethoden zeichnen sich biotechnologische vor allem durch direkte Synthesewege und milde Prozessbedingungen aus. Unter dem Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit sind biotechnologische Prozesse wegen vermehrter Verwendung nachwachsender Rohstoffe, weniger Einsatz- und Abfallprodukte und geringerem Energieaufwand zu bevorzugen.

Tab.2.3: Einteilung der Biotechnologie in verschiedene Anwendungsgebiete (Flaschel und Sell 2005; Mannhardt 2008)

Name	Biotechnologiesparte	Anwendungsgebiet
rote Biotechnologie	pharmazeutische Biotechnologie	Medizin
grüne Biotechnologie	Pflanzenbiotechnologie	Landwirtschaft
weiße Biotechnologie	industrielle Biotechnologie	Chemie-, Textil-, Lebensmittelindustrie
graue Biotechnologie	Umweltbiotechnologie	Abfall- und Aufbereitungstechnik

Der Gesamtprozess unterteilt sich in drei Abschnitte, deren wichtigste Aspekte im Folgenden zusammengefasst sind. Für ausführlichere Erläuterungen sei auf die Werke von Gosh und Storhas verwiesen (Ghosh 2006; Storhas 2003).

Vorkonditionierung (Upstream Processing). Die Vorkonditionierung erfolgt durch das Genetic oder Metabolic Engineering (Posten 2007). Dabei werden die Einsatzstoffe für die optimale Nutzung in der Bioreaktion vorbereitet. Dies umfasst je nach Anwendung einen Zellaufschluss zur Freisetzung von bestimmten Proteinen und Enzymen, die Entfernung inhibierender Stoffe oder die Umwandlung von einzelnen Komponenten, damit sie bei der Bioreaktion verwendet werden können. Dabei ist auch die gezielte Veränderung des Genoms der Organismen möglich, um die Bildung eines speziellen Stoffwechselprodukts zu intensivieren oder zu hemmen.

Bioreaktion. Biotechnologische Reaktionen basieren auf dem Einsatz von Biokatalysatoren. Diese liegen in Form von Zellkulturen oder Enzymen vor. Sie produzieren während der Reaktion das eigentliche Wertprodukt, ohne dabei selbst verändert zu werden. Wohl aber können die Katalysatoren im Verlauf der Reaktion wachsen, sich vermehren oder in einer vorherge-

henden Reaktion überhaupt erst entstehen. Aufgrund der Vielfalt der ablaufenden Parallelreaktionen und Vorgängen herrschen bei einer Bioreaktion komplexe Reaktionsmechanismen.

Maßgeblichen Einfluss auf die Bioreaktion haben die Auswahl der Reaktor- bzw. Fermenterbauform. Weiterhin beeinflussen die Kontrolle der Medienzusammensetzung und die Prozessbedingungen (Konzentration, Temperatur, pH-Wert, etc.) das Ergebnis.

Werden aus biologischen Systemen lediglich schon vorhandene Komponenten gewonnen, so kann dieser Schritt auch entfallen.

Produktaufarbeitung (Downstream Processing). Die Produktaufarbeitung beschäftigt sich mit der Abtrennung und Konditionierung des Zielprodukts, das nach der Bioreaktion meist in komplexen Gemischen vorliegt. Dabei ist eine hohe Selektivität notwendig, um das Wertprodukt in entsprechender Reinheit zu erhalten. Die Aufarbeitung erfolgt in einer Vielzahl von Einzelschritten, die auf die Zusammensetzung der Biorohsuspension zugeschnitten sind. Eine Einteilung dieser Schritte erfolgt nach dem RIPP-Schema (Recovery & Removal – Isolation – Purification – Polishing) (Franzreb 2005; Ghosh 2006).

Handelt es sich bei dem Wertprodukt um eine intrazelluläre Komponente, muss sie zunächst über einen Zellaufschluss zugänglich gemacht werden. Genauso erfolgt eine Desintegration, wenn das Produkt nicht isoliert vorliegt. Zusätzlich beinhaltet dieser erste Schritt die Abtrennung grober Verunreinigungen und Nebenprodukte, die vor allem bei Festbettchromatographieverfahren zu einem Verblocken der Packungen und Poren und somit zu hohen Druckverlusten und Foulingeffekten führen. Mit der Isolierung erfolgt anschließend eine Anreicherung des Zielprodukts, um eine Reduzierung des Prozessvolumens zu erzielen. In diesen ersten Schritten (R und I) werden zwar hohe Durchsätze, aber nur geringe Selektivitäten erreicht. Typische Grundprozesse sind Flokkulation, Fällung, (Ultra-)Zentrifugation, Filtration, Flüssig-Flüssig-Extraktion und Membranverfahren (Ultra- und Mikrofiltration).

In den weiteren Schritten des RIPP-Schemas erfolgt die Aufreinigung nun bei geringeren Durchsätzen, dafür allerdings mit hoher Selektivität und Reinheit. Im Purification-Schritt werden Verunreinigungen, wie Fremdmoleküle, Produktinhomogenitäten oder auch Strukturvarianten des Zielmoleküls entfernt. Dies erfolgt hauptsächlich mittels chromatographischer Verfahren. Teilweise werden aber auch Prozesse der RI-Schritte wiederholt.

Chromatographische Verfahren basieren auf unterschiedlich starken Wechselwirkungen und unterschiedlicher Beweglichkeit von Molekülen in einer zweiten, stationären Phase. In der Bioproduktaufarbeitung handelt es sich ausschließlich um Verfahren in flüssigem Medium. Mittlerweile existieren unterschiedliche, großtechnische Umsetzungen, die zur Auftrennung von Stoffgemischen verwendet werden. Diese lassen sich nach zwei Gesichtspunkten – Art der Wechselwirkung und Bauform – kategorisieren. Anwendung finden hauptsächlich Ionenaustausch- und Affinitätschromatographie. Während bei ersterer die Trennung aufgrund von Ladungsunterschieden an ionischen Gruppen der stationären Phase erfolgt, nutzt letztere die spezifische biologische Affinität des Zielprodukts zu den Liganden der stationären Phase aus. Aufgrund der hochspezifischen Bindungsstellen ist die Methode sehr selektiv. Chromatographiesäulen, bei denen die stationäre Phase in Packungen eingebaut ist, stellen die klassische Bauform dar. Eine höhere Effizienz zeigt die Simulated Moving Bed (SMB) Chromatographie, bei der mehrere Säulen derart verschaltet sind, dass ein Gegenstrom von

flüssiger und stationärer Phase simuliert wird. Bei der Expanded Bed Adsorption (EBA) Chromatographie wird eine stabile Expansion eines Festbetts herbeigeführt. Sie ist die einzige Methode, bei der Feststoffe oder zelluläre Verunreinigungen nicht zu einer Verblockung der Säulen führen.

Im Polishing-Schritt wird schließlich beispielsweise über Kristallisation, Sprüh- oder Gefrier-trocknung die endgültige Produktreinheit erzielt. Gleichzeitig erfolgt die Konditionierung entsprechend den Anforderungen folgender Prozesse.

Die Herausforderungen, die sich für den gesamten Aufarbeitungsprozess ergeben, sind vielfältig. Geringe Konzentrationen sowie wechselnde Zusammensetzungen der Rohsuspension fordern ein ständiges Anpassen des Aufarbeitungsprozesses (Cussler und Ding 1995). Meistens besitzen die verschiedenen Komponenten ähnliche Eigenschaften, so dass keine charakteristischen Unterschiede für eine einfache Trennung ausgenutzt werden können. Die Empfindlichkeit biologischer Produkte gegen extreme Reaktionsbedingungen schränkt die Freiheit in der Prozessführung stark ein. Extreme physikochemische Bedingungen (pH-Wert, Ionenstärke, chemische Zusätze), starke mechanische und thermische Beanspruchung führen leicht zu einer Denaturierung oder Degradation. Strenge Regularien und Qualitätsanforderungen an biopharmazeutische Produkte oder Produkte aus der Lebensmittelindustrie erhöhen außerdem die Anforderungen an die Prozesskette.

Die komplexen Anforderungen und Randbedingungen führen dazu, dass einer biotechnologischen Reaktionsstufe häufig fünf bis zehn oder mehr Aufarbeitungsschritte folgen. Die Kosten für die Aufarbeitung von Bioprodukten verursachen dadurch einen erheblichen Anteil an den gesamten Herstellungskosten. Tab.2.4 fasst einige Produktgruppen und typische Kostenanteile des Downstream Processing zusammen. Neben hohen Investitions- und Betriebskosten macht sich vor allem ein hoher Produktverlust und damit ein Anstieg der relativen Herstellungskosten bemerkbar. Die Optimierung der Produktaufarbeitung bzw. die Entwicklung neuer Prozesswege ist also zwingend notwendig, da sie maßgeblich über die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens entscheidet (Flaschel und Sell 2005).

Tab.2.4: Kostenanteile des Downstream Processing an biotechnologischen Verfahren (Franzreb 2005; Ghosh 2006; Glick und Pasternak 2003)

Produkttyp	Produktbeispiel	Kostenanteil (%)
Lösungsmittel	Ethanol, Aceton	15-20
Mikroorganismen	Bäckerhefe, Lactobacillus	20-25
Zellrohextrakte	Hefe-, Sojaextrakt	20-25
Organische Säuren	Zitronen-, Milchsäure	30-40
Vitamine und Aminosäuren	Lysin, Ascorbinsäure	30-40
Makromoleküle	Xanthan, Dextran	40-50
Antibiotika	Penizillin	20-60
Industrielle Enzyme	Lysozym, Amyloglucosidase	40-65
Nicht-rekombinante therapeutische Proteine	Pancreatin	50-70
r-DNA Produkte	rekombinantes Insulin	60-80
Monoklonale Antikörper	Immunoglobuline G (IgG)	50-70
Nukleinsäurebasierte Produkte	DNA-Impfstoffe	60-80
Plasmaproteine	Humane Immunoglobuline	70-80

2.5.2 Magnetische Verfahren in biotechnologischen Prozessen

Die Umsetzung magnetischer Verfahren in biotechnologischen Prozessen erfolgt unter Zuhilfenahme oberflächenfunktionalisierter magnetischer Trägerpartikel, auch Magnetbeads genannt. Die Grundidee ist, die selektive Gewinnung des Zielprodukts und die Abtrennung aus der Suspension zu entkoppeln (Eichholz et al. 2008d). Die Selektivität lässt sich über die Oberflächenfunktionalisierung der Magnetbeads steuern, während der eigentliche Trennschritt auf Basis ihrer magnetischen Eigenschaften erfolgt. Die Herstellung von Magnetbeads und ihre Anwendung in der selektiven Bioseparation sind Gegenstand dieses Kapitels. Auf Anwendungen magnetischer Trägerpartikel außerhalb der Bioseparation gehen beispielsweise Böhm und Voß ein (Böhm und Voß 1999). Über den Einsatz in der Medizintechnik zur Hyperthermie oder zum Wirkstofftransport berichten weitere Autoren (Horak et al. 2007; Sellmyer 2006).

Magnetbeads

Anforderungen. Es eignen sich deshalb superparamagnetische Materialien, da Magnetbeads neben einer hohen Sättigungsmagnetisierung auch geringe Remanenz besitzen müssen. Superparamagnetisches Verhalten ist wichtig, damit es nach Abschalten des Magnetfelds zu keiner magnetischen Flockung oder Anhaftung an magnetisierbaren Anlagenteilen kommt. Damit für die Adsorption der Wertprodukte große, spezifische Oberflächen zur Verfügung stehen, sollten Magnetbeads einen möglichst kleinen Durchmesser besitzen. Die Abtrennung magnetischer Partikel mit $d_p=0,5\dots 1\mu\text{m}$ ist mit magnetischen Verfahren noch gut möglich (Silvestre 2009). Bei dieser Größe sind die spezifischen Oberflächen vergleichbar mit denen innenporöser, nicht magnetischer Adsorberpartikel mit $d_p=100\dots 200\mu\text{m}$. Die Trägerpartikel müssen gute chemische und mechanische Stabilität und Biokompatibilität aufweisen. Dies ist zum einen für eine lange Lebensdauer der Magnetbeads wichtig, zum anderen dürfen die Trägerpartikel nicht zu einer neuen Quelle von Verunreinigungen im Prozess werden. Bevorzugt verwendet werden als magnetische Komponente Magnetit (Fe_3O_4) und Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), die neben diesen Anforderungen auch eine hohe Sättigungsmagnetisierung aufweisen (Harris et al. 2003; Lembke et al. 1999). Wie die Basispartikel selbst muss auch die Oberflächenfunktionalisierung chemisch und mechanisch stabil sein. Der Bindungsmechanismus an den Liganden muss ausreichende Selektivität aufweisen, damit im Prozess keine Fremdprodukte mitabgetrennt werden. Die Bindungen müssen reversibler Natur sein, damit das gebundene Wertprodukt nach der Abtrennung wieder abgelöst werden kann.

Herstellung. Es existieren verschiedene Methoden zur Synthese der Magnetbeads. Sie lassen sich in drei Schritte einteilen (Horak et al. 2007; Lattuada und Hatton 2007; Silvestre 2009).

Zunächst erfolgt die Herstellung nanoskaligen Magnetits über die Fällung von Eisen-II- und Eisen-III-Salzen in basischer Umgebung. Die Partikelgröße liegt bei ca. 10nm (Horak et al. 2007). Eine zusätzliche Beschichtung beispielsweise mit Ölsäure verhindert die Bildung größerer Agglomerate. In einem weiteren Schritt folgt die Inkorporierung in eine Basismatrix oder ein direktes Coaten von Magnetitaggregaten. In der praktischen Umsetzung wird meist auf die Methode der heterogenen Polymerisation zurückgegriffen, bei denen das Magnetit vor der Polymerisation in die Monomertröpfchen eingebracht wird. Die Größe der Monomer-

tröpfchen bestimmt am Ende die Partikelgröße der Magnetbeads. Übliche Materialien sind PVAc, PVA, PS, PMMA. Alternativ ist auch die Fällung des Magnetits in einer porösen Matrix mit anschließender Oberflächenversiegelung möglich. Durch direktes Coaten mit einer Silanschicht erhalten die Magnetitaggregate eine hohe thermische Stabilität.

Die Oberflächenfunktionalisierung erfolgt in weiten Teilen analog zu den chromatographischen Verfahren. Zum Aufbringen der Liganden stehen die funktionellen Gruppen des Basismaterials zur Verfügung. Entsprechend der genannten Beispiele handelt es sich bei den polymerischen Materialien hauptsächlich um Hydroxy-, Carboxy-, Aryl- und Estergruppen. Die silanisierten Partikel zeichnen sich durch eine gute Oberflächenmodifizierbarkeit aus. Auch lassen sich durch die Verwendung von Aminosilanen bei der Synthese direkt Aminogruppen mit in die Oberfläche integrieren (Silvestre 2009). Für jeden Typen existieren entsprechende chemische oder biochemische Routinen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, über so genannte Spacer einen definierten Abstand zur Oberfläche einzustellen, um sterische Behinderungen zu vermeiden. Die Auswahl der Liganden orientiert sich an der abzutrennenden Zielsubstanz und an den Neben- oder Fremdkomponenten (Tab.2.5). Die Auswahl erfolgt derart, dass die Fremdkomponenten die Adsorption der Zielsubstanz möglichst nicht behindern. Je spezifischer die Funktionalisierung ist, desto weniger treten Konkurrenzreaktionen auf. Monospezifische Liganden gehen nur mit der Zielkomponente eine Bindung ein, mit steigender Selektivität nehmen allerdings auch die Herstellungskosten zu.

Tab.2.5: Einteilung der verschiedenen Klassen der Oberflächenfunktionalisierung mit Beispielen (Franzreb 2005; Käppler 2009)

Bindungsart	Ligand	Zielsubstanzen
unspezifisch	Kationenaustauscher	Moleküle mit positiver Nettoladung
	Anionenaustauscher	Moleküle mit negativer Nettoladung
gruppenspezifisch	Kofaktoren, Kosubstrate, Dyes	Enzyme
	Metallionenchelat	His-Tag-Proteine
	Streptavidin, Avidin	Biotinylierte Proteine
monospezifisch	Antigen oder Antikörper	Antikörper oder Antigen
	Hormon oder Rezeptor	Rezeptor oder Hormon

Einen detaillierten Überblick über Oberflächenfunktionalisierungen für verschiedene Anwendungen bzw. Zielprodukte geben Franzreb, Berensmeier, Safarik u.a. (Berensmeier 2006; Franzreb et al. 2006; Safarik und Safarikova 2004).

Magnetic Fishing – Analytik

Die magnetische Separation mit funktionalisierten Partikeln ermöglicht eine direkte Abtrennung von Molekülen, Proteinen, Enzymen, DNA, Antikörper, etc. aus biologischen Rohsuspensionen wie Blutplasma, Pflanzen- und Zellextrakten oder Fermentationsbrühen. Das Verfahren, auch unter dem Namen Magnetic Fishing bekannt, hat sich im Mikrolitermaßstab zur Diagnostik und Analytik bereits als Standardverfahren etabliert (Safarikova und Safarik 2001). Es eignet sich vor allem für Prozeduren zur Identifizierung, Isolierung oder Konzentrationsbestimmung einzelner Komponenten.

Abb.2.18 skizziert das Prinzip des Magnetic Fishing. Nach der Zugabe der Magnetbeads zu einer Probe adsorbiert das Zielprodukt. Aufgrund der geringen Probenmengen sind herkömmliche Permanentmagnete für die Abtrennung vollkommen ausreichend. Nach dem Austausch des Überstands mit Elutionsmittel liegt die Zielkomponente separiert vor.

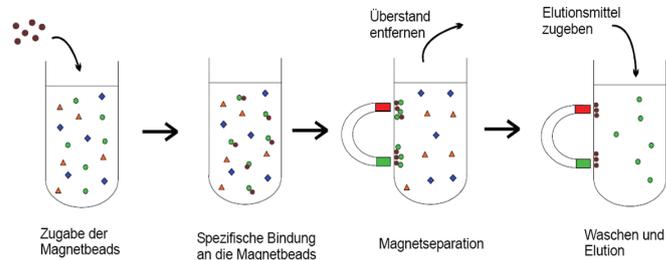


Abb.2.18: Prinzip des Magnetic Fishing (Hoffmann 2003)

Selektive, magnetische Bioseparation

Die Anwendung der gleichen Methode zur Aufreinigung von Biosuspensionen wird als High Gradient Magnetic Fishing (HGMF) bezeichnet (Heebøll-Nielsen 2002; Hubbuch et al. 2001). Abb.2.19 zeigt einen Zyklus der selektiven, magnetischen Bioseparation.

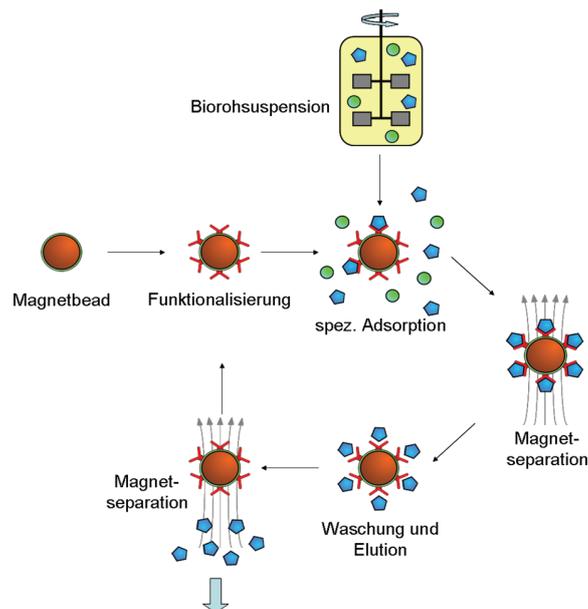


Abb.2.19: Zyklus der selektiven, magnetischen Bioseparation (Stolarski et al. 2007b)

Die funktionalisierten Magnetbeads werden mit der Biorohsuspension bzw. Fermentationsbrühe vermischt. Der intensive Kontakt gewährleistet ein schnelles Binden des Zielprodukts an die Adsorptionszentren. In der folgenden Magnetseparation werden die beladenen Magnetbeads von der Suspension getrennt. In zusätzlichen Waschsritten können Reste der Suspension entfernt werden; auch dieser Schritt kann durch das Überlagern des Magnetfelds unterstützt werden. In der anschließenden Elution erfolgt die Ablösung des Zielprodukts von den Adsorberpartikeln. Dieser Schritt variiert je nach gewähltem Liganden, meist reicht bereits die Änderung des pH-Wertes im System aus. Allerdings ist auf eine Erhaltung der Akti-

vität der Bioprodukte zu achten. In einem weiteren Magnetseparationsschritt erfolgt die Rückgewinnung der Trägerpartikel. Während das Zielprodukt aufgereinigt und aufkonzentriert vorliegt, stehen die Magnetbeads für weitere Zyklen zur Verfügung.

Die selektive Magnetseparation eignet sich als selektives Verfahren zur Produktaufarbeitung. Gerade die Funktionentrennung hinsichtlich Selektivität und Abtrennung ermöglicht eine flexible Prozessgestaltung, die auf wechselnde Anforderungen, Suspensionseigenschaften oder Produktkonzentrationen anzupassen ist. Ihr Einsatz beschränkt sich aber nicht auf die Produktaufarbeitung. Mit der In-situ-Magnetseparation (ISMS) stellt Käßler beispielsweise ein Werkzeug zur Steuerung von Fermentationsprozessen vor (Käßler et al. 2009). Durch die gezielte Abtrennung einzelner Komponenten bereits während der Fermentation werden Folgereaktionen unterbunden und limitierende Gleichgewichtszustände umgangen.

Vergleich der selektiven, magnetischen Bioseparation mit anderen Verfahren

Beim Vergleich mit der herkömmlichen Produktaufarbeitung steht die Frage im Vordergrund, welche Schritte des RIPP-Schemas die selektive Bioseparation zu ersetzen vermag und wie sich dies auf Ausbeute und Kosten auswirkt.

Der Adsorptionsschritt erfolgt analog zur Ionenaustausch- oder Affinitätschromatographie. Der Einsatz der Magnetbeads ist in dieser Hinsicht also ein gleichwertiger Ersatz für chromatographische Verfahren (Horak et al. 2007). Darüber hinaus ist bei der Magnetseparation die starre Packungsstruktur des Adsorbentmaterials aufgehoben, wodurch sich zelluläre und partikuläre Fremdkomponenten nicht negativ durch erhöhten Druckverlust oder Foulingeffekte auswirken. Die intensive Durchmischung der Magnetbeads und der Biorohsuspension führt zudem zu einer deutlich schnelleren Adsorptionskinetik (Holschuh und Schwämmle 2005). Im Umkehrschluss bedeutet das, dass auf weite Teile der Vorkonditionierung und Produktisolation, wie sie bisher zu Beginn der Produktaufarbeitung notwendig sind, verzichtet werden kann. Anders als zuvor handelt es sich also um die direkte Gewinnung des Zielprodukts aus der Biorohsuspension. Lediglich die Wasch- und Elutionsschritte sowie das Polishing können durch die Magnetseparation nicht ersetzt werden. Insgesamt lässt sich die Prozesskette verkürzen, die Anzahl der Prozessstufen und die Menge an Abfallströmen deutlich reduzieren. Auch wenn die Bereitstellung der Magnetbeads zusätzliche Kosten verursacht, sinken insgesamt sowohl Investitions- und Betriebskosten als auch der Gesamtproduktverlust und somit die spezifischen Produktionskosten.

In direkter Konkurrenz zur selektiven Magnetseparation steht die Expanded Bed Adsorption Chromatographie, da auch dieses Verfahren in gewissem Umfang zelluläre und partikuläre Verunreinigungen verträgt. Die Steuerung der Bewegung der Magnetbeads durch Magnetfelder erlaubt die Verwendung kleinerer Partikelgrößen. So kann auf innenporöse Materialien zum Erreichen großer, spezifischer Oberflächen verzichtet werden, was die Problematik des Foulings der Oberflächen- und Porenstrukturen minimiert.

Hubbuch zeigt, dass bei der Verwendung von HGMS-Verfahren die Produktivität (vgl. Kap.2.5.3) im Vergleich zur EBA gesteigert wird. Vor allem bei hohen Durchsätzen, wenn die EBA aufgrund zu kurzer Verweilzeiten nicht mehr im optimalen Anwendungsbereich zu betreiben ist, konnte die Produktivität etwa um das Zehnfache gesteigert werden (Hubbuch et al. 2001). Die Durchsatzraten sind zusätzlich durch beginnenden Austrag von Sorbentpartikel-

keln begrenzt. Andererseits ist eine Maßstabsvergrößerung nur in engen Grenzen möglich (Ebner 2006). Demgegenüber ist beim Scale-Up magnetischer Verfahren einfach eine Erhöhung der Menge an Magnetbeads möglich, da diese nicht an eine feste Matrix oder definierte Bettstruktur gebunden sind. Auch beim direkten Vergleich beider Verfahren hinsichtlich ihrer Nachhaltigkeit und Ökobilanzen schneidet die HGMS deutlich besser ab (Gebhart et al. 2004).

Die selektive Magnetseparation konnte sich bisher in biotechnologischen Prozessen dennoch nicht durchsetzen, da momentan weder kostengünstige, langzeitstabile Magnetbeads in ausreichender Menge noch effiziente Prozessapparate im großtechnischen Maßstab zur Verfügung stehen.

2.5.3 Kenngrößen zur Produktaufarbeitung

Verschiedene Faktoren sind bei der Bewertung der Produktaufarbeitung zu berücksichtigen. Aus technischer Sicht muss der Reinheit, der Ausbeute und der Konzentration die größte Aufmerksamkeit geschenkt werden. Diese Kenngrößen sind dabei nicht nur auf biotechnologische Prozess beschränkt, werden hier aber anhand dieser definiert.

Die Reinheit P einer Lösung oder Suspension definiert sich über den Masseanteil der Zielkomponente bzw. des Zielproteins i an der Gesamtheit der enthaltenen Proteine (Gl.2.86). Sie lässt sich sowohl für die Ausgangslösung, als auch für die aufgereinigte Phase definieren. Eine absolut selektive Abtrennung resultiert in der Reinheit $P=1$.

$$P_i = \frac{m_i}{m_{\text{Gesamtprotein}}} \quad (2.86)$$

Das Verhältnis aus Reinheit der Zielkomponente im Eluat und in der Biorohsuspension vor der Aufarbeitung wird als Aufreinigungsfaktor PF bezeichnet (Gl.2.87). Je größer dieser ist, desto selektiver erfolgt die Trennung.

$$PF_i = \frac{P_{i,\text{Eluat}}}{P_{i,\text{Biorohsuspension}}} \quad (2.87)$$

Neben der Reinheit einer Abtrennung bzw. Aufarbeitung ist auch die Ausbeute Y von großer Bedeutung. Diese ist ein Maß für den Anteil an gewonnener Zielkomponente in Bezug auf die Ausgangs-/Einsatzmenge (Gl.2.88):

$$Y_i = \frac{m_{i,\text{Eluat}}}{m_{i,\text{Biorohsuspension}}} \quad (2.88)$$

Oftmals wird auch der Aufkonzentrierungsfaktor CF mit in die Bewertung einbezogen. Dieser gibt an, inwieweit die Zielkomponente bei der Aufreinigung aufkonzentriert oder verdünnt wurde (Gl.2.89):

$$CF_i = \frac{c_{i,\text{Eluat}}}{c_{i,\text{Biorohsuspension}}} \quad (2.89)$$

3 DEM-Simulation der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration

3.1 Grundprinzip

Deterministische Simulationsmethoden wie die Molekulardynamik (MD) oder die Diskrete Elemente Methode (DEM) eignen sich zur Beschreibung zeitabhängiger Bewegungsvorgänge auf atomarer bzw. partikulärer Ebene. Im Anwendungsbereich der MD spielen die Brown'sche Molekularbewegung, atomare und molekulare Wechselwirkungen eine dominierende Rolle (Chu und Yu 2008). Auf Basis der MD entwickelten Cundall und Strack die DEM für granulare Medien (Cundall und Strack 1979), in der Reibung und elastische Stöße zwischen den einzelnen Körpern berücksichtigt werden. Daraus hat sich eine neue Form von DEM-Simulationen für partikuläre Systeme im μm -Bereich entwickelt, bei der zusätzlich zwischen einzelnen Partikeln Wechselwirkungen auftreten (Deen et al. 2007; Dong et al. 2003; Johnson 2003). Das Grundprinzip basiert auf dem Lösen der Newton'schen Bewegungsgleichungen für jeden Freiheitsgrad aller N diskreten Elemente eines Systems (Gl.3.1 und 3.2). Dabei stellen $m, I, \vec{v}, \vec{\omega}, \vec{F}, \vec{T}$ Partikelmasse und Trägheitsmoment, translatorische und Rotationsgeschwindigkeiten sowie resultierende Kraft und Rotationsmoment dar.

$$m_i \cdot \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_i \quad \text{mit } i=1 \dots N \quad (3.1)$$

$$I_i \cdot \frac{d\vec{\omega}_i}{dt} = \vec{T}_i \quad (3.2)$$

Die Betrachtung beschränkt sich bisher fast ausschließlich auf kugelförmige Partikel. Abweichende Geometrien werden mit anderen Grundformen oder aus einem Verbund mehrerer Kugeln angenähert (Apostolou und Hrymak 2008). Für die Darstellung von Filtrationsvorgängen wird die DEM bisher nur vereinzelt eingesetzt. Dong zeigt die prinzipielle Machbarkeit für Partikelgrößen im oberen μm - und mm -Bereich (Dong et al. 2003). Satoh verwendet die DEM zur Beschreibung des Magnetfeldeinflusses bei Ferrofluiden (Satoh et al. 1998). Er konzentriert sich dabei auf Agglomerations- und Struktureffekte sowie die damit verbundene Veränderung der scheinbaren Viskosität. Diesen Ansatz überträgt Chen auf die Prozessbeschreibung der magnetfeldüberlagerten Zentrifugation (Chen 2009). Allerdings werden hierbei die DLVO-Wechselwirkungen vernachlässigt, die gerade beim Aufbau von Sedimenten und Filterkuchen eine wichtige Rolle spielen.

Bislang ist es mit kommerziellen Simulationsprogrammen nicht möglich, über die Partikeloberfläche variierende Kräfte wie die magnetischen Dipolwechselwirkungen direkt zu implementieren. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit in Matlab (Mathworks, Inc.) ein eigener Programmcode für dreidimensionale Simulationen entwickelt.

3.2 Kräfte auf Partikel

Die rechten Seiten von Gl.3.1 und 3.2 setzen sich aus allen auftretenden Kräften und Momenten zusammen (Gl.3.3 und 3.4), die sich in primäre und sekundäre unterteilen lassen.

$$\vec{F}_i = \sum \left(\vec{F}_{ij}^{el} + \vec{F}_{ij}^{vdW} + \vec{F}_{ij}^{Born} + \vec{F}_{ij}^{m,dip} + \vec{F}_{ij}^n + \vec{F}_{ij}^t \right) + \vec{F}_g + \vec{F}_A + \vec{F}_W + \vec{F}_{m,ext} \quad (3.3)$$

$$\vec{T}_i = \sum \left(\vec{R}_i \times \vec{F}_{ij}^t \right) - \vec{M}_{ij}^{rot} \quad (3.4)$$

Primäre Kräfte setzen sich aus den äußeren Kraftfeldern und Wechselwirkungen zwischen den Partikeln i und j zusammen. Die sekundären Kräfte ($\vec{F}_{ij}^n, \vec{F}_{ij}^t$) treten im Fall des Kontakts zweier Partikel in Normalen- und Tangentenrichtung auf. Die exakte Darstellung des Kontaktverhaltens ist sehr komplex, weshalb auf einfachere Kontaktmodelle zurückgegriffen wird (Johnson 2003). Das überlagerte Magnetfeld führt zu einer Stabilisierung der Partikel und Agglomerate, so dass das Rotationsmoment M^{rot} nur eine untergeordnete Rolle spielt. Auch die mit dem Hebelarm R wirkenden Kräfte bilden dabei keinen signifikanten Beitrag. Die Partikelrotation wird deshalb in dieser Arbeit vernachlässigt.

3.2.1 Externe und interpartikuläre Kräfte (primäre Kräfte)

Stärke und Richtung der durch externe Felder hervorgerufenen Kräfte auf ein Partikel hängen von dessen absoluter Position und Geschwindigkeit im System ab. Im vorliegenden Fall werden Gewichts- (Gl.2.48), Auftriebs- (Gl.2.40), laminare Widerstands- (Gl. 2.41 bzw. 2.44) und externe Magnetkräfte (Gl.2.27) berücksichtigt. Die interpartikulären Kräfte nach der DLVO-Theorie und die magnetischen Dipolwechselwirkungen ergeben sich nach Gl.3.5 aus der Ableitung der entsprechenden Potentialgleichungen (Gl.2.28, 2.29 und 2.32) in Richtung des Verbindungsvektors \vec{a} . Da auch die DLVO-Theorie von Paarwechselwirkungen ausgeht, eignet sie sich besonders zur Anwendung in der DEM.

$$\vec{F}_i = \frac{\partial E_i}{\partial \vec{a}} \quad (3.5)$$

Wie bereits erwähnt, wird bei der van der Waals-Kraft ein Mindestabstand festgelegt, der den Betrag der Kraft begrenzt und die Singularität im direkten Partikelkontakt verhindert. Physikalisch lässt sich der Abstand zum einen als Einfluss der Oberflächenrauigkeit und zum anderen durch das Auftreten des repulsiven Hydratationspotentials und der Born'schen Abstoßung interpretieren. Zahlenwerte für diesen Abstand variieren stark von Anwendung zu Anwendung (Dong et al. 2003; Kim und Hoek 2002; Linsenbühler 2005). Aus der Ableitung des magnetischen Wechselwirkungspotentials ergibt sich die Kraft in Richtung des Verbindungsvektors beider Partikel nach Gl.3.6. Der erste Term stellt den Betrag maximaler Abstoßung dar; bei maximaler Anziehung verdoppelt sich dieser. Dazwischen legen die Richtungen der magnetischen Momente und des Verbindungsvektors Vorzeichen und Betrag der Kraft in den Übergangsbereichen fest.

$$\vec{F}_{m,dip} = - \frac{3 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot \rho_i \cdot \rho_j \cdot M_i^3 \cdot M_j^3 \cdot d_i^3 \cdot d_j^3}{144 \cdot a^4} \cdot \left\{ -(\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j) \cdot \vec{a} + 5 \cdot (\vec{m}_i \cdot \vec{a})(\vec{m}_j \cdot \vec{a}) \cdot \vec{a} - ((\vec{m}_i \cdot \vec{a}) \cdot \vec{m}_j + (\vec{m}_j \cdot \vec{a}) \cdot \vec{m}_i) \right\} \quad (3.6)$$

3.2.2 Kontaktkräfte (sekundäre Kräfte)

Mit den Hart- und Weichschalenmodellen (Hard und Soft Sphere Models) stehen zwei Ansätze zur Beschreibung des Partikelkontakts zur Verfügung (Deen et al. 2007; Johnson 2003). Das Hard Sphere Model geht von starren Kugeln als Partikel aus. Die Betrachtung beschränkt sich auf Partikelpaare; mehrere Kontakte eines Partikels müssen in chronologischer Reihenfolge berechnet werden. Das Modell eignet sich deshalb vor allem für geringe Partikelkonzentrationen. Das dynamische Verhalten der Partikel nach einem Stoß lässt sich nach der Hertz'schen Kontakttheorie berechnen (Hertz 1881). Für höher konzentrierte Stoffsysteme bzw. Mehrpartikelkontakte eignet sich das Soft Sphere Model besser. Die Partikelkontakte werden nicht mehr integral betrachtet, sondern zeitlich aufgelöst. Die differenzielle Betrachtung ermöglicht die gleichzeitige Betrachtung mehrerer Kontakte eines Partikels. Erst nach der Detektion aller Kontakte und Berechnung aller Kontaktkräfte werden die Newton'schen Gleichungen integriert.

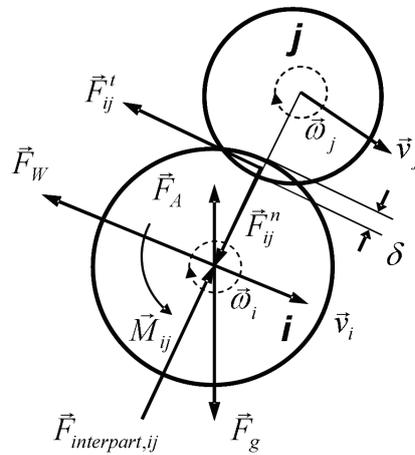


Abb.3.1: Skizze zweier Partikel im Kontakt mit auftretenden Kräften und Momenten

Bei der Beschreibung des Kontakts wird von deformierbaren Kugeln ausgegangen. Die elastische Kontaktdeformation wird durch eine virtuelle Überlappung δ in Abhängigkeit der wirkenden Kräfte und Momente der weiterhin als Kugeln betrachteten Partikel beschrieben (Abb.3.1). Ein Kontakt oder Stoß beginnt, wenn der Abstand a der Kugelmittelpunkte kleiner ist als die Summe ihrer Radien (Gl.3.7):

$$\delta = \frac{d_i + d_j}{2} - |\vec{a}| \quad (3.7)$$

Die Durchdringung ruft Rückstellkräfte hervor; diese bestehen in Normalen- und Tangentenrichtung aus Feder-, Dämpfer- und Reibelementen zur Speicherung und Dissipation der Kontaktenergie (Chu und Yu 2008; Deen et al. 2007) (Abb.3.2).

In Normalenrichtung setzt sich die Kontaktkraft aus einem Feder- und einem Dämpferelement zusammen (Gl.3.8). Übertrifft der Dämpfungsterm die elastische Kraft, werden die entstehenden Zugkräfte nicht berücksichtigt, da frei bewegliche Partikel diese nicht übertragen.

$$\vec{F}_{n,ij} = k_n \cdot \delta^{1.5} \cdot \vec{n}_{ij} - \eta_{n,ij} \cdot \vec{v}_{rel,n,ij} \quad (3.8)$$

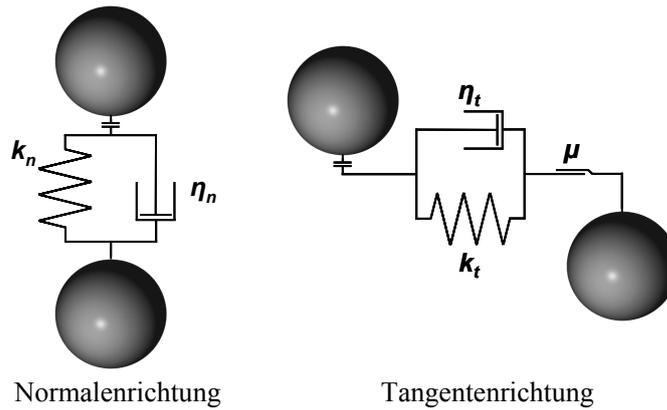


Abb.3.2: Rheologische Modelle zur Abbildung des Partikelkontakts in Normalen- und Tangentenrichtung

Die Federkraft berechnet sich aus der Federkonstante k_n und der Durchdringungstiefe δ . Der Exponent entspricht dem Modell des Hertz'schen Kugelkontakts, das sich besonders zur Abbildung des Stoßes eignet (Lungfiel 2002). Der Einheitsnormalenvektor \vec{n}_{ij} gibt die Wirkrichtung vor. Üblicherweise wird die Federkonstante als Funktion des Elastizitätsmoduls und der Querkontraktionszahl bestimmt. Oftmals gibt dieses Modell den Kontakt aber nur unzureichend wieder. Zudem sind Stoffwerte häufig unbekannt. Deshalb wird die Federkonstante auch auf anderem Weg bestimmt, in dieser Arbeit durch die Einstellung eines Kräftegleichgewichts zwischen der maximal auftretenden Belastung F_{max} und der Federkraft mit vorgegebener Durchdringungstiefe δ^* (Deen et al. 2007; Langston et al. 1995; Simsek et al. 2008) (Gl.3.9). F_{max} wird dabei zu Beginn der Rechnung abgeschätzt.

$$k_n = \frac{|\vec{F}_{max}|}{(\delta^*)^{1.5}} \quad (3.9)$$

Der Dämpfungsterm in Gl.3.8 besteht aus der Dämpfungskonstanten $\eta_{n,ij}$ und der Relativgeschwindigkeit der Partikel $v_{rel,n,ij}$ in Richtung von \vec{n}_{ij} (Gl.3.10). Für Partikel-Partikel- oder Partikel-Wand-Kontakte in Flüssigkeiten bei geringen Werten für die Reynolds- und Stokeszahl ist die Annahme der Restitutionskoeffizienten in Normalen- und Tangentenrichtung $e_n, e_t \rightarrow 0$ gerechtfertigt. Ein großer Anteil der Kontaktenergie dissipiert, dass es zu keinem Zurückspringen der Partikel kommt, die Stoßpartner also ihre kinetische Energie verlieren (Gondret et al. 2002; Legendre et al. 2006; Serayssol und Davis 1986). Unter Berücksichtigung der Partikelmassen m_i und m_j ergibt sich die Konstante in Abhängigkeit der Federkonstante und Durchdringungstiefe. Chu berücksichtigt zusätzlich den Faktor $c_n=0,3$, über den er den Einfluss des Dämpfers festlegt (Chu und Yu 2008).

$$\eta_{n,ij} = c_n \cdot \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \left(\frac{m_i \cdot m_j}{m_i + m_j} \right) \cdot \sqrt{\delta} \cdot k_n} \quad (3.10)$$

Die Vorgehensweise zur Bestimmung der tangentialen Kontaktkraft ist ähnlich, wobei zusätzlich ein Reibelement zu berücksichtigen ist. Zunächst findet eine Überprüfung statt, ob die aktuelle Tangentialkomponente und die zuvor bestimmte Normalkomponente der Kontakt-

kraft die Coulomb'sche Haftbedingung mit dem Haftreibungskoeffizienten μ_{stat} erfüllen (Gl.3.11):

$$\left| \vec{F}_{t,ij} \right| \leq \mu_{stat} \cdot \left| \vec{F}_{n,ij} \right| \quad (3.11)$$

Im Fall des Haftens berechnet sich die neue Tangentialkraft nach Gl.3.12-3.15. Da die tangentielle Verschiebung sehr gering ausfällt, gibt es kaum einen Unterschied zwischen dem Hertz'schen und dem linearen Hooke'schen Ansatz, so dass sich dessen Verwendung anbietet (Lungfiel 2002).

$$\vec{F}_{t,ij} = -k_{t,stat} \cdot \delta_t - \eta_{t,ij} \cdot v_{rel,t,ij} \quad (3.12)$$

$$\delta_t = \delta_{t_{n-1}} + v_{rel,t,ij} \cdot \Delta t \quad (3.13)$$

$$k_{t,stat / dyn} = \mu_{stat / dyn} \cdot \frac{\left| \vec{F}_{max} \right|}{\delta_t^*} \quad (3.14)$$

$$\eta_{t,ij} = 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{7} \cdot \left(\frac{m_i \cdot m_j}{m_i + m_j} \right)} \cdot k_{t,dyn} \quad (3.15)$$

Ist die Haftbedingung nicht erfüllt, beginnen die Partikel aufeinander abzugleiten, bis die Tangentialkraft sich soweit reduziert hat, dass erneut der Haftfall eintritt. Die neue Tangentialkraft und die verbliebene tangentielle Verschiebung berechnen sich nach Gl.3.16 und 3.17.

$$\vec{F}_{t,ij} = -\mu_{dyn} \cdot \left| \vec{F}_{n,ij} \right| \cdot \vec{t}_{ij} \quad (3.16)$$

$$\delta_t = -\frac{\vec{F}_{t,ij}}{k_{t,stat / dyn}} \quad (3.17)$$

3.3 DEM-Modell der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration

Die Filterkuchenoberfläche teilt den Simulationsbereich in Filterkuchen und Suspension. Die Detektion der Position der Oberfläche erfolgt über die Betrachtung des Porositätsverlaufs über die Höhe des Simulationsbereichs. Zur Bestimmung der Porosität wird der gesamte Simulationsbereich in Volumenelemente mit der maximalen Kantenlänge $l=d_{50}/2$ unterteilt. Jedes Partikel wird entsprechend seiner Position einem oder mehreren dieser Elemente durch Kugelschnitte anteilig zugeordnet. Aus den Anteilen ΔV_i lässt sich schließlich die Porosität in einer Zelle bestimmen (Gl.3.18). Eine abschließende Kontrolle stellt sicher, dass überlappende Kugelbereiche benachbarter Partikel nicht zu Porositäten außerhalb des möglichen Wertebereichs führen.

$$\varepsilon_{xyz} = 1 - \frac{\sum \Delta V_i}{l^3} \quad (3.18)$$

In der Suspension entspricht die mittlere Porosität dem von der Ausgangskonzentration abhängigen Term $(1-c_v)$. Die Zahlenwerte weichen deutlich von den Porositäten innerhalb des Filterkuchens ab. Per Definition wird deshalb die Ebene der Kuchenoberfläche durch den Abfall der Porosität vom Suspensionswert um 10% festgelegt. Aus der entsprechenden Schicht j und der maximalen Kantenlänge ergibt sich schließlich die Kuchenhöhe h_c (Gl.3.19):

$$h_c = l \cdot j_{((1-c_v)-0,1 > \varepsilon_z)} \quad (3.19)$$

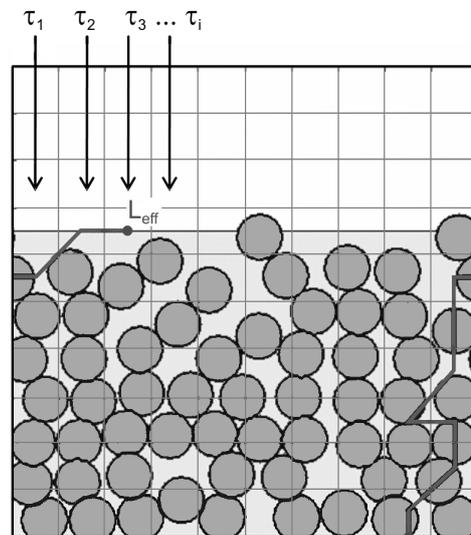


Abb.3.3: 2D-Schema der Bestimmung der effektiven Weglänge durch den in Volumenelemente eingeteilten Filterkuchen

Zur Bestimmung der Tortuosität im Filterkuchen wird ausgehend von jedem Volumenelement V_i an der Filterkuchenoberfläche die effektive Weglänge durch den Filterkuchen mit dem geringsten Widerstand, also entlang den größten Porositäten in den Volumenelementen, detektiert (Abb.3.3). Rück- und mehrere Seitwärtsbewegungen hintereinander werden ausgeschlossen. Die Summe der Produkte aus Häufigkeit und Betrag der Verbindungsvektoren der Zellenmittelpunkte in horizontaler und vertikaler ($a \cdot l$) Flächendiagonalen- ($b \cdot \sqrt{2} \cdot l$) und

Raumdiagonalenrichtung ($c \cdot \sqrt{3} \cdot l$) ergibt die effektive Weglänge durch den Filterkuchen. Normiert auf die Kuchenhöhe berechnet sich daraus die Tortuosität (Gl.3.20):

$$\bar{\tau} = \frac{\sum a_i + b_i \cdot \sqrt{2} + c_i \cdot \sqrt{3}}{i} \cdot \frac{l}{h_c} \quad (3.20)$$

Zusätzlich fließt die mittlere Porosität des Filterkuchens in die Bestimmung des Filtrationswiderstands nach Gl.2.55 ein. Durch den ansteigenden Filtrationswiderstand verringert sich in Abhängigkeit der Porosität und der Tortuosität nach Gl.2.62 die Strömungsgeschwindigkeit durch den Filterkuchen.

Während die Analyse des Filterkuchens auf der Betrachtung der Einzelpartikel basiert, finden in der Suspension zusätzlich Agglomeratstrukturen Berücksichtigung. Diese werden unter der Verwendung von Nachbarschaftsmatrizen, so genannten Verlet-Listen, detektiert (Frenkel und Smit 2002). Diese Listen führen alle Partikel, die sich in einem definierten Abstand eines Partikels befinden. Durch die Festlegung des Abstands auf die Partikelradien lassen sich zusammenhängende Feststoffbereiche als Agglomerate identifizieren. Je nach Anzahl der eingebunden Partikel erhöhen sich die zu berücksichtigenden Massen bei der Kräfteberechnung. In Matlab können mit Hilfe der regionprops-Funktion in den Projektionsebenen parallel zur Filtrationsrichtung Abmaße und Ausrichtung von Ellipsen bestimmt werden, die das gleiche zweite Moment aufweisen wie die detektierten Bereiche (Abb.3.4). Aus diesen Flächen ergeben sich die Anströmflächen bei der Berechnung des hydrodynamischen Widerstands.

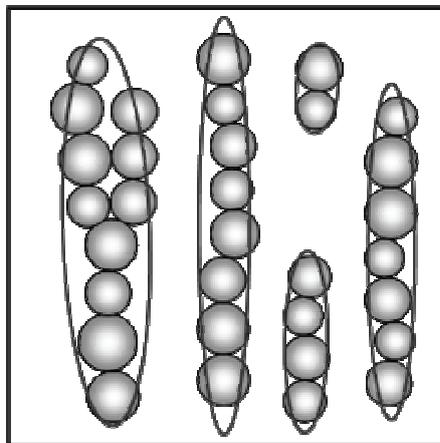


Abb.3.4: Darstellung der Projektionsfläche der Agglomerate durch Ellipsen mit gleichem zweiten Moment: Agglomerate berechnet in 2D mit DEM-Simulation (vgl.Kap.3). Stoffdaten nach Tab.7.1; $B=0,1T$. Ellipsen berechnet in Matlab mit Hilfe der regionprops-Funktion

In der Literatur erfolgt oftmals auch die Einteilung des Hintergrundraums zur Beschreibung der Strömung des umgebenden Mediums. Die Methoden der Berechnung reichen von einfachen Modellen bis zu numerischen Strömungssimulationen (Chu und Yu 2008; Deen et al. 2007; Tsuji et al. 1993). In dieser Arbeit wird die Strömung nur eindimensional berücksichtigt. Eine Beeinflussung der Strömung durch Partikel findet nicht statt.

3.4 Algorithmus

3.4.1 Diskretisierung und Integrationsmethode

Für die zeitliche Integration der Gl.3.1 und 3.2 steht eine Vielzahl an numerischen Methoden zur Verfügung. Je nach geforderter Genauigkeit und vertretbarem Rechenaufwand kommen explizite oder implizite Ein- oder Mehrschrittverfahren zum Einsatz. Als besonders geeignet zur Beschreibung partikulärer Systeme haben sich Prädiktor-Korrektor-Verfahren erwiesen (Gear 1971; Kruggel-Emden et al. 2008). Im vorliegenden Fall wird das Prädiktor-Korrektor-Verfahren dritter Ordnung nach Adams-Bashforth-Moulton gewählt, das eine hohe Genauigkeit und Stabilität gewährleistet (Beeman 1976). Obwohl beide Schritte explizit berechnet werden, ist das Gesamtverfahren auf den Zeitschritt gesehen implizit. Im Prädiktor-Schritt werden aus den aktuellen Positionen der Partikel x_n und den Geschwindigkeiten des aktuellen und der vorhergehenden Zeitschritte v_n, v_{n-1}, v_{n-2} zunächst neue Partikelpositionen x_{n+1} vorhergesagt (Gl.3.21):

$$x_{n+1} = x_n + \frac{\Delta t}{12} \cdot (23 \cdot v_n - 16 \cdot v_{n-1} + 5 \cdot v_{n-2}) \quad (3.21)$$

Im Korrektor-Schritt erfolgt die Berechnung der Beschleunigung a_{n+1} an der vorhergesagten Positionen, woraus sich ebenfalls unter Verwendung zuvor berechneter Werte die neuen Geschwindigkeiten v_{n+1} und Positionen x_{n+1} des Zeitschritts ergeben (Gl.3.22 und 3.23):

$$v_{n+1} = v_n + \frac{\Delta t}{12} \cdot (5 \cdot a_{n+1} + 8 \cdot a_n - a_{n-1}) \quad (3.22)$$

$$x_{n+1} = x_n + \frac{\Delta t}{12} \cdot (23 \cdot v_{n+1} - 16 \cdot v_n + 5 \cdot v_{n-1}) \quad (3.23)$$

Zu Beginn gilt für alle Beschleunigungen und Geschwindigkeiten der vorhergehenden Schritte der Startwert null. Die Gewichtung der einzelnen Zeitschritte entspricht dem Vorgehen von Adams, Bashforth, Moulton. Neben der Integrationsmethode wirkt sich auch die Größe des Zeitschritts auf die Stabilität der Berechnung aus. Dieser muss so klein gewählt werden, dass die Annahme konstanter Kräfte gerechtfertigt ist. Kleine Zeitschritte führen zwar zu einer stabileren Berechnung, verursachen jedoch größere Rechenzeit. Andererseits führen zu große Zeitschritte zu großen Durchdringungstiefen, die übermäßige Rückstellkräfte hervorrufen und eine Konvergenz verhindern. Die Größenordnung eines geeigneten Zeitschritts Δt lässt sich anhand der vorgegebenen Durchdringungstiefe, der maximalen Kraft, der Mobilität D und des Gewichtungsfaktors K abschätzen (Apostolou und Hrymak 2008; Mishra und Murty 2001) (Gl.3.24). Den Gewichtungsfaktor gibt Mishra mit $K=0,2$ an.

$$\Delta t = K \cdot \frac{\delta^*}{D \cdot F_{max}} \quad (3.24)$$

Zur Reduzierung des Rechenaufwands werden verschiedene Zeitskalen verwendet. Während für die Integration der Bewegungsgleichungen ein Zeitschritt entsprechend Gl.3.24 gewählt wird, läuft die Detektion der Agglomerate und die Analyse des Filterkuchens in größeren Zeitskalen ab. Für eine zusätzliche Reduzierung der Rechenzeit werden nur Wechselwirkungen zwischen Partikeln berücksichtigt, die sich innerhalb eines festgelegten Abstands zueinander befinden. Mit drei Partikeldurchmessern ist der Abstand derart gewählt, dass keine

signifikante Veränderung der Partikelwechselwirkungen und -bewegungen auftreten, da die Kräfte mit zunehmendem Partikelabstand schnell absinken.

3.4.2 Randbedingungen, Stoffdaten und Systemparameter

Der Festlegung eines Simulationsbereichs liegt ein kartesisches Koordinatensystem zugrunde. Die Filtrationsrichtung liegt entgegengesetzt zur z -Achse. Die untere Grenze des Simulationsbereichs stellt das Filtermedium dar, es ist für die Partikel undurchlässig. Der Widerstand des Filtermediums fließt in Gl.2.65 mit ein. Auf eine genauere Beschreibung der Porenstruktur und Rauigkeiten wird verzichtet. Der Kontakt mit einem Partikel wird mit dem gleichen Kontaktmodell beschrieben, lediglich Durchmesser und Masse des einen Stoßpartners werden als unendlich angenommen. Zusätzlich unterbinden eine hohe tangentielle Federkonstante und Dämpfung das Gleiten der Partikel auf dem Filtermedium. Nach oben ist der Simulationsbereich durch die Flüssigkeitsoberfläche begrenzt. Der Bewegung eines Partikels aus der Flüssigkeit heraus wirken analog zum Filtermedium Rückstellkräfte entgegen. Eine genauere Darstellung der Flüssigkeitsoberfläche ist nicht Bestandteil der Simulation. Zu allen Seiten hin besitzt der Simulationsbereich periodische Randbedingungen. Ein Partikel, das seitlich aus dem Bereich austritt, tritt im gleichen Moment auf der gegenüberliegenden Seite wieder ein. Auf diese Weise besitzt das System unendliche Dimensionen. Gleichzeitig stehen die Partikel im Randbereich mit denen im angrenzenden Bildbereich in Wechselwirkung. Die Abmessungen des Simulationsbereichs sind frei einstellbar.

Die benötigten Feststoffparameter sind die Feststoffdichte ρ_s , die Partikelgröße d_p bzw. die Partikelgrößenverteilung, die Hamakerkonstante H , das Zetapotential ζ , die Magnetisierungskurve und die Reibwerte für Haft- und Gleitreibung $\mu_{stat/dyn}$. Die flüssige Phase wird durch Dichte ρ_l , Viskosität η , Feststoffkonzentration c_v und Ionenkonzentration c charakterisiert. Als Versuchsbedingungen sind der Filtermediumswiderstand R_m , die Druckdifferenz Δp , die magnetische Flussdichte B , deren Gradient ∇B und die Temperatur T anzugeben.

3.4.3 Programmstruktur

Abb.3.5 zeigt ein Flussdiagramm der Struktur des Simulationsprogramms. Nach der Festlegung der Randbedingungen und Startwerte werden die Partikel im Simulationsbereich zufällig angeordnet. In jedem Iterationsschritt wird zunächst die neue Partikelposition im Prediktorschritt vorhergesagt. Mit diesen Werten erfolgt die Berechnung der primären und sekundären Kräfte. Im Korrektorschritt werden die endgültigen Beschleunigungen, Geschwindigkeiten und Positionen der Partikel am Ende des Zeitschritts berechnet. Anschließend erfolgen die Analyse des Filterkuchens, der Agglomeratstruktur und die Aktualisierung der Strömungsverhältnisse. Die Simulation wird mit dem Abschluss der Kuchenbildung beendet, wenn die Flüssigkeitsoberfläche in den Filterkuchen eintritt. Wie zuvor erwähnt, ist die Berechnung eines 3-Phasen-Systems nicht vorgesehen, so dass der einsetzende Entfeuchtungsvorgang nicht dargestellt werden kann.

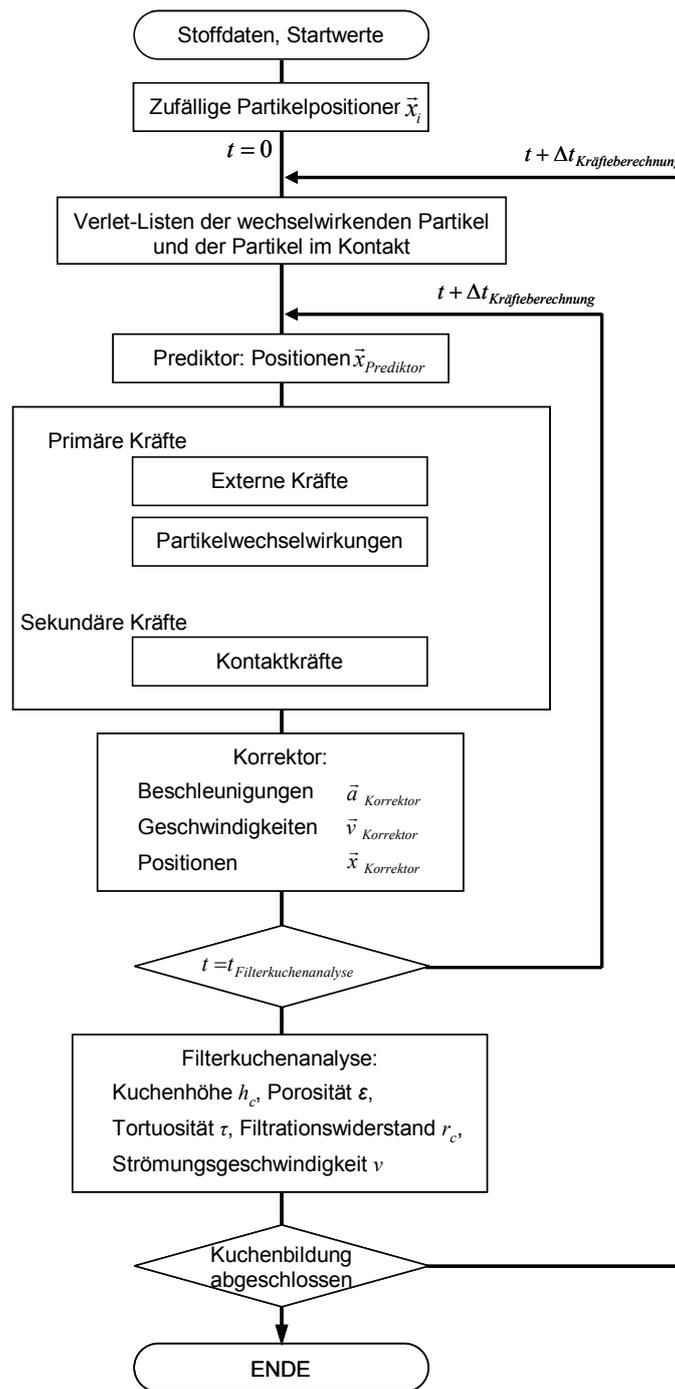


Abb.3.5: Flussdiagramm der Programmstruktur

4 Materialien und Methoden

4.1 Versuchsprodukte

4.1.1 Magnetische Materialien

Für die Untersuchungen werden verschiedene Eisenoxide verwendet, die sich in Partikelgröße, -form, und -magnetisierung unterscheiden. Bayoxid E8706 und E8709 sind synthetisierte Schwarzpigmente mit einer Primärpartikelgröße von 0,3 und 0,5µm, die Stoffe liegen allerdings fest agglomeriert vor. Die natürlichen Eisenoxide M20-T und M40-LST verhalten sich ferrimagnetisch; Verunreinigungen führen zu einer leicht reduzierten Sättigungsmagnetisierung. Produktdaten und REM-Aufnahmen sind in Tab.4.1, Abb.4.1 und Abb.4.2 zusammengefasst.

Tab.4.1: Produkteigenschaften der verwendeten Eisenoxidpartikel

Bezeichnung	E8706	E8709	M20-T	M40-LST
Hersteller	Lanxess GmbH	Lanxess GmbH	Alroko GmbH	Alroko GmbH
Material	Fe ₃ O ₄			
Partikelgröße d_{50} / µm	1,31	3,06	6,0	14,8
Dichte ρ / g/cm ³	4,98	5,09	5,2	5,2
Zetapotential ζ_{aq} / mV	3,7	-34	-0,4	-0,4
Sättigungsmagnetisierung M_S / Am ² /kg	92,8	93,5	92,0	90,2
Remanenzmagnetisierung M_R / Am ² /kg	5,6	13,2	10,2	10,4

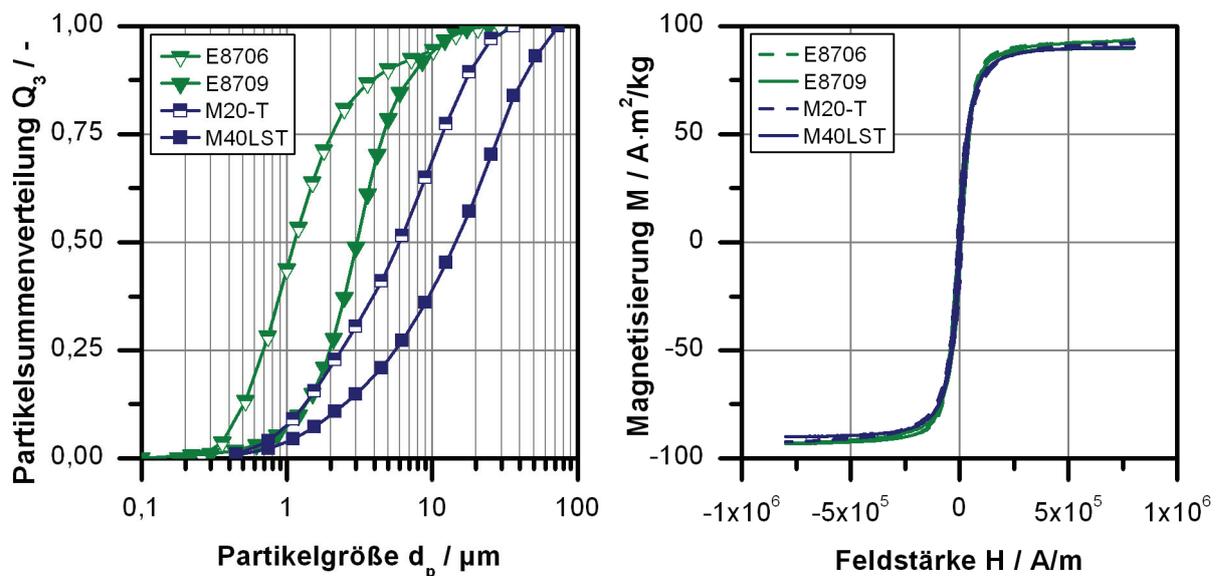


Abb.4.1: Gemessene Partikelgrößenverteilungen (Helos, Sympatec GmbH) und Magnetisierungskurven (Micromag 2900, Princeton Measurements Corp.) der Eisenoxidpartikel E8706, E8709, M20-T und M40-LST

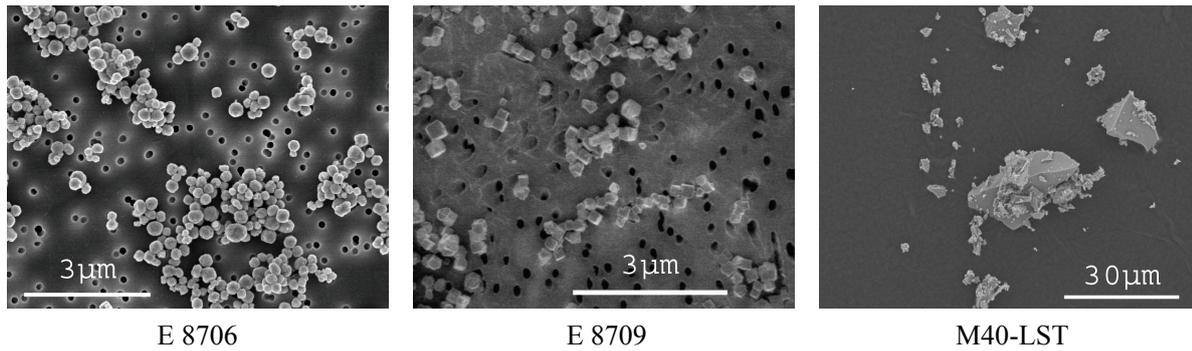


Abb.4.2: REM-Aufnahmen (Stereoscan S4-10, Cambridge Scientific Instruments Ltd.) der Eisenoxide E8706, E8709 und M40-LST

Des Weiteren werden unterschiedliche magnetische Kompositpartikel verwendet. Superparamagnetische Polyvinylacetat-Partikel (PVAc) bestehen aus einer Polymermatrix mit eingebettetem nanoskaligen Magnetit. In einem Zwei-Schritt-Prozess findet zunächst die Fällung von nanoskaligem Magnetit statt, welches anschließend in einer Suspensionspolymerisation von Vinylacetat in die Matrixpartikel eingelagert wird (Silvestre 2009). Die Herstellung der Partikel erfolgt sowohl am Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) als auch am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM). Für die Versuche zur adsorptiven Separation ist die Charge PVAc E zusätzlich mit einer stark sauren Kationenaustauscher Oberflächenfunktionalisierung (2-Chlorethansulfonsäure Natriumsalz) versehen. Tab.4.2, Abb.4.3 und Abb.4.4 zeigen Produktdaten und REM-Aufnahmen. Der Zetapotentialverlauf von PVAc E ist in Abb.4.22 dargestellt.

Tab.4.2: Produkteigenschaften der verwendeten PVAc-Kompositpartikel

Bezeichnung	PVAc A	PVAc B	PVAc C	PVAc D	PVAc E
Hersteller	IFG	MVM	IFG	IFG	IFG
Partikelgröße d_{50} / μm	6,46	11,85	4,49	10,87	10,87
Dichte ρ / g/cm^3	1,47	1,49	1,46	1,46	1,46
Isoelektrischer Punkt pI / -	3,1	k.A.	k.A.	3,75	6,4
Zetapotential ζ_{aq} / mV	-6,65	k.A.	-5,0	-4,0	10
Sättigungsmagnetisierung M_S / Am^2/kg	24,1	29,5	22,6	17,1	17,1
Remanenzmagnetisierung M_R / Am^2/kg	0,46	0,24	0,17	0,42	0,42
Oberflächenfunktionalisierung	—	—	—	—	2-Cl-CH ₂ -SO ₂ -O ⁻ Na ⁺

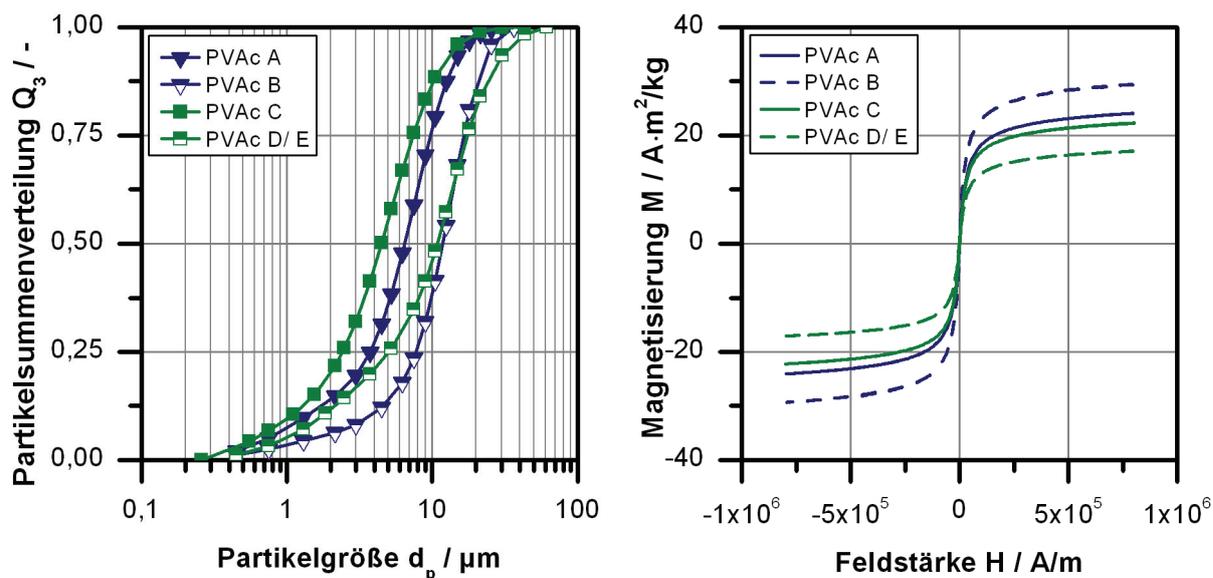


Abb.4.3: Partikelgrößenverteilungen (Helos, Sympatec GmbH) und Magnetisierungskurven (Micromag 2900, Princeton Measurements Corp.) der PVAc-Partikel A bis E

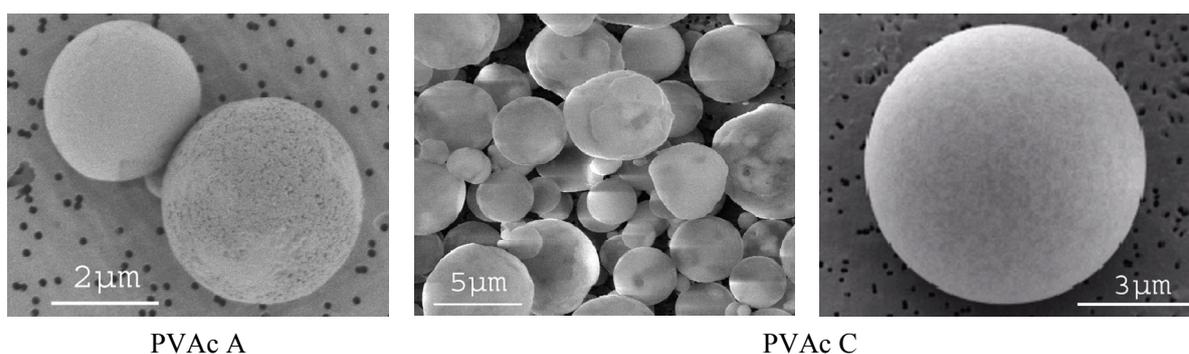


Abb.4.4: REM-Aufnahmen (Stereoscan S4-10, Cambridge Scientific Instruments Ltd.) der PVAc-Kompositpartikel PVAc A und C

Bei den Dynabeads handelt es sich um monodisperse Kompositpartikel, die in einer Polymerisationsreaktion hergestellt werden. Die Funktionalisierungen spielen bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle. Produktdaten und REM-Aufnahmen sind in Tab.4.3, Abb.4.5 und Abb.4.6 zusammengestellt.

Tab.4.3: Produkteigenschaften der verwendeten Dynabeads (Fonnum et al. 2005)

Bezeichnung	DB-M100	DB-M280	DB-M450
Hersteller	Invitrogen GmbH	Invitrogen GmbH	Invitrogen GmbH
Matrixmaterial	Polystyrol	Polystyrol	Polystyrol
Kernmaterial	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Partikelgröße d_{50} / μm	1,05	2,83	4,40
Dichte ρ / g/cm^3	1,7	1,4	1,6
Sättigungsmagnetisierung M_S / Am^2/kg	23,5	10,8	19,6
Remanenzmagnetisierung M_R / Am^2/kg	<0,25	0,2	0,10
Oberflächenfunktionalisierung	Silanisierung	Tosyl	Tosyl

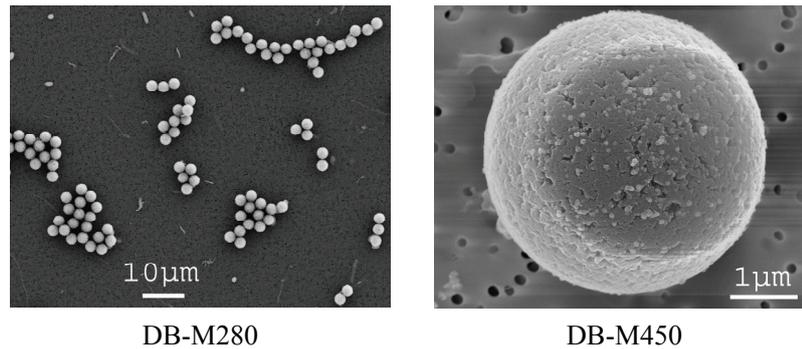


Abb.4.5: REM-Aufnahmen (Stereoscan S4-10, Cambridge Scientific Instruments Ltd.) der Dynabeads DB-M100 und DB-M450

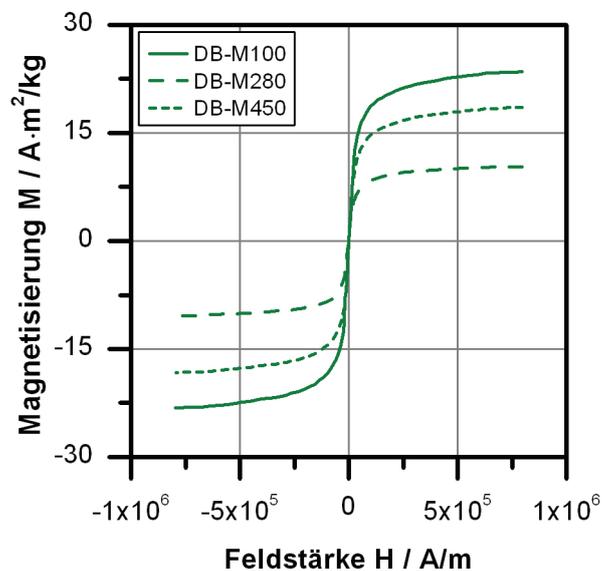


Abb.4.6: Magnetisierungskurven der Dynabeads DB-M100, DB-M280 und DB-M450 (Fonnum et al. 2005)

Die Messung der Zetapotentiale und isoelektrischen Punkte erfolgt im Accosizer IIs (Colloidal Dynamics, LLC). Aufgrund der aufwändigen Herstellung der Kompositpartikel bzw. des hohen Preises werden sie nach den Versuchen gesammelt, aufkonzentriert und mehrmals verwendet. Ein signifikanter Einfluss auf die Filtrierbarkeit durch die Wiederverwendung kann ausgeschlossen werden.

4.1.2 Nicht magnetische Materialien

Als partikuläre und zelluläre, nicht magnetische Wert- oder Fremdprodukte kommen modellhaft das Quarzmehl SIKRON SF800 und Trockenbackhefe zum Einsatz. Zur Einstellung der Partikelgröße wird die Hefe $t=5\text{min}$ mit einer Sonotrode (Sonifier 450, Branson Corp., $P_{max}=400\text{W}$) dispergiert. Als Modellprotein für Vorversuche zur selektiven Bioseparation wird Lysozym C verwendet. Es gehört zu der Gruppe der Hydrolasen. Therapeutisch und industriell verwendetes Lysozym wird heutzutage aus Hühnereiweiß (HEW) gewonnen. Der Einsatz erfolgt als Bakterizid und Antibiotikaaktivator oder Lebensmittelzusatz (E1105)

(Arica und Denizli 2000). Wie alle Proteine ist Lysozym amphoter, d.h. es ändert bei einer pH-Wert-Variation seine Oberflächenladung. Produktdaten, Partikelgrößenverteilungen und Zetapotentialverläufe der unmagnetischen Produkte sind in Tab.4.4 und Abb.4.7 zusammengefasst. Zusätzlich zeigt Abb.4.22 den Zetapotentialverlauf des Lysozyms.

Tab.4.4: Produktdaten der verwendeten, unmagnetischen Versuchsprodukte

Bezeichnung	SF800	Hefe	Lysozym
Hersteller	Quarzwerte GmbH	OSNA Nahrungsmittel GmbH	Carl Roth GmbH
Material/ Name	SiO ₂	Saccharomyces cerevisiae	Lysozym C
Partikelgröße d_{50} / μm	2,17	4,46	$\sim 2,1 \cdot 10^{-3}$ ³⁾
Dichte ρ / g/cm^3	2,65	1,38	—
Isoelektrischer Punkt pI / -	—	3	10,5-11 ^{1,2)}
Zetapotential ζ_{aq} / mV	-59,1	-14	8,4
Molmasse M / kDa	—	—	14,1-14,3 ^{1,2)}
Diffusionskoeffizient D_{aq} / m^2/s	—	—	$10,4 \cdot 10^{-11}$ ¹⁾

¹⁾ (Ghosh 2006) ²⁾ (Desert et al. 2001) ³⁾ berechnet mit Stokes-Einstein-Gleichung ¹⁾

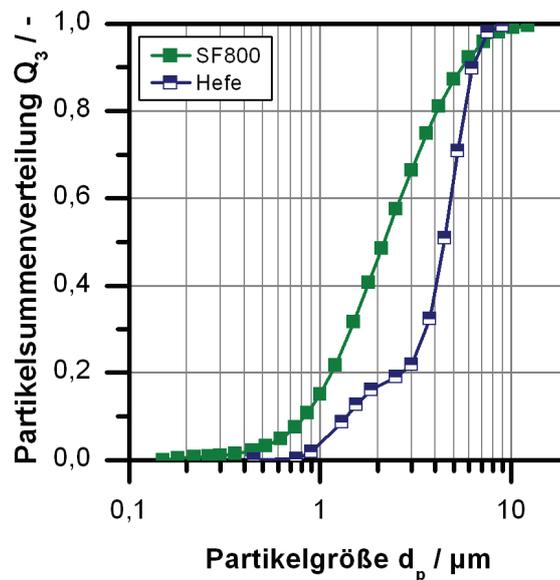


Abb.4.7: Partikelgrößenverteilungen (Helos, Sympatec GmbH) der unmagnetischen Versuchsprodukte SF800 und Hefe

Für die Versuche zur selektiven, adsorptiven Separation wird herkömmliches Hühnereiweiß verwendet. Hauptbestandteil ist Wasser ($x_m \approx 86\%$), der Proteinanteil beträgt etwa $x_m = 11\%$ (Souci et al. 2000). Die Proteinfraction selbst besteht aus ca. 40 verschiedenen Proteinen, die häufigsten fasst Tab.4.5 zusammen.

Tab.4.5: Zusammensetzung der Proteinfraction von Hühnereiweiß (Desert et al. 2001; Ghosh 2006; Silvestre 2009)

Komponente	Anteil x_m / %	Molmasse M / kDa	Isoelektrischer Punkt pI / -
Ovalbumin	54	45	6,2-7,2
Ovotransferrin	12-13	77,7	4,8-4,9
Ovomucoid	11	28	3,8-4,4
Ovoglobulin	8	49	5,5-5,8
Lysozym	3,5	14,3	10,5-11
Ovomucin	0,1-1,5	49	5,1
Avidin	0,05	68,3	10
andere	8,95-10,35	—	—

Vor den Versuchen erfolgt entsprechend dem Vorgehen von Guerin-Dubiard durch das Durchlaufen verschiedener pH-Werte eine Fällung des Ovomucins (Guerin-Dubiard et al. 2005), da dieses bei den pH-Werten während der Elution zur Flockung und damit zum Verkleben der Magnetpartikel neigt. Dafür wird das HEW je nach Versuch 1:5 bzw. 1:10 mit VE-Wasser verdünnt. Die Ausfällung des Ovomucins erfolgt bei pH=6, eingestellt mit 1M HCl. Hierfür wird die Lösung über Nacht gekühlt und geschüttelt. Es folgt für 20min das Abzentrifugieren des Präzipitats. Mit 1M NaOH wird anschließend der pH-Wert auf den Wert der späteren Versuche pH=8 eingestellt.

4.1.3 Flüssigkeiten/ Pufferlösungen

Als Flüssigkeit für die Filtrationsversuche dient vollentsalztes Wasser mit der Leitfähigkeit $\sigma < 10 \mu\text{S/cm}$ und pH=5. In den Adsorptions- und Elutionsschritten der Versuche zur Bioseparation werden verschiedene Pufferlösungen verwendet (Tab.4.6). Die Pufferauswahl erfolgt ohne Berücksichtigung möglicher Aktivitätsverluste der Proteine.

Tab.4.6: Zusammensetzung der verwendeten Pufferlösungen

	Basis	pH-Wert	Zusätze	Hersteller
Adsorptions-/ Waschpuffer	0,02M Phosphatpuffer (K_2HPO_4 - KH_2PO_4)	8	—	Merck KGaA
Elutionspuffer	0,02M Phosphatpuffer (K_2HPO_4 - KH_2PO_4)	4	0,1M Zitronensäure 1M KSCN 10 Gew.-% 1-Propanol	Merck KGaA Roth GmbH Merck KGaA Merck KGaA

4.1.4 Chemikalien zur Schnittbildanalyse von Filterkuchen

Die Präparation eines Filterkuchens zur Schnittbildanalyse findet in mehreren Teilschritten statt. Analog zur Polymerisation der PVAc-Partikel wird der Filterkuchen in Polyvinylacetat stabilisiert (Silvestre 2009). Anschließend wird der Filterkuchen in 4-Komponenten-Harz eingegossen (Spurr 1969). Die Chemikalien sind in Tab.4.7 zusammengefasst. Die endgültige Fixierung der Probe erfolgt in Kaltpolymerisat.

Tab.4.7: Verwendete Chemikalien zur Fixierung eines Filterkuchens

Verwendung	Chemikalie	Funktion	Hersteller
Polyvinylacetat	Vinylacetat	Monomer	Merck KGaA
	Divinylbenzen	Quervernetzer	Merck KGaA
	Benzoylperoxid	Starter	Merck KGaA
4-Komponenten-Harz	3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexanecarboxylat (ERL 4221D)	Epoxidharz	Dow Chemical
	Nonenylbernsteinsäureanhydrid (NSA)	Härter	Sigma-Aldrich Co.
	Dipropylenglykoldiglycidylether (DER 736)	Flexibilisator	Dow Chemical
	Dimethylaminoethanol (DMAE)	Beschleuniger	Dow Chemical
Kaltpolymerisat	DEMOTEC10	Fixierung	Demotec

4.2 Versuchsapparaturen und Durchführung

Bisher existieren keine geeigneten Anlagen zur Untersuchung und Umsetzung der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration. Deshalb stellen alle hier vorgestellten Anlagen ausgehend von der Arbeit von Fuchs (Fuchs 2005) Neuentwicklungen dar, die am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik oder in Kooperation mit Industriepartnern entworfen und konstruiert wurden.

4.2.1 Magnetsysteme

Die Überlagerung der magnetischen Felder erfolgt mit Permanent- oder Elektromagneten (vgl. Kap.2.1.3). Mit Hilfe der Simulationsprogramme COMSOL Multiphysics 3.4 und Quickfield 5.0 lassen sich die Feldverläufe berechnen. Während Elektromagnete anhand der Geometrie und der Stromstärke I abgebildet werden, sind für die Beschreibung der Permanentmagnete zusätzlich Stoffkennwerte notwendig. Quickfield stützt die Berechnung auf die Demagnetisierungskurve des Werkstoffs. Die Stoffdaten hierfür werden einem Tabellenbuch entnommen (DexterMagneticTechnologiesInc. 2005). COMSOL verwendet die Remanenzflussdichte B_R , die aus Herstellerangaben übernommen, bzw. durch die Anpassung von Gl.2.18 oder 2.19 an Messungen des Feldverlaufs mit einer Hallsonde (MPS FH51, Dr. Steingroewer GmbH) ermittelt wird.

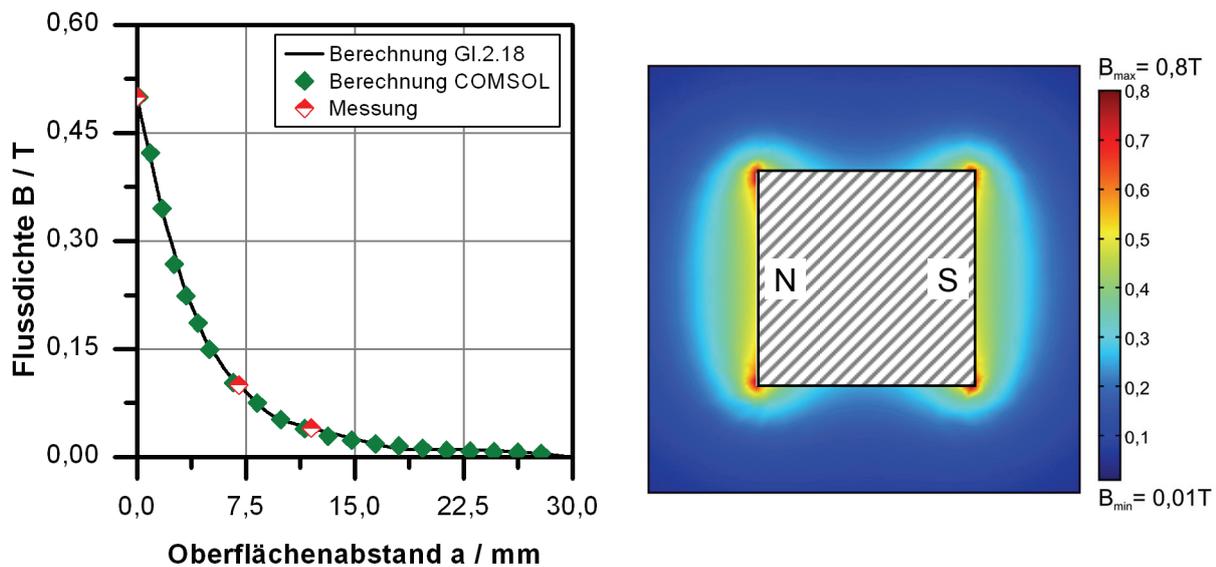


Abb.4.8: Permanentmagnet W10-48: Verlauf der magnetischen Flussdichte oberhalb des Zentrums einer Polfläche (links) und umgebendes Magnetfeld in der Mittelebene des Magneten, berechnet mit COMSOL (rechts)

Die Permanentmagnete bestehen aus einer NdFeB-Legierung. Sie unterscheiden sich in Geometrie und Energieprodukt, wodurch die hervorgerufenen Magnetfelder verschiedene Stärken und Reichweiten besitzen. Tab.4.8 fasst die wichtigsten Kennwerte der Permanentmagnete zusammen. Abb.4.8 zeigt für den Magneten W10-48 den Verlauf der magnetischen Flussdichte oberhalb des Zentrums einer Polfläche und das umgebende Magnetfeld in Falschfarbendarstellung. Der Rundmagnet R15-42 besitzt am Rand und an einer der Stirnseiten zusätzlich

einen Rückschlussrahmen aus magnetischem Stahl, der Feldstärke und Feldgradient zur Nutzseite hin verstärkt. Größere Magnetsysteme sind in den folgenden Anwendungen aus mehreren Einzelmagneten gleichen Typs zusammengesetzt.

Tab.4.8: Kennwerte der verwendeten Permanentmagnete

Bezeichnung	Kurzform	Länge l , Breite b , Höhe h / mm	Güte	B_R / T	$B_{\text{Oberfläche}}$ / T	Hersteller
R88-15-A	R15-42	Ø 88 x 15	—	0,7	0,111	Normag GmbH
Q20-20-10-N	Q10-42	20 x 20 x 10	N42	1,315	0,413	Webcraft GmbH
Q15-15-8-N	Q8-42	15 x 15 x 8	N42	1,315	0,410	Webcraft GmbH
Q10-10-5-N	Q5-42	10 x 10 x 5	N42	1,315	0,398	magnets4you GmbH
W10-10-10-G	W10-48	10 x 10 x 10	N48	1,39	0,528	magnets4you GmbH

Bei den Elektromagneten handelt es sich um Sonderanfertigungen der Firma Steinert Elektromagnetbau GmbH. Beide Spulen sind aus Aluminiumband gewickelt und in Kunstharz eingegossen. Ein äußerer Rückschlussrahmen erhöht das Magnetfeld und die -gradienten im Inneren der Raumtemperaturbohrung, die das Arbeitsvolumen des Magneten darstellt (Abb.4.9). Sie besitzt einen Durchmesser von $d=123\text{mm}$; die weiteren geometrischen und technischen Daten der Magnete sind Tab.4.9 zu entnehmen.

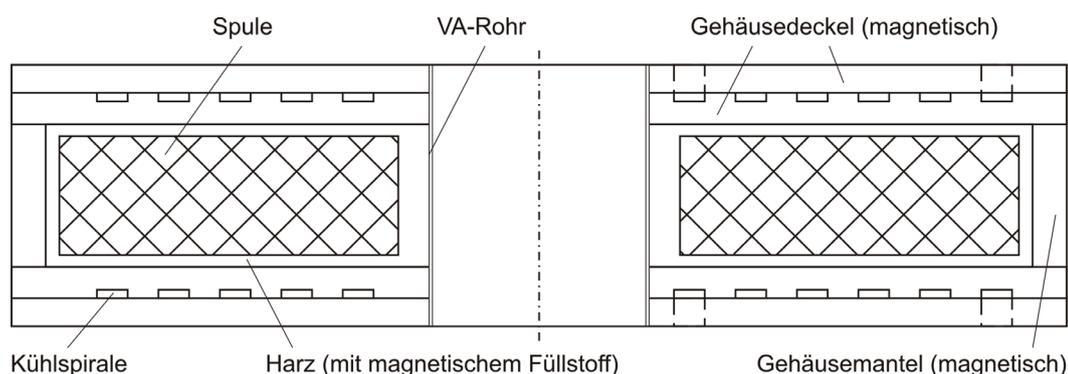


Abb.4.9: Skizze des wassergekühlten Elektromagneten AME 60 13 16 So-K

Aufgrund der Wärmeentwicklung innerhalb der Spule verändern sich elektrischer Widerstand, Strom- und Magnetfeldstärke (vgl. Gl.2.2). Um ein konstantes Magnetfeld zu gewährleisten, wird über eine Spannungsregelung die Stromstärke angepasst. Unter Maximallast führt Wärmeentwicklung zu einer begrenzten Einschaltdauer ED , die sich auf eine Zykluszeit von zehn Minuten bezieht. Um das Maximalfeld der ungekühlten Spule dauerhaft aufrecht zu erhalten, besitzt der Elektromagnet AME 60 13 16 So-K eine Wasserkühlung. Ober- und unterhalb der Spule sind in zusätzliche Deckelelemente spiralförmig Kühlkanäle eingelassen; das System ist an das Hauskühlnetz angeschlossen. Die Geometrie des sich ausbildenden Magnetfelds wird durch den baulich veränderten Rückschlussrahmen nur geringfügig verändert.

Tab.4.9: Geometrische und technische Daten der Elektromagneten

	ungekühlter Elektromagnet	gekühlter Elektromagnet	Kupferspule
Bezeichnung	AME 60 13 16 So	AME 60 13 16 So-K	—
Spulenmaterial	Al	Al	Cu
Gehäusematerial	1.0036, VA-Stahl	1.0036, VA-Stahl, ferritischer Edelstahl	PVC
Bohrungsdurchmesser / mm	123	123	49
Gehäusedurchmesser / mm	618	618	80
Gehäusehöhe / mm	121	154	26
Spulenhöhe / mm	70	70	20
Banddicke / mm	0,3	0,35	—
Drahtdurchmesser / mm	—	—	0,6
Windungszahl N / -	680	618	≈ 600
Spannung U / V	65	110	18
Stromstärke I_{max} / A	65,075	150,735	2,6
max. Einschaltdauer ED	22,5%	25%	k.A.
B_{max} / T	0,412	0,684	0,25
Kühlleistung P / kW	—	$\approx 5,5$	—

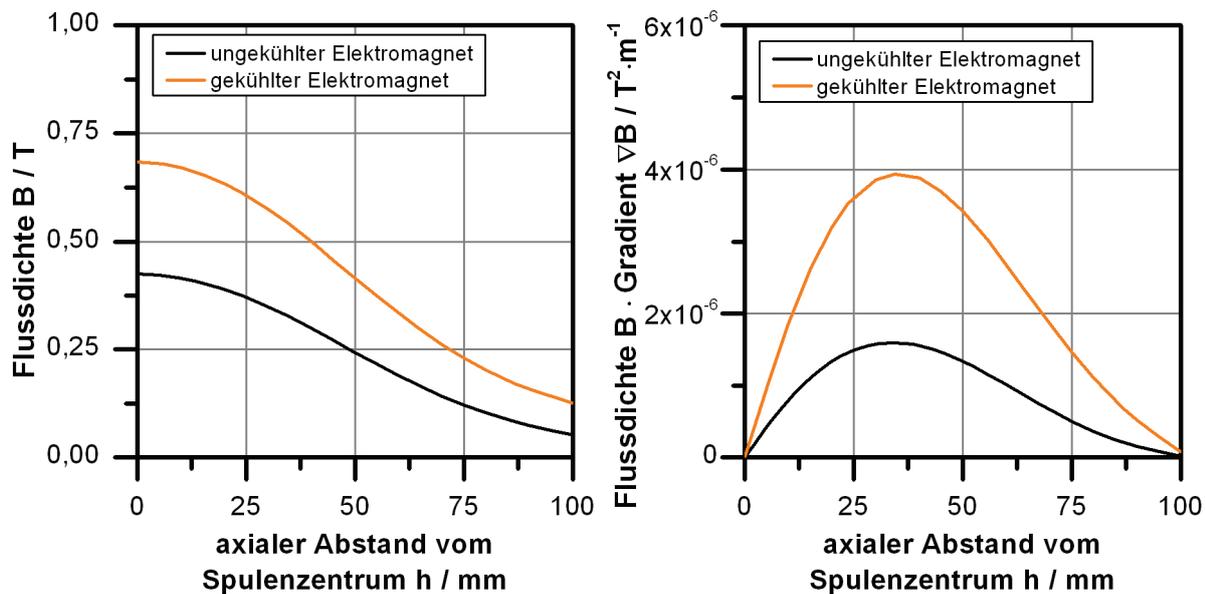


Abb.4.10: Axialer Verlauf der magnetischen Flussdichte B ausgehend vom Spulenzentrum (links) und Verlauf des Produkts $B \cdot \nabla B$ in axialer Richtung (rechts) (Herstellerangabe)

Das Magnetfeld der Elektromagneten besitzt in axialer Richtung im Spulenzentrum die höchste Flussdichte. Allerdings ist das Feld dort homogen, so dass keine magnetische Kraft resultiert (vgl. Gl.2.27) (Abb.4.10-rechts). Mit zunehmendem Abstand vom Spulenzentrum schwächt sich die Flussdichte ab. Der Gradient steigt bis zu einem Maximum an, bevor er sich wieder verringert. Die zum Produkt aus Flussdichte B und deren Gradienten ∇B proportionale Magnetkraft nimmt trotz abnehmender Feldstärke also zunächst zu. In axialer Richtung ist dieser Verlauf symmetrisch zum Spulenzentrum, die Kurven in Abb.4.10 setzen sich

in negativem Abstand zum Spulenzentrum entsprechend fort. Zusätzlich zum axialen Feldgradienten bildet sich auch in radialer Richtung ein Gradient aus, der mit der Flussdichte rotationsymmetrisch vom Spulenzentrum nach außen hin ansteigend verläuft. Dies ist deutlich in der Falschfarbendarstellungen des Feldverlaufes in Abb.4.11 erkennbar.

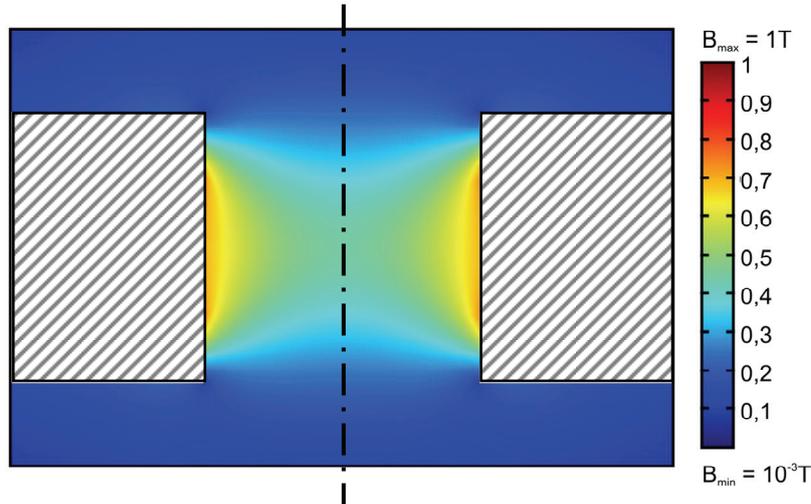


Abb.4.11: Falschfarbendarstellung des Magnetfeldes des Elektromagneten AME 60 13 16 So: $I=65A$, axialer Schnitt durch das Spulenzentrum, berechnet mit COMSOL

Zusätzlich steht eine Kupferspule mit wesentlich kleineren Abmaßen zur Verfügung (Tab.4.9). Im Gegensatz zu den beiden Aluminiumspulen besteht die Wicklung nicht aus einem Band, sondern einem Draht mit rundem Querschnitt. Der Feldverlauf ist gleich zu den großen Spulen. Die Gradienten fallen allerdings geringer aus, da die Spule keinen Rückschlussrahmen besitzt.

4.2.2 Filtermedien

In den Versuchen kommen je nach Anwendung und Apparat verschiedene Filtermedien zur Anwendung. Diese sind in Tab.4.10 näher spezifiziert.

Bei den Versuchen mit Eisenoxid werden Membrane verwendet, um einen Feststoffdurchschlag gezielt zu unterbinden. Auf diese Weise soll eine Verunreinigung des Filtratablaufsystems verhindert werden. Da die Filterkuchenwiderstände dieser Produkte sehr hoch sind, fällt der Einfluss eines engeren Filtermediums kaum ins Gewicht. Ansonsten werden vor allem bei den Untersuchungen zur selektiven Separation Medien mit großer Maschen- und Porenweite ausgewählt, damit sie keine Behinderung im Trennprozess darstellen. Für alle Membrane werden mit SK20 oder SK68 (für TEM12) zusätzliche Stützgewebe als Unterlage verwendet, damit die Membrane nicht direkt auf den groben Lochblechen der Apparaturen aufliegen, wodurch Unebenheiten oder sogar Versagen in den Membranen auftreten könnten. Bei den Versuchen zur kontinuierlichen Filtration übernimmt die auf der Trommel des Trommelfilters fest installierte Membran UMW7 diese Funktion. Da die Weite der Stützgewebe deutlich größer ist als die der Membrane, haben sie keinen weiteren Einfluss auf die Filtration. Der Wasserwert der Membran UP1,2 beträgt laut Herstellerangabe $\dot{V}_s = 139 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

Die Angabe der magnetischen Flussdichte und deren Gradient beziehen sich bei den Beschreibungen der Versuchsanlagen stets auf die Position der Filtermedien.

Tab.4.10: Daten der verwendeten Filtertücher und Membrane

Filtertücher				
Bezeichnung	Kurzform	Webart	Nennweite / μm	Hersteller
Filtryl 7-1500-K015	K15	Köpertresse, multiphiler Schussfaden	15	ZBF AG
Filtryl PE 90 W-18	W18	glatte Tresse	18	ZBF AG
Filtryl k.A. SK-20	SK20	Köpertresse	20	ZBF AG
Filtryl PE 76 K-27	K27	glatte Tresse	27	ZBF AG
Filtryl NY 76 W-30	W30	glatte Tresse	30	ZBF AG
Filtryl PV1001 SK-68	SK68	Köpertresse	68	ZBF AG
Filtryl PE 88 K-80	K80	glatte Tresse	80	ZBF AG

Membrane				
Bezeichnung	Kurzform	Membrantyp	Nennweite / μm	Hersteller
Ultipor Nylon 66	UP1,2	Standard	1,2	Pall GmbH
Ultrahigh Molecular Weight PE 7	UMW7	Standard	7	Steadfast Inc
Cyclopore PC 8	TEM8	Kapillarporen	8	Whatman Ltd
Cyclopore PC 12	TEM12	Kapillarporen	12	Whatman Ltd

4.2.3 Magnet-Analysenzentrifuge

Die LUMifuge LF1120-13 (L.U.M. GmbH) ist eine analytische Zentrifuge mit horizontal gelagertem Rotor, deren Haupteinsatzgebiet in der Stabilitätsanalyse und Quantifizierung von Entmischungsphänomenen in Dispersionen liegt (L.U.M.GmbH 2005). Auf Basis des Lambert-Beer'schen Gesetzes lassen zeitlich und örtlich aufgelöste Transmissionsprofile Rückschlüsse auf die Konzentration bzw. deren Veränderung innerhalb einer Probe unter Einwirken eines Zentrifugalfelds zu. Hierfür wird die durch Absorption und Streuung von parallelem Licht im NIR-Bereich ($\lambda=880\text{nm}$) reduzierte Transmission an einer mit der Probe gefüllten Küvette mit einem CCD-Sensor bestimmt. Bezogen auf die Position des Küvettenbodens ($r=0,13\text{m}$) entspricht der einstellbare Drehzahlbereich $n=200\dots4000\text{min}^{-1}$ Zentrifugalbeschleunigungen von $C=6\dots2300$. Es lassen sich das Messintervall ($\Delta t \geq 2\text{s}$), die Anzahl der Profile einer Messung ($\# \leq 255$) sowie Lichtintensität und Temperatur einstellen. Das Softwarepaket SEPView dient zur Steuerung, Messwerterfassung und Datenanalyse.

In dieser Arbeit wird die Anwendung auf die Messung mit zusätzlich wirkendem Magnetfeld erweitert. Spezielle Halter für die Küvetten erlauben die Überlagerung eines Magnetfelds durch mitrotierende Permanentmagnete. In seitlicher Position rahmen zwei Magnete W10-48 die Küvette ein und erzeugen ein Magnetfeld in ihrem Zwischenraum (Abb.4.12-Mitte und rechts). Bei schwächeren Magneten wäre das resultierende Feld zu gering. Es kommen zwei unterschiedliche Bauweisen der Halter zum Einsatz, bei denen sich die radiale Position der Magnete leicht unterscheidet (Küvettenhalterung A und B).

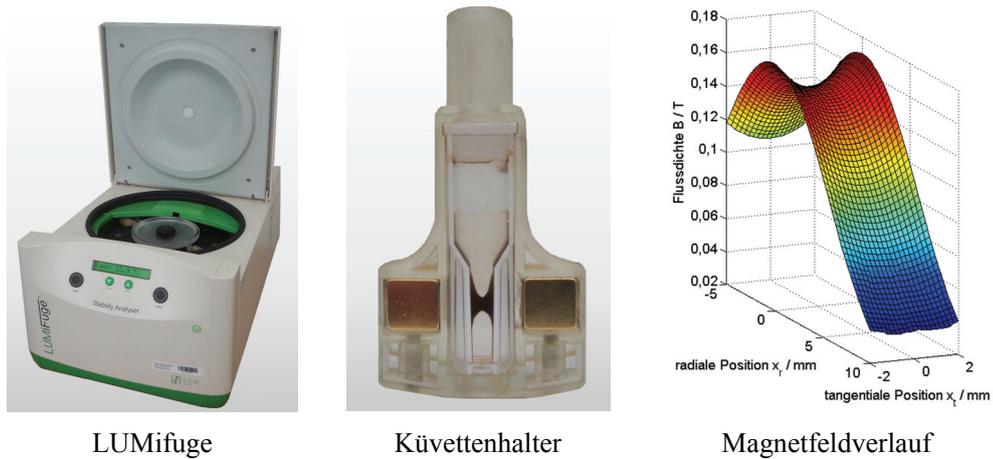


Abb.4.12: Analysenzentrifuge LUMifuge (links); Küvettenhalter mit Küvetten, Magneten und Partikelanlagerungen (Mitte); Falschfarbendarstellung des Magnetfeldverlaufs im Probenvolumen zwischen den Magneten in der seitlichen Position, berechnet mit COMSOL (rechts)

Die Untersuchungen erfolgen in schmalen Küvetten ($b=4\text{mm}$), auf diese Weise liegen die Bereiche der stärksten Gradienten außerhalb des Probenvolumens, wodurch die Brücke eine gleichmäßigere Beeinflussung durch das Magnetfeld erfährt. Mit der radialen Mittelpunktspostion der Magnete $x_{r,0}$ als Bezugswert eignet sich Gl.4.1 zur Beschreibung des resultierenden Feldverlaufs. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate lassen sich die Konstanten zu $B_0=0,158\text{T}$, $a_1=6259,6\text{T/m}^2$ und $a_2=8,32 \cdot 10^{-3}\text{m}$ bestimmen.

$$B(x_t, x_r) = (B_0 + a_1 \cdot x_t^2) \cdot \exp\left\{-\left(\frac{x_r - x_{r,0}}{a_2}\right)^2\right\} \quad (4.1)$$

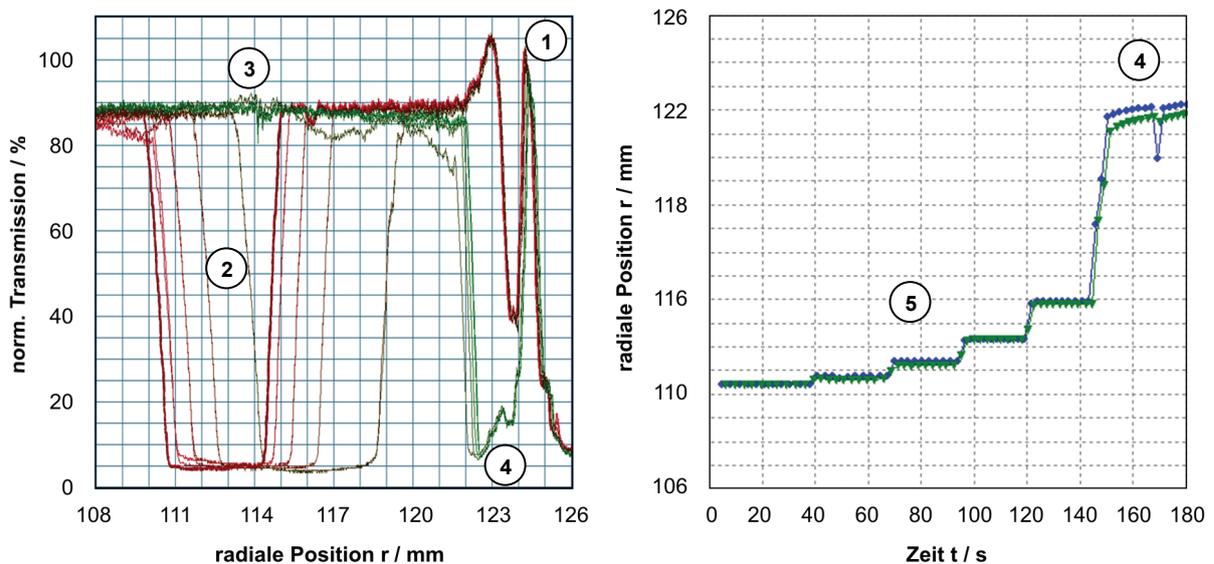


Abb.4.13: Transmissionsprofile und zeitlicher Verlauf der radialen Position des oberen Brückenrandes (Doppelbestimmung). 1: Küvettenboden, 2: Verschiebung der Partikelbrücke, 3: klarer Flüssigkeitsüberstand/ gerissene Partikelbrücke, 4: Sediment am Küvettenboden, 5: Verschiebung des oberen Brückenrands. DB-M100, $n=200 \dots 950\text{min}^{-1}$

Die suspendierten Proben werden für mehrere Messungen verwendet. Durch eine Vorbehandlung im Ultraschallbad (Fisa Compact, Fisa Ultraschall GmbH) sind stets gleiche Ausgangsbedingungen gewährleistet. Nach dem Einbau der Küvetten in die Halter lagern sich die Partikel zwischen den Magneten zu einer Feststoffbrücke zusammen. Ausgehend von $n=200\text{min}^{-1}$ werden Drehzahlrampen mit verschiedenen Schrittweiten durchlaufen. In jeder Stufe verschiebt sich die Brücke in radialer Richtung, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Magnet- und Zentrifugalkräften einstellt. Bei höheren Drehzahlen kommt es schließlich zum Reißen der Brücke. Konstante Transmissionsprofile zeigen an, dass die jeweilige Gleichgewichtslage erreicht ist. Zur Bestimmung der exakten radialen Position und der Höhe der Brücke wird in SEPView die Funktion zur Auswertung der Position der Phasengrenze genutzt. Die Auswertung erfolgt bei einem Schwellwert der Transmission von 50% der maximalen normierten Transmissionsdifferenz (Abb.4.13). Um die Brücke über ihre Breite an verschiedenen Positionen untersuchen zu können, stehen Küvettenhalter zur Verfügung, in denen Küvette und Magnete in Bezug auf die Messebene exzentrisch positioniert werden. Tab.4.11 zeigt eine Übersicht der Versuchsparameter.

Tab.4.11: Versuchsparameter für die Versuche mit der Magnet-Analysenzentrifuge

Produkt	E8706, M20-T, M40-LST, PVAc A, DB-M100, DB-M280, DB-M450
Konzentration $c_v / -$	0,01...0,025
Flüssigkeitsmenge V / cm^3	2
Drehzahl n / min^{-1}	200...3000
Flussdichte im Brückenzenrum B / T	0,152

4.2.4 Magnet-Nutschfilter

Für die magnetfeldüberlagerte Nutschfiltration stehen zwei unterschiedliche Drucknutschen zur Verfügung. Ein Kunststofffilter mit kleiner Filterfläche dient zur Untersuchung der grundlegenden Mechanismen; eine größere Drucknutsche optional mit integriertem Rührer wird hauptsächlich für die selektive Separation verwendet. Beide Apparate sind aus unmagnetischem Material gefertigt, so dass eine Beeinflussung des Magnetfelds ausgeschlossen werden kann. Tab.4.12 stellt beide Filter anhand der technischen Daten gegenüber.

Tab.4.12: Technische Daten der verwendeten Drucknutschen

	Kunststoff-Drucknutsche	Edelstahl-Drucknutsche
Bezeichnung	CUNO Tri-47	DFZ 7093.90
Hersteller	CUNO Filtration GmbH	Bokela GmbH
Material	PC, PMMA	1.4571
Filterfläche A / cm^2	10,8	50
Nutschenvolumen V / cm^3	90	1150
maximaler Druck $\Delta p_{max} / \text{bar}$	4	10
maximale Temperatur $T_{max} / ^\circ\text{C}$	100	120
Rührerdrehzahl $n_{max} / \text{min}^{-1}$	—	400

Als Magnetsysteme kommen sowohl die gekühlte als auch die ungekühlte Magnetspule zum Einsatz. Die Nutschen werden jeweils derart in der Bohrung des Magneten positioniert, dass sich das Filtermedium in der Höhe $h=53,6\text{mm}$ unterhalb des Spulenzentrums befindet. In dieser Position wirken die höchsten externen Feldkräfte entgegengesetzt zur Filtrationsrichtung; sie entspricht der unteren Position nach der Einteilung von Fuchs (Fuchs 2005) (vgl. Kap.2.4.2). Ihre exakte Bestimmung ist in Anhang A erläutert. Radial sind die Spulen zentriert ausgerichtet.

Abb.4.14 zeigt Fließbild und Foto der Kunststoff-Drucknutsche. Sie besteht aus einem Nutschenkörper, der mit Deckel und Filtratablaufsystem an beiden Enden abgeschlossen und abgedichtet wird. Wie sonst bei Drucknutschen üblich, besitzt der Filter keinen separaten Kuchenbildungsring, stattdessen erfolgt die Kuchenbildung direkt im Filtergehäuse. Über den Deckel erfolgen die Suspensionszufuhr und das Aufsteuern des voreingestellten Filtrationsdrucks. Zusätzlich ist durch den transparenten Deckel der Filtrationsvorgang beobachtbar. Der Filtratablauf besteht aus einem Lochblech, das das Filtermedium trägt, und einem trichterförmigen Auslauf unterhalb, der an eine Filtratleitung zur Waage angeschlossen ist.

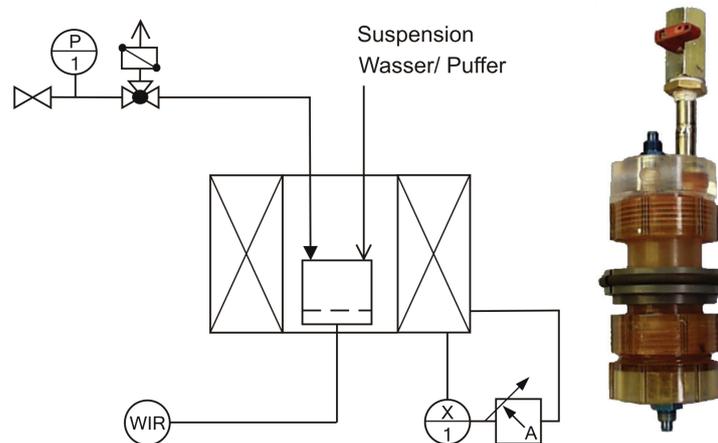


Abb.4.14: Fließbild (links) und Foto (rechts, ohne Magnetsystem) der Kunststoff-Drucknutsche

Die Edelstahl-Drucknutsche mit aufgesetztem Rührer und der ungekühlten Magnetspule ist in Abb.4.15 dargestellt. Der Nutschenkörper ist als Doppelmantel ausgeführt, so dass die Nutsche je nach Produktvorgabe temperiert werden kann. Am oberen Ende befinden sich Druckluft- und Manometeranschlüsse sowie zwei Einfüllstutzen für Suspension und weitere Prozessflüssigkeiten. Einer der Einfüllstutzen ist mit einem Vorlagebehälter verbunden, über den Wasch- und Pufferlösungen mit definiertem Überdruck eingebracht werden. Über eine Düse am Ende des Stutzens lässt sich die Flüssigkeit im Nutscheninnenraum verteilen. Für den Nutschenkörper stehen zwei verschiedene Deckel zur Verfügung. Eine einfache Variante mit Schauglas gestattet während der Filtration die Beobachtung der Versuche; ein zweiter Deckel mit integriertem Rührer ermöglicht die Durchmischung der Suspension oder die Redispersierung gebildeter Filterkuchen. In diesem Fall befindet sich auf der Oberseite des Deckels ein Antrieb, der über eine Magnetkupplung mit der Rührerwelle verbunden ist. Es können verschiedene Rührerblätter aufgesetzt werden, um flexibel auf die jeweilige Trennaufgabe zu reagieren. Zusätzlich unterstützen zwei Strombrecher eine intensive Durchmischung. Das Filtratablaufsystem ähnelt dem der Kunststoff-Drucknutsche. Es besteht aus einem Ablauftrichter und einem Lochblech auf dem das Filtermedium zusätzlich durch einen

Kuchenbildungsring fixiert wird. Dieser ermöglicht nach einem Versuch den zerstörungsfreien Ausbau des Kuchens aus dem Nutscheninnenraum.

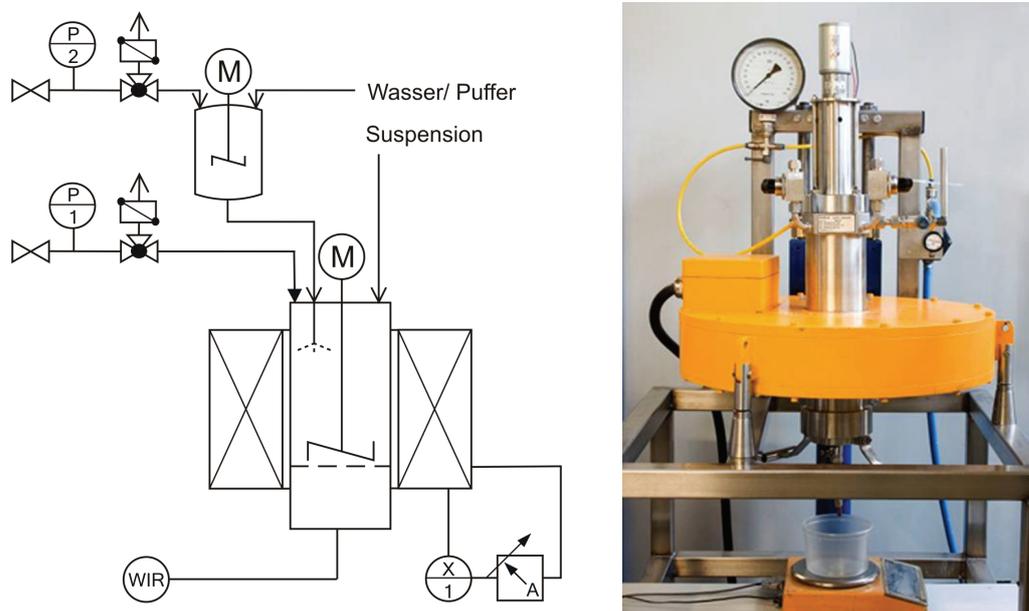


Abb.4.15: Fließbild (links) und Foto (rechts) der Edelstahl-Drucknutsche mit dem ungekühlten Elektromagneten AME 60 13 16 So

Die Versuchsparameter für die reinen Filtrations- und Durchströmungsversuche sind in Tab.4.13 dargestellt. Vor Versuchsbeginn wird das Todvolumen der Nutsche, also das Volumen zwischen Filtermedium und Filtratauslauf mit Wasser vorgefüllt, damit es während des Versuchs zu einem sofortigen Filtratanfall auf der Waage mit nur geringer Verfälschung des Massesignals kommt. Die hergestellten Suspensionen werden temperiert und in einem Ultraschallbad behandelt, um gleiche Versuchsbedingungen zu gewährleisten. Um Sedimentationseffekte zu vermeiden, erfolgt zur Durchführung eines Versuchs in schneller Abfolge das Einfüllen der Probe, Verschließen der Suspensionszufuhr, Aufsteuern von Magnetfeld und Filtrationsdruck sowie das Öffnen des Filtratablaufs zum Start der Filtration. Das Versuchsende ist dadurch markiert, dass der Filtratanfall zum Erliegen kommt, oder Gasdurchbruch bei stattfindender Kuchenentfeuchtung einsetzt.

Abweichend wird bei der Filterkuchendurchströmung, wenn die Sättigung $S=1$ erreicht wird, der Filtratablauf vorzeitig geschlossen. Auf diese Weise stellt sich keine Untersättigung ein, die sonst zu Kapillareffekten führen würde. Da dieser Zustand nur schwer einzustellen ist, wird das Eintreten der Flüssigkeitsoberfläche in erste Bereiche des Filterkuchens als äquivalent angesehen. Über die Düse wird das Wasser für den Durchströmungsversuch eingebracht, ohne dass die Kuchenoberfläche Schaden nimmt.

Die Analyse der Filtrationsverläufe erfolgt anhand der Filtratkurven, der t/V - V -Kurven und der Berechnung des Strukturparameters. Hierfür wird zusätzlich eine rechnerische Korrektur des Todvolumens und der Todzeit vorgenommen (vgl. Anhang B). Mit einem Messschieber wird die Kuchenhöhe an verschiedenen Stellen bestimmt. Abhängig vom Versuchsprodukt erfolgt die Bestimmung der Restfeuchte oder des genauen Feststoffgehalts im Filterkuchen gravimetrisch durch das Trocknen der Probe.

Tab.4.13: Versuchsparameter für die Versuche mit den Magnet-Drucknutschen

Produkt	PVAc C, PVAc D
Konzentration $c_v / -$	0,04
Suspensionsmenge V / cm^3	65
Durchströmungsflüssigkeitsmenge V / cm^3	15
Differenzdruck $\Delta p / \text{bar}$	0,2...1,8
Flussdichte B / T	0...0,185
Gradient der Flussdichte $\nabla B / \text{T/m}$	0...3,53

4.2.5 Magnet-Pressfilter

Das Fließbild der verwendeten Pressfilterzelle ist in Abb.4.16 dargestellt. Sie besteht aus einem Kuchenbildungsring mit Suspensionszulauf und zwei Filterplatten, die die Kammer auf beiden Seiten abschließen. Die Komponenten werden in einem Rahmen verspannt. Die Höhe des Kuchenbildungsrings beträgt $h=1\text{cm}$, die Filterfläche pro Seite $A=50\text{cm}^2$. Als Filtermedium, eingebaut zwischen Kuchenbildungsring und Filterplatten, dient die Membran UP1,2. Bis auf die aus unmagnetischem Edelstahl gefertigten Lochbleche besteht die gesamte Pressfilterzelle aus Plexiglas.

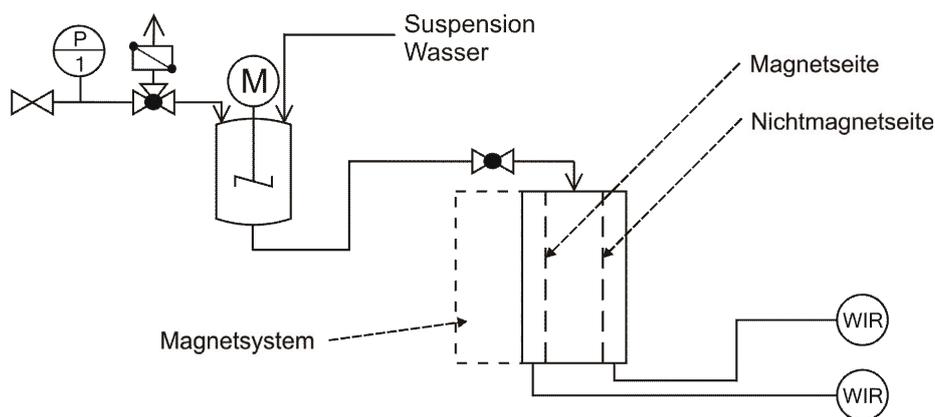


Abb.4.16: Fließbild der Pressfilterzelle

Einseitig ist die Überlagerung verschiedener Magnetsysteme möglich. Um zwischen beiden Seiten der Filterkammer zu unterscheiden, werden die Filterflächen im Weiteren abhängig von ihrem Abstand zum Magneten benannt. Die dem Magneten zugewandte und somit einem höheren Magnetfeld ausgesetzte Filterfläche wird als Magnetseite, die andere Seite dementsprechend als Nichtmagnetseite bezeichnet. Während der Filtration erfolgt die Zuführung der Suspension kontinuierlich bei voreingestellter, konstanter Druckdifferenz aus einem gerührten Vorlagebehälter. Gleichzeitig registrieren zwei Waagen die anfallenden Filtratmassen einzeln für beide Filterflächen.

Zur Überlagerung eines permanenten Magnetfelds wird der Rundmagnet R15-42 einseitig an die Zelle angefügt (Abb.4.17-links). Entsprechend der Ausrichtung der Zelle erfolgt die Filtration senkrecht zum Gravitationsfeld der Erde. Im Fall der klassischen Filtration herrschen an beiden Filterflächen gleiche Bedingungen. Im Gegensatz dazu wirken an beiden Seiten durch die Überlagerung des Magnetfelds unterschiedlich starke Kräfte auf die partikuläre

Phase. Die magnetische Flussdichte bzw. der Feldgradient in der leeren Kammer betragen im Mittel an der Magnetseite $B_{\text{Magnetseite}}=0,0294\text{T}$ bzw. $\nabla B=1,46\text{T/m}$, an der Nichtmagnetseite $B_{\text{Nichtmagnetseite}}=0,0194\text{T}$ bzw. $\nabla B=1,01\text{T/m}$.



Abb.4.17: Foto der Pressfilterzelle mit Permanentmagnet (links) und mit Elektromagnet (rechts)

Weiterhin wird auf die ungekühlte Magnetspule zurückgegriffen, mit der während einer Filtration die Magnetfeldstärke variiert werden kann (Abb.4.17-rechts). Ein Eisenkern in der Bohrung des Magneten leitet das Magnetfeld an die Oberfläche, so dass der Feldverlauf bei anderen Feldstärken und -gradienten mit dem des Permanentmagneten vergleichbar ist (Magnetseite / Nichtmagnetseite: $B=0,152\text{T} / 0,126\text{T}$; $\nabla B=3,1\text{T/m} / 2,6\text{T/m}$). Die Filterzelle ist in horizontaler Lage positioniert, d.h. dass bereits bei klassischer Filtration Unterschiede in den individuellen Massesignalen auftreten.

Tab.4.14 zeigt die Versuchsparameter für die Versuche mit dem Magnet-Pressfilter. Vor Versuchsbeginn werden das Todvolumen mit Wasser sowie der Suspensionszulauf und die Filterkammer mit Suspension vorgefüllt, um Totzeiten durch Füllvorgänge zu vermeiden. Bevor für die eigentliche Filtration die Suspension aus dem Vorlagebehälter zugeführt wird, erfolgt zunächst die Überlagerung des Magnetfelds. Wie bei der Nutschfiltration ist zügiges Vorgehen von Bedeutung, um Sedimentationsvorgänge zu verhindern. Bei der Untersuchung der Kombinationsschaltung von magnetfeldüberlagerter und klassischer Filtration wird zu einem definierten Zeitpunkt der Elektromagnet bei andauernder Filtration abgeschaltet.

Nach Abschluss der Versuche erfolgen eine gravimetrische Analyse des Filterkuchens zur Bestimmung von Feststoffgehalt und Porosität und die Auswertung der Filtrat- und t/V - V -Kurven sowie des Strukturparameters.

Tab.4.14: Versuchsparameter für die Versuche mit dem Magnet-Pressfilter

Produkt	E8706
Konzentration $c_v / -$	0,12
Suspensionsmenge V / cm^3	500
Differenzdruck $\Delta p / \text{bar}$	0,4...3,2
Flussdichte B / T	0; 0,0294; 0,152
Gradient der Flussdichte $\nabla B / \text{T/m}$	0; 1,46; 3,10

4.2.6 Magnet-Handfilterplatte und Magnet-Trommelfilter

Die Vakuum-Handfilterplatte besteht aus einer schwenkbaren Filterplatte, die über eine Filtratleitung mit einem Filtratabscheider und einer Vakuumpumpe verbunden ist (Abb.4.18). Zur Überlagerung eines Magnetfelds wird ein Magnetsystem aus vier Permanentmagneten (Typ Q10-42) oberhalb der Filterplatte angebracht. Diese Position entspricht der oberen Position von Fuchs (Fuchs 2005) (vgl. Kap.2.4.2). Verschiedene Feldstärken lassen sich durch die Variation des Abstands zur Filterfläche realisieren. Die Filterfläche ist der Größe des Magnetsystems angepasst, sie beträgt $28,76\text{cm}^2$. Der Suspensionstrog ist horizontal verfahrbar, um seine Position dem jeweiligen Flüssigkeitsniveau anzupassen.

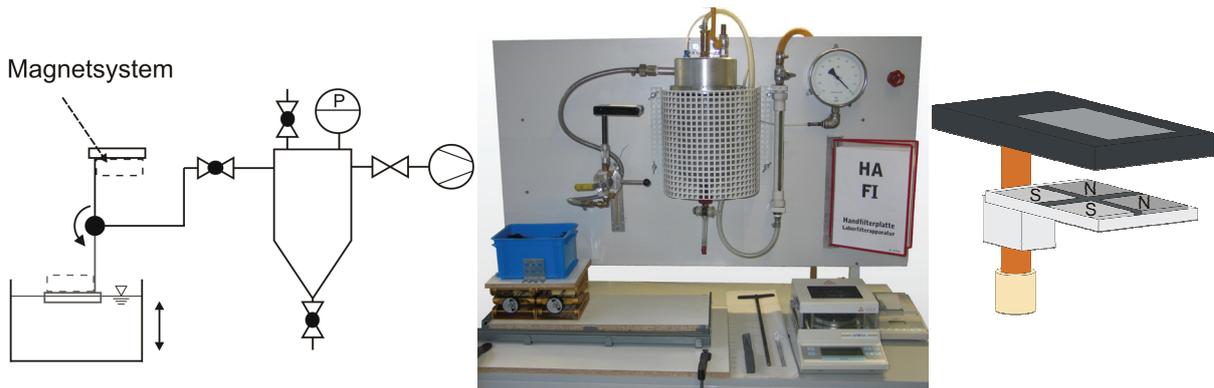


Abb.4.18: Fließbild (links), und Foto (Mitte) der Magnet-Vakuum-Handfilterplatte, Skizze der Handfilterplatte mit Permanentmagnetsystem (rechts)

Vor dem Eintauchen der Filterplatte in den Trog und dem Aufsteuern der Druckdifferenz wird die Suspension aufgerührt. Nach abgeschlossener Filtration wird die Platte für die Entfeuchtungsphase aus der Suspension ausgeschwenkt. Zur Versuchsauswertung schließt sich die Bestimmung von Kuchenhöhe, Feststoffmasse und Restfeuchte an. Da mit der Handfilterplatte nur nach bestimmten Kuchenbildungszeiten der Kuchenanfall integral zugänglich ist, werden die Filtrationsverläufe aus Versuchen mit unterschiedlichen Filtrationszeiten zusammengesetzt. Die Versuchsparameter gibt Tab.4.15 wieder.

Tab.4.15: Versuchsparameter für die Versuche mit der Magnet-Handfilterplatte

Produkt	E8706
Konzentration c_v / -	0,08
Suspensionsmenge V / cm^3	2000
Differenzdruck Δp / bar	0,8
Flussdichte B / T	0; 0,033; 0,044
Gradient der Flussdichte ∇B / T/m	0; 1,99; 3,26
Filtrationszeit t_1 / s	30...500
Entfeuchtungszeit t_2 / s	0; 20; 60

Ähnlich zur Handfilterplatte wird ein Vakuum-Trommelfilter im Labormaßstab modifiziert, sodass neben dem Gasdifferenzdruck als treibendes Potential zur Kuchenbildung eine Magnetkraft wirkt. Hierfür lässt sich reversibel über eine der Stirnflächen in die Trommel eines

Kunststoff-Trommelfilters (No.4003-PC, Steadfast Equipment, Inc.) mit einer Filterfläche von $A=0,032\text{m}^2$ ein nicht mitdrehendes Permanentmagnetsystem einbringen (Abb.4.19).

Das Magnetsystem besteht aus einem rechtwinkligen Stahlblech der Länge $l=85\text{mm}$ mit auf beiden Seiten je fünf aufgesetzten Permanentmagneten (Q8-42). Direkt am Filtermedium stellt sich die Flussdichte $B=0,044\text{T}$ ein, der Gradient beträgt $\nabla B=3,12\text{T/m}$. Das fest installierte Filtertuch der Trommel dient als Stützgewebe für die auswechselbar aufgebrachte Membran UP1,2. Die Druckdifferenz wird mittels eines Radialsteuerkopfs aufgesteuert. Da die unterschiedlichen Verfahrenszonen nicht vollständig voneinander getrennt sind, liegt überall die gleiche Druckdifferenz an. Die Trommeldrehzahl ist stufenlos regelbar.

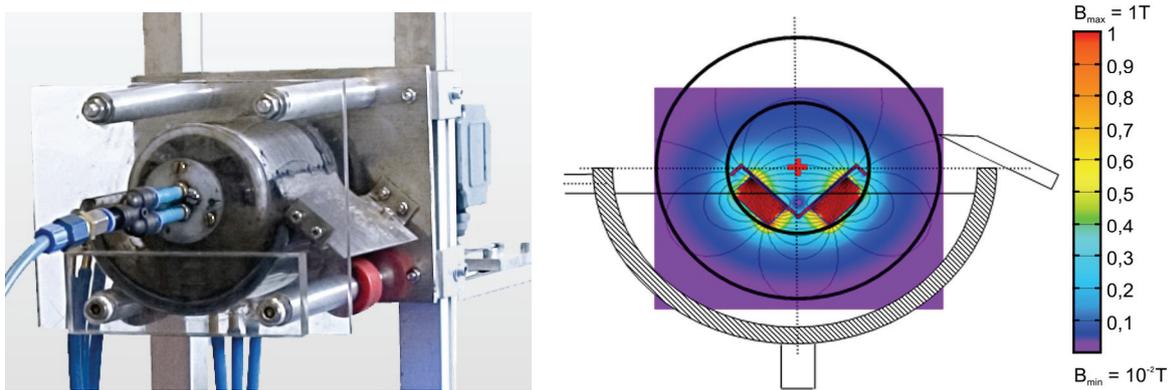


Abb.4.19: Foto des Trommelfilters (links) und Falschfarbendarstellung des Magnetfeldverlaufs parallel zu den Trommelstirnflächen, berechnet mit Quickfield (rechts)

Abb.4.20 zeigt die Gesamtanlage zur kontinuierlichen Filtration. Aus einer gerührten Vorlage wird die Suspension über drei Zulaufstutzen mit Umlenklech am Trogboden zugeführt. Die einströmende Suspension verhindert weitestgehend eine Feststoffsedimentation im Trog. Der Überlauf legt den maximalen Füllstand fest und leitet überstehende Suspension in einen separaten Behälter ab. Aus der Geometrie der Trommel und der Eintauchtiefe in die Suspensionswanne ergibt sich für den hier verwendeten Filter der Kuchenbildungswinkel $\alpha_1=110^\circ$ und der Entfeuchtungswinkel $\alpha_2=175^\circ$. Der anfallende Kuchen wird mittels eines Schabers von der Trommel abgenommen und zur Bestimmung des Feststoffdurchsatzes auf einer Waage gesammelt.

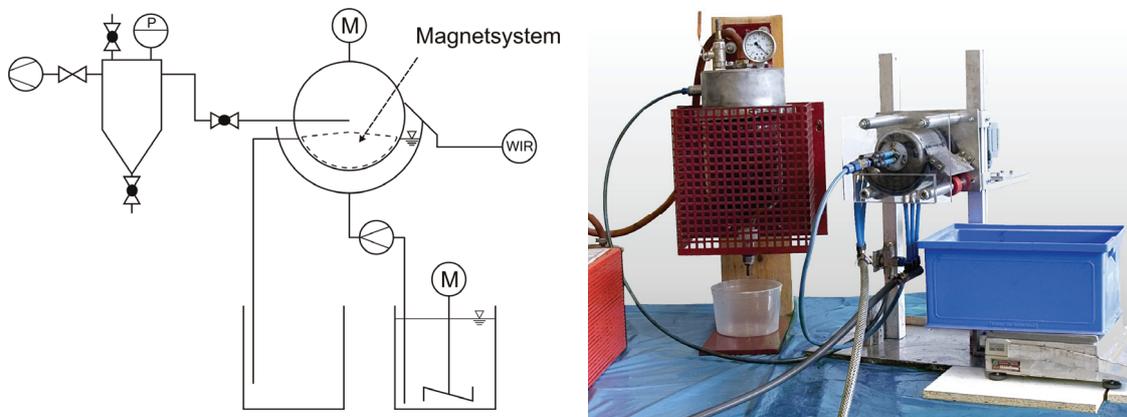


Abb.4.20: Fließbild (links) und Foto (rechts) der Gesamtanlage zur kontinuierlichen Filtration

Um die Membran nicht zu zerstören, setzt der Schaber zur Kuchenabnahme nicht auf. Somit verbleibt eine Grundschicht auf der Trommel, die sich zunächst während des Anfahrvorgangs aufbaut. Aufgrund von Fehlluft liegt das Vakuum im System etwas oberhalb von den mit der Handfilterplatte untersuchten Einstellungen. Die Suspensionszufuhr wird über eine Pumpe so geregelt ($\dot{V} \approx 0,51/\text{min}$), dass der Füllstand im Trog konstant bleibt. Da der Feststoff unterschiedlich schnell abtransportiert wird, muss die Pumpe entsprechend nachgeregelt werden. Neben der zeitlichen Registrierung der Feststoffmasse werden auch Höhe und Restfeuchte des Kuchens bestimmt. Eine Übersicht über die Versuchsparameter gibt Tab.4.16.

Tab.4.16: Versuchsparameter für die Versuche mit dem Magnet-Trommelfilter

Produkt	E8706; M40-LST
Konzentration $c_v / -$	0,08; 0,12; 0,16; 0,2
Suspensionsmenge V / cm^3	5000
Differenzdruck $\Delta p / \text{bar}$	0,7
Flussdichte B / T	0; 0,044
Gradient der Flussdichte $\nabla B / \text{T/m}$	0; 3,13
Drehzahl n / min^{-1}	1; 2

4.2.7 Schnittbildanalyse von Filterkuchen

Für die Herstellung der Filterkuchen steht ein abgewandelter Büchnertrichter zur Verfügung (Abb.4.21). Das aus unmagnetischem Edelstahl gefertigte Oberteil besitzt einen reduzierten Innendurchmesser, so dass sich eine Filterfläche von $A=0,54\text{cm}^2$ ergibt. Die äußeren Abmaße sind so gewählt, dass der Trichter in die Bohrung der Kupferspule eingebracht werden kann. Die Filtration erfolgt wie bei einem herkömmlichen Büchnertrichter über Saugflasche und Vakuumpumpe. Als Filtermedium wird die Membran UP1,2 verwendet. Der Ablauftrichter lässt sich entfernen, um die Filterfläche während der sich anschließenden Polymerisation mit einer Bodenplatte abzudichten.



Abb.4.21: Foto des Büchnertrichteroberteils mit demontierter Filterfläche (links) und der Gesamtanlage (rechts)

Der Aufbau des Filterkuchens erfolgt mit M40-LST, dessen Feinanteil mit einem Luftstrahlsieb (Maschenweite $w=32\mu\text{m}$) abgetrennt wird, da sich die Schnittbilder ansonsten nicht mit der gewählten optischen Methode auswerten lassen. Die flüssige Phase der Suspension besteht aus der Polymerisationslösung zur Herstellung von Polyvinylacetat (Vinylacetat/ Divinylbenzen/ Benzoylperoxid; Massenverhältnisse 46/ 5/ 1). Die Zusammensetzung ist von der Herstellungsprozedur von PVAc-Kompositpartikeln abgeleitet (Silvestre 2009).

Bei der entsprechenden Magnetfeldstärke wird die Suspension eingefüllt und bis zur Sättigung $S=1$ filtriert. Ein vorzeitiger Abbruch der Filtration verhindert bei ungleichmäßiger Kuchenoberfläche eine Untersättigung des Haufwerks. Zur Vermeidung des Austrocknens des Filterkuchens durch Verdunstungseffekte wird zusätzlich ein Überstand der Polymerisationslösung aufgegeben. Die Polymerisation erfolgt mit überlagertem Magnetfeld für mehrere Stunden im Trockenschrank bei 75°C . Der stabilisierte Filterkuchen wird in das Epoxidharz eingegossen (ERL 4221D/ NSA/ D.E.R. 736/ DMAE; Massenverhältnisse 202/ 79/ 31/ 1). Aus dem Filterkuchen ausgesägte Elemente werden im Kaltpolymerisat fixiert und anschließend an einer Teller-Schleifmaschine in mehreren Stufen geschliffen (Schleifpapier P320/ P1200) und poliert (Schleifmittel 9/ 3/ $0,25\mu\text{m}$). Die Betrachtung der polierten Schnittflächen erfolgt bei 6,5-facher Vergrößerung mit einem Auflichtmikroskop. Zur Auswertung der Bilder steht eine Matlab-Routine zur Verfügung, die basierend auf der regionprops-Funktion, die Feststoffbereiche im Schnittbild detektiert und hinsichtlich ihrer Orientierung analysiert.

Tab.4.17: Versuchsparameter zur Filtration für die Schnittbildanalyse

Produkt	M40-LST
Konzentration $c_v / -$	0,16
Suspensionsmenge V / cm^3	4,2
Differenzdruck $\Delta p / \text{bar}$	0,6
Flussdichte B / T	0; 0,01
Gradient der Flussdichte $\nabla B / \text{T/m}$	0; 0,2

4.2.8 Selektive Separation

Die Versuche zur selektiven Separation werden mit den Magnet-Drucknutschen und dem Magnettrommelfilter durchgeführt (vgl. Kap.4.2.4 und 4.2.6).

Abtrennung zellulärer und partikulärer Komponenten

In den Drucknutschen verhindert das Aufsteuern einer ausreichend hohen Feldstärke den Kuchenaufbau der magnetischen Komponente, so dass die unmagnetische mit dem Filtrat aus dem Verfahrensraum ausgetragen wird. Die Versuchsdurchführung entspricht dabei der zuvor geschilderten. Auf das Füllen des Totvolumens wird bei beiden Nutschen verzichtet, da die Selektivität der Trennung und nicht die exakte Filtrationskinetik im Vordergrund steht.

Die Versuche im Kunststofffilter erfolgen teilweise mit einem zusätzlichen Presskolben auf der Suspensionsoberfläche. Dieser erzwingt eine Kuchenbildung, die sonst aufgrund des radialen Feldgradienten nicht stattfinden würde. Auf die Auftrennung im Magnetfeld hat dies keine

Auswirkung. Im Falle von mehrstufigen Versuchen werden nach einer Filtration der Filterkuchen bzw. die Partikelablagerungen in der Nutsche in einem Becherglas mit einer definierten Puffer bzw. Waschwassermenge resuspendiert. Weitere Filtrationsschritte erfolgen analog.

Die Versuche in der Edelstahl-Nutsche verlaufen bis auf die Resuspendierung entsprechend. Hierzu wird der Waschpuffer über den Vorlagebehälter und die Waschdüse mit einem Überdruck von $\Delta p=0,5\text{bar}$ in die Nutsche eingebracht. Bei abgeschaltetem Magnetfeld spült die Flüssigkeit die Partikelanlagerungen von der Nutscheninnenwand ab. Für fünf Minuten wird der Feststoff mit Hilfe des Rührers dispergiert. Der anschließende Trennschritt verläuft wieder nach bekannter Vorgehensweise. Die Versuchsparameter sind in Tab.4.18 dargestellt.

Tab.4.18: Versuchsparameter zur selektiven Separation mit den Drucknutschen

Produkt	PVAc B; M40-LST; Hefe; SF800
Konzentration $c_v / -$	$5 \cdot 10^{-4}$; 0,01; 0,02; 0,1
Suspensionsmenge V / cm^3	50; 300
Puffermengen V / cm^3	48...200
Differenzdruck $\Delta p / \text{bar}$	0,2; 0,8
Flussdichte B / T	0; 0,037; 0,11; 0,185; 0,22; 0,45
Gradient der Flussdichte $\nabla B / \text{T/m}$	0; 0,71; 2,1; 3,53; 4,2; 8,59
Rührerdrehzahl n / min^{-1}	250

Bei der selektiven Separation auf dem Trommelfilter wird die magnetische Komponente durch das in Richtung der Trommel wirkende Magnetfeld abgeschieden, während die unmagnetische mit dem Überlauf aus dem Filtertrog auströmt. Die aufgesteuerte Druckdifferenz führt zu einer Konsolidierung des Filterkuchens noch in der Suspension und anschließend zur Entfeuchtung des Haufwerks. Im engeren Sinne handelt es sich auch nicht um eine magnetfeldüberlagerte Filtration, sondern um eine Trennung der Funktionen innerhalb des Apparats. Die Versuchsparameter sind in Tab.4.19 zusammengefasst.

Tab.4.19: Versuchsparameter zur selektiven Separation auf dem Trommelfilter

Produkt	M40-LST; SF800
Konzentration $c_v / -$	0,1
Suspensionsmenge V / cm^3	5000
Differenzdruck $\Delta p / \text{bar}$	0; 0,1; 0,6
Flussdichte B / T	0; 0,044
Gradient der Flussdichte $\nabla B / \text{T/m}$	0; 3,13
Drehzahl n / min^{-1}	1, 2

Die Bestimmung der Konzentrationen und Massenanteile der einzelnen Komponenten eines Gemischs aus magnetischen und unmagnetischen Materialien basiert auf der Auswertung der Trockenmasse nach komponentenweiser Auftrennung. Dafür wird in einem Becherglas die magnetische Komponente mit einem Permanentmagneten festgehalten, während der Überstand mit der unmagnetischen Komponente abgegossen wird. Zur Berechnung der Konzentra-

tionen werden ebenfalls die exakten Flüssigkeitsmengen erfasst. In der Praxis hat sich gezeigt, dass mehr als vier Wiederholungen zu keiner Steigerung der Genauigkeit in der Auswertung führen. Bestätigt wird dies durch Untersuchungen von Stolarski (Stolarski 2010).

Adsorptive Trennung von Proteinen

Bei der adsorptiven Trennung von Proteinen laufen zwei voneinander unabhängige Teilschritte ab. Zunächst lagern sich die Proteine in einem Adsorptionsprozess an die Oberfläche der Trägerpartikel an. Dies ist nur möglich, da attraktive Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen der stark sauren Kationenaustauscheroberfläche und der Proteinpartikel wirken. Gut erkennbar ist die resultierende elektrostatische Anziehung an dem Vergleich der beiden Zetapotentiale (Abb.4.22). Die Adsorption findet bei einem pH-Wert von pH=8 statt; die Zetapotentiale beider Komponenten weisen unterschiedliche Vorzeichen auf. Es resultiert eine elektrostatische Anziehung. Die Elution findet bei pH=4 statt, bei dem beide Komponenten ein positives Zetapotential besitzen. Abstoßende Wechselwirkungen führen zu einem Ablösen der Proteine von der Partikeloberfläche. Die Abtrennung der Trägerpartikel von der restlichen Lösung hängt nicht von ihrem Beladungszustand ab. Wie auch bei der klassischen Filtration besitzt natürlich die Physikochemie Einfluss auf das Filtrationsverhalten.

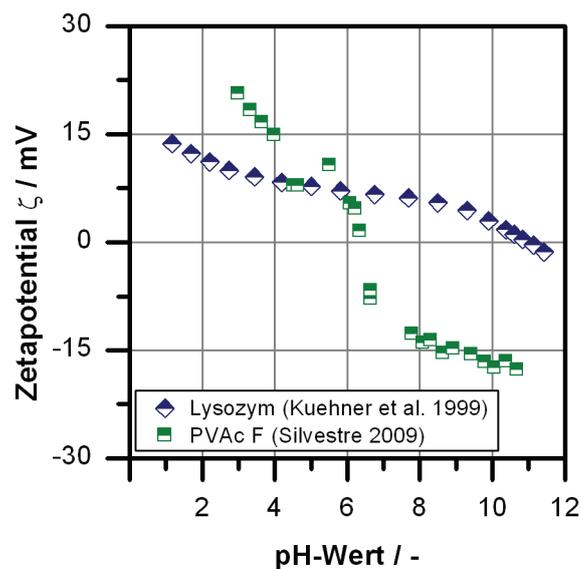


Abb.4.22: Zetapotentialverläufe für Lysozym und PVAc E (Kuehner et al. 1999)

Als Vergleichsgrundlage für die Trennversuche findet im ml-Maßstab die Bestimmung der Langmuir-Adsorptionsisothermen von Lysozym an den PVAc E-Partikeln nach dem Prinzip des Magnetic Fishing (Abb.2.18) statt. In den Versuchen werden unterschiedliche Mengen an Magnetbeads und HEW-Lösung in 1:5 oder 1:10 Verdünnung eingesetzt.

Die Versuche zur adsorptiven Trennung werden in der Edelstahl-Drucknutsche mit dem Filtermedium K15 durchgeführt. Wiederum wird auf das Füllen des Totvolumens verzichtet. Ein Separationszyklus besteht aus den Grundoperationen Resuspendieren, Stoffübergang und Filtration, die in verschiedenen Sequenzen kombiniert werden. Abb.4.23 zeigt den prinzipiellen Ablauf eines Zyklus mit verschiedenen Methoden zur Elution des adsorbierten Wertprodukts; die Versuchsparameter sind in Tab.4.20 zusammengefasst.

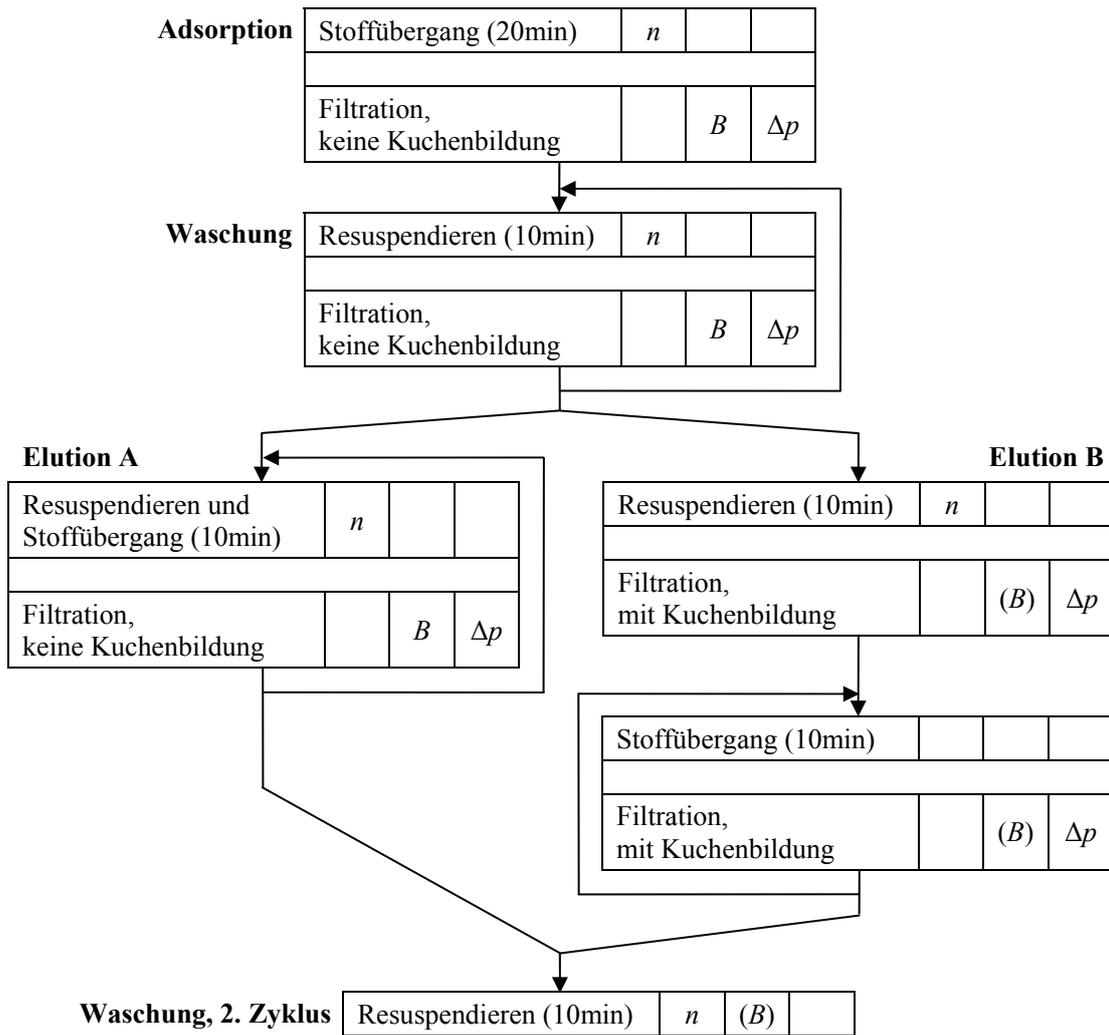


Abb.4.23: Flussdiagramm zum Ablauf der adsorptiven Trennung mit verschiedenen Elutionssequenzen: *n*: Rührereinsatz; *B*: Magnetfeldüberlagerung; Δp : Drucküberlagerung

Zu Beginn werden die HEW-Lösung und die Magnetbeads in der Nutsche vorgelegt. Durch das Rühren der Suspension für 20min kommt während der Adsorptionsphase ein intensiver Kontakt zwischen den Lysozymmolekülen und der Partikeloberfläche zustande. In der sich anschließenden Filtration wird bei überlagertem Magnetfeld die Restsuspension von den beladenen, magnetischen Trägerpartikeln getrennt. Wie zuvor verhindert ein Magnetfeld mit ausreichender Stärke den Aufbau eines Filterkuchens und die Verblockung des Filtermediums. Das Feld wird eine Minute vor Filtrationsbeginn aufgesteuert, um ausreichend Zeit für die Bewegung der Partikel weg von der Filterfläche zu gewährleisten. Die weiteren Prozessflüssigkeiten zur Washung und Elution werden erneut mit einem Überdruck von $\Delta p=0,5\text{bar}$ durch die Düse in den Nutscheninnenraum eingebracht. Nach der Redispersierung läuft die Entfernung der kontaminierten Waschflüssigkeit ab wie zuvor. Dieser Prozessschritt wird mehrmals wiederholt.

Bei der Elution ruft die veränderte Pufferlösung abstoßende Kräfte hervor, die zur Ablösung des adsorbierten Wertprodukts von der Partikeloberfläche führen. Um einen ausreichenden Stoffübergang zu gewährleisten, wird hierfür vor jedem Elutionsschritt eine Phase von 10 bis 20 Minuten integriert. Vergleichbar mit den klassischen Konzepten der Filterkuchenwaschung

sind mit den Elutionsvarianten A und B eine Verdünnungs- und eine Verdrängungselution realisiert. Die Verdünnungselution verläuft analog zum bereits beschriebenen Vorgehen. Für die Verdrängungselution wird zunächst im letzten Waschschrift ohne oder mit nur schwachem Magnetfeld ein homogener Filterkuchen gebildet, um ihn anschließend zur Elution in einzelnen Schritten zu durchströmen.

Nach einem abschließenden Wasch- und Redispergierungsschritt steht das System für einen weiteren Zyklus zur Verfügung. Im Falle der Verdrängungswäsche wird die Resuspendierung des Filterkuchens initial mit einem schwachen Magnetfeld unterstützt ($B=0,15T$).

Tab.4.20: Versuchsparameter für die Versuche zur adsorptiven Trennung

Produkt	HEW, PVAc E
Partikelmasse m / g	0,74...2,51
HEW-Lösungsmenge V / cm^3	320...820
Puffermengen V / cm^3	50...250
Differenzdruck $\Delta p / bar$	0; 0,8
Flussdichte B / T	0; 0,15; 0,45
Gradient der Flussdichte $\nabla B / T/m$	0; 2,86; 8,59
Rührerdrehzahl n / min^{-1}	0; 250

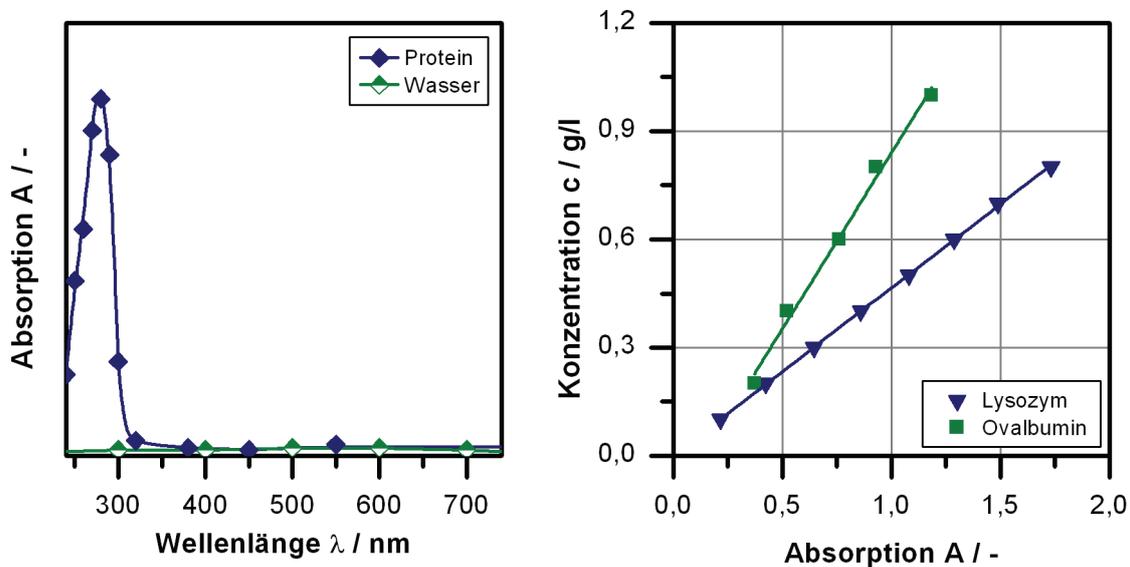


Abb.4.24: Gemessenes Absorptionsspektrum (Genova MK3, Bibby Scientific Lim.) von Lysozym und Wasser (links); Gemessene Kalibriergeraden zur Konzentrationsbestimmung von Lysozym und Ovalbumin (rechts)

Liegt im System nur ein Proteintyp vor, oder ist die Gesamtkonzentration im System von Interesse, lässt sich die Konzentration durch UV/VIS-Spektroskopie bestimmen. Auf Basis des Lambert-Beer'schen Gesetzes kann aus der Messung der Absorption der Probe die aktuelle Konzentration durch vorherige Kalibrierung berechnet werden. Die aromatischen Aminosäuren der Proteinmoleküle absorbieren bevorzugt bei einer Wellenlänge $\lambda=280nm$ (Abb.4.24-links) (Storhas 2003). Diese starke Absorptionsneigung ist charakteristisch für

Proteine und lässt sich auch in einem System mit anderen Komponenten eindeutig zuordnen. Korrigiert wird dieser Wert mit der probenspezifischen Absorption bei $\lambda=700\text{nm}$. Bei dieser Wellenlänge zeigen Proteine keine Absorption, so dass dieser Wert eindeutig dem Hintergrund zugeordnet werden kann; in guter Näherung ist dieser Wert auf $\lambda=280\text{nm}$ übertragbar. Die so bestimmten Kalibriergraden zur Konzentrationsbestimmung von Lysozym und Ovalbumin sind in Abb.4.24-rechts dargestellt.

Die Bestimmung der Lysozymkonzentration in einem Proteingemisch erfolgt über Gelelektrophorese. Diese basiert auf der unterschiedlichen elektrophoretischen Mobilität verschiedener Aminosäuren in einem elektrischen Feld (Michov 1996). Die Mobilität ist proportional zum Quotienten aus Molekülladung und -größe. Der Trenneffekt kommt durch den Einsatz von gelartigem Substrat, das als Molekularsieb wirkt, zustande. Abb.4.24-rechts zeigt das Schema der Gelelektrophorese. Über den Vergleich bekannter, mitgeführter Marker (A-C) lassen sich die so genannten Banden einzelner Komponenten einer Probe (D) identifizieren. Die Intensität gibt Information über die Konzentration.

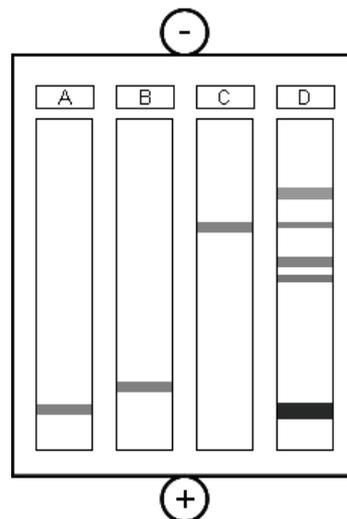


Abb.4.25: Schema der Gelelektrophorese

Für Proteine wird häufig die Methode der SDS-PAGE (sodium dodecylsulfate polyacrylamide gel electrophoresis) verwendet. SDS-Komplexbildner denaturieren die Proteinmoleküle und belegen ihre Oberfläche. Auf diese Weise hängt die resultierende Ladung nicht mehr von der Eigenladung des Proteins, sondern nur von der Anzahl der angelagerten Komplexe und somit von der Molekülgröße bzw. der Molmasse ab. Allerdings ist durch die Denaturierung keine Aussage über die Aktivität des Proteins möglich. Die Auswertung erfolgt am Institut für Funktionelle Grenzflächen unter Verwendung von Whatman Minigel (Biometra) und selbst hergestellten Gelen. Die anschließende Densitometrie wird mit der AlphaEase FC StandAlone Software (Alpha Innotech GmbH) durchgeführt. Auf die weitere Analyse der Aktivität durch andere Methoden wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

5 Magnetische Eigenschaften von Kompositpartikeln

Wie bereits in Kap.2.1.2 angeführt, existieren kaum Ansätze zur Beschreibung des magnetischen Verhaltens von Kompositpartikeln. Die Verwendung der Ansätze für homogene Partikel führt zu fehlerhaften Resultaten, da zusätzlich Effekte auf mikroskopischer Ebene zu berücksichtigen sind. Dieses Kapitel beschäftigt sich deshalb mit der Abschätzung dieser Abweichung.

5.1 Abschätzung des magnetischen Potentials von Kompositpartikeln

5.1.1 Intensität und Reichweite

Intensität und Reichweite des magnetischen Potentials von Kompositpartikeln lassen sich anhand der Veränderung der magnetischen Flussdichte in der Umgebung der Kompositpartikel abschätzen (Abb.5.1). Außerdem werden Vergleiche zu Partikeln mit homogenem Aufbau gezogen. Hierzu werden die Verläufe des B -Felds mit COMSOL berechnet. Im Fall der zweidimensionalen Rechnungen handelt es sich eigentlich um unendlich lange Zylinder, der einfacheren Bezeichnung wegen werden diese im Folgenden aber auch als Partikeln bezeichnet.

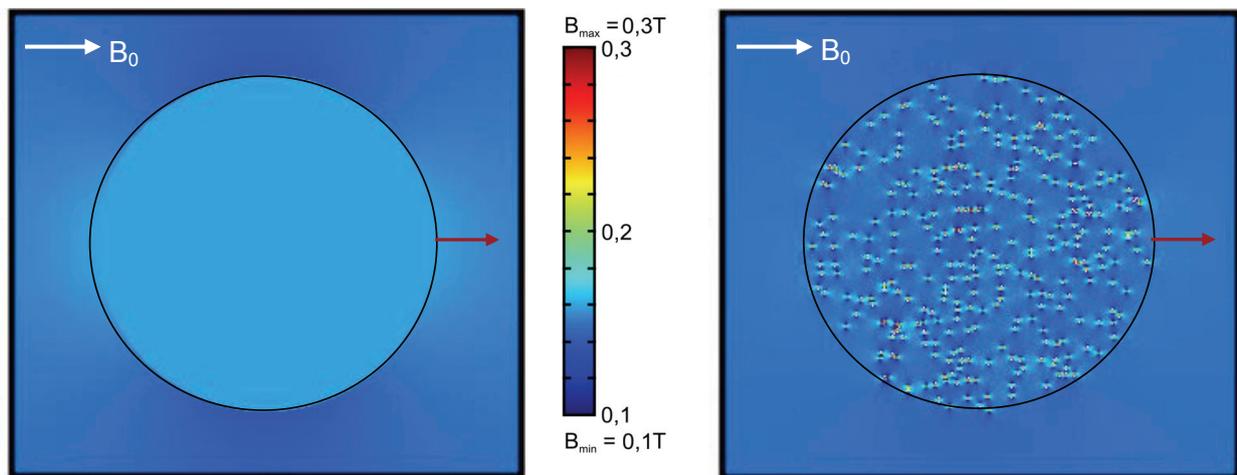


Abb.5.1: Falschfarbendarstellung der magnetischen Flussdichte in Umgebung eines magnetisierten Partikels (links) und eines Kompositpartikels (rechts); berechnet in 2D mit COMSOL: Stoffparameter: $d_{\bar{\sigma}}=40\text{mm}$; $d_{Kern}=0,4\text{mm}$; $x_m=0,04$; $B_{\bar{\sigma}}=0,148\text{T}$; $\chi_{homogen}=0,176$; $\chi_{Kern}=4,41$

Die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Magnetfeldstärke wird nach Svoboda berücksichtigt (Svoboda 2004). Die volumen- und massenspezifischen Suszeptibilitäten beider Partikel sind identisch. Nach der Berechnung mit COMSOL erfahren sie im externen Magnetfeld die gleiche Kraftwirkung. Bei der Generierung der FEM-Gitter zur Darstellung der inneren, nanoskaligen Strukturen stößt das Programm an seine Grenzen. Deshalb erfolgen die Betrachtungen zweidimensional mit skalierten Abmaßen. Die Größenverhältnisse und Anteile, wie sie in den verwendeten Kompositpartikeln auftreten, werden beibehalten. Die Verteilung der magnetischen Kerne im Kreisquerschnitt eines Komposits erfolgt zufällig. Je nachdem ob ein Kern lokal eine Felderhöhung oder -erniedrigung hervorruft, können die Flussdichten in Oberflächennähe stark variieren. Für einen repräsentativen Mittelwert werden

die B -Felder von zehn Kompositen gemittelt; die Schwankungen sind in Abb.5.2-links an den Fehlerbalken zu erkennen.

Aus Gl.2.20 geht hervor, dass das in der Umgebung einer magnetisierten Kugel erzeugte B -Feld von deren Durchmesser und dem Abstand zum Kugelmittelpunkt abhängt. Vor allem bei kleinen Abmaßen beträgt der Abstand schnell ein Vielfaches des Durchmessers, wodurch die Flussdichte stark abfällt. Trotz dieser geringen Reichweite beeinflussen sich die Kerne gegenseitig. Die Erhöhung der Flussdichte führt zu einer höheren Magnetisierung benachbarter Kerne und indirekt auch zur Beeinflussung weiter entfernter Kerne.

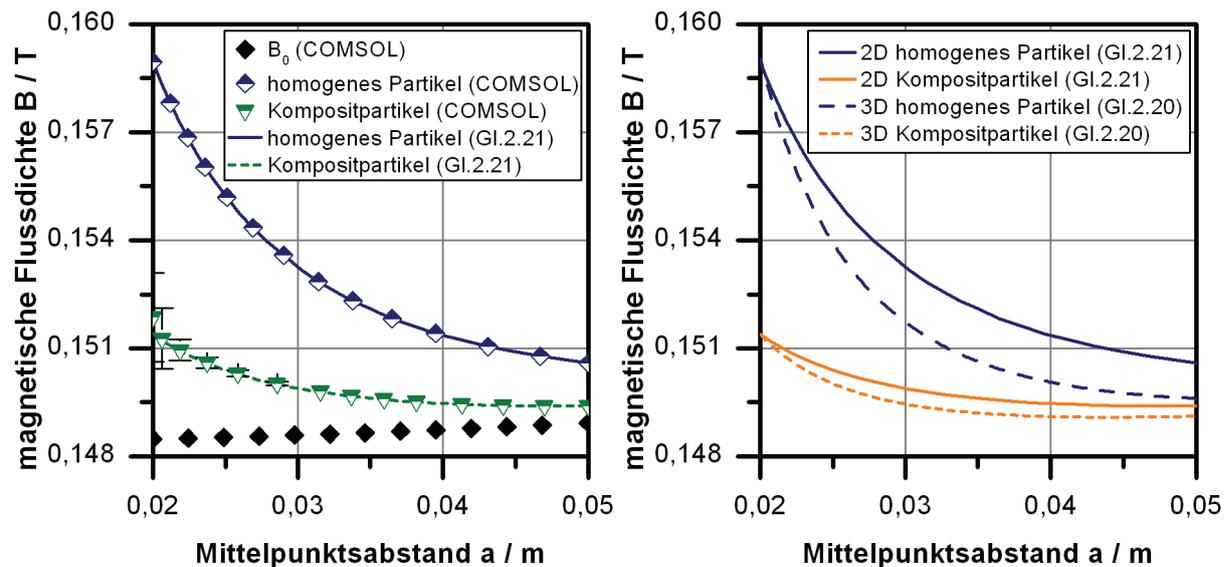


Abb.5.2: Verlauf der magnetischen Flussdichte mit zunehmendem Mittelpunktsabstand: Vergleich der mit COMSOL und nach Gl.2.20 und 2.21 berechneten Verläufe in 2D (links); Vergleich der Gl.2.20 und 2.21 berechneten Verläufe in 2D und 3D. Stoffparameter: $d_0=40\text{mm}$; $d_{\text{Kern}}=0,4\text{mm}$; $x_m=0,04$; $B_0=0,148\text{T}$; $\chi_{\text{homogen}}=0,176$; $\chi_{\text{Kern}}=4,41$

Abb.5.2-links vergleicht die Verläufe der magnetischen Flussdichte entlang der in Abb.5.1 eingezeichneten Pfeile. Zusätzlich ist das Hintergrundmagnetfeld B_0 in das Diagramm aufgenommen. In Oberflächennähe, dem Bereich der hohen Gradienten der anderen Verläufe, kann es als homogen angesehen werden. Die entlang der senkrecht verlaufenden Mittelpunktsachse auftretende Feldsenke wird nicht weiter berücksichtigt, die Aussagen ließen sich aber analog übertragen. Nach Gl.2.21 fällt bei der zweidimensionalen Betrachtung die magnetische Flussdichte in der Umgebung eines magnetisierten, unendlich langen Zylinders proportional r^{-2} ab. Für das homogene Partikel deckt sich der berechnete Verlauf mit dem von COMSOL.

Im Fall der Komposite lässt sich der Verlauf nach Gl.2.21 durch die Einführung einer effektiven Magnetisierung mit dem Verlauf der Mittelwerte der COMSOL-Rechnung in Übereinstimmung bringen. Dabei wird angenommen, dass vor allem Kerne in der Umgebung der Auslesestelle zu einer Beeinflussung der äußeren magnetischen Flussdichte beitragen, während weiter entfernte Kerne einen geringeren Einfluss besitzen. Integral lässt sich dies durch die Reduzierung der tatsächlichen auf die effektive Magnetisierung beschreiben. Trotz des inhomogenen Magnetisierungszustands im Inneren des Komposits gleicht der Abfall des B -Felds dem homogenen Verhalten. Die Kraftwirkung im externen Feld basiert weiterhin auf

der tatsächlichen Magnetisierung, da das äußere Feld auf das gesamte Partikel wirkt. Für die betrachteten Kompositpartikel ergibt sich die effektive Magnetisierung nach Gl.5.1 zu:

$$M_{eff} = 0,257 \cdot M \quad (5.1)$$

Dieser Wert ist bei allen Betrachtungen unabhängig von dem Anteil der magnetischen Komponente und dem äußeren Magnetfeld, da er sich stets auf den Wert des homogenen Vergleichspartikels bezieht. Für agglomerierte, nicht kugelförmige Geometrien sind allerdings abweichende Zahlenwerte zu erwarten. Die Übertragung der effektiven Magnetisierung auf den ursprünglichen, dreidimensionalen Fall des B -Felds in der Umgebung einer magnetisierten Kugel gibt ein ähnliches Bild zum Fall des unendlichen Zylinders (Abb.5.2-rechts). An der Oberfläche des Partikels stellt sich dieselbe Flussdichte ein, sie nimmt bei der Kugel aber mit steigendem Abstand noch stärker ab.

5.1.2 Demagnetisierungseffekte

Zur Beurteilung des Demagnetisierungsverhaltens der Kompositpartikel werden die bereits beschriebenen Ansätze herangezogen (vgl. Kap.2.1.2). Diese lassen sich zur Beschreibung der resultierenden Demagnetisierung kombinieren und in Abhängigkeit des Füllgrads der magnetischen Komponente darstellen (Abb.5.3).

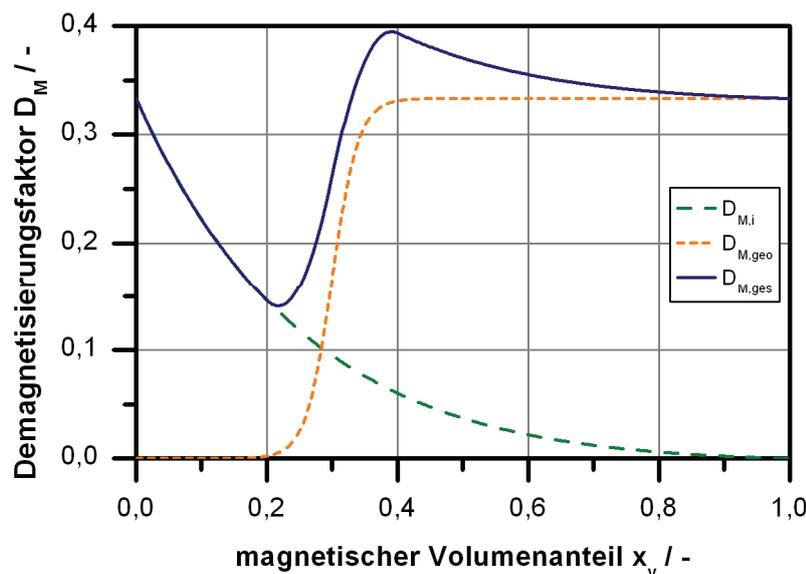


Abb.5.3: Demagnetisierungsfaktor eines Kompositpartikels in Abhängigkeit des Volumenanteils x_v der magnetischen Komponente

Unter der Annahme kugelförmiger Magnetitkerne und ebenfalls kugelförmiger äußerer Geometrie des Kompositpartikels gilt für die Grenzfälle $x_v \rightarrow 0$ (einzelner Kern) und $x_v=1$ (homogenes Partikel) $D_{M,ges}=1/3$. Mit Gl.2.16 folgt daraus

$$D_{M,i}(x_v = 1) = 0.$$

Um diese Randbedingungen zu erfüllen, wird Gl.2.17 mit dem Faktor $(1-x_v)$ zu Gl. 5.2 angepasst, ohne dass der Verlauf von $D_{M,i}$ dadurch stark beeinflusst wird.

$$D_{M,i} = \frac{1}{3} \cdot \exp(-3 \cdot x_v) \cdot (1 - x_v) \quad (5.2)$$

Über den sigmoiden Verlaufs des geometrischen Demagnetisierungsfaktors $D_{M,geo}$ werden von Mattei keine näheren Angaben gemacht (Mattei und Le Floc'h 2003), weshalb er mit Gl.5.3 abgeschätzt wird:

$$D_{M,geo} = \frac{D_{M,geo,max}}{1 + \exp\left(-10 \cdot \frac{x_v - (x_{v,max} + x_{v,0})/2}{x_{v,max} - x_{v,0}}\right)} \quad (5.3)$$

Der Gesamtverlauf des Demagnetisierungsfaktors zeigt durch den Anstieg des geometrischen Anteils eine deutliche Überhöhung. Durch die Wechselwirkung einzelner Bereiche mit magnetischen Kernen ähnelt das Verhalten zunächst dem einer stabförmigen Probe (vgl. Tab.2.2), bevor es sich dem der Kugel annähert.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Komposite bzw. die berechneten Modellpartikel besitzen magnetische Anteile $x_v < 0,2$. Der Demagnetisierungsfaktor ist also stets geringer als der der homogenen Kugel. Im Inneren eines kugelförmigen Komposits wirkt eine höhere Suszeptibilität und ein höheres Magnetfeld als im Inneren eines homogenen Partikels. Da COMSOL nur den Demagnetisierungsfaktor der homogenen Kugel berücksichtigt, ist die Demagnetisierung nicht in der effektiven Magnetisierung berücksichtigt.

5.1.3 Magnetische Wechselwirkungen zwischen Kompositpartikeln

Die Zusammenfassung beider Effekte führt zu einer im Vergleich zu homogenen Partikeln geringeren Magnetisierung und dadurch zu einer Abschwächung des magnetischen Wechselwirkungspotentials. Unter Berücksichtigung von Gl.5.1, 5.2 und 2.13 lässt sich das effektive magnetische Wechselwirkungspotential nach Gl.5.4 abschätzen.

$$E_{eff} = \frac{M_{eff}^2}{M^2} \cdot \frac{\chi_{Komposit}^2}{\chi_{homogen}^2} \cdot E_0 \quad (5.4)$$

Bei den in den Experimenten verwendeten Kompositpartikeln beträgt der Volumenanteil an Magnetit $x_v \approx 0,1$, so dass sich mit $D_M \approx 0,22$ die Reduktion des Potentials zu Gl.5.5 ergibt:

$$E_{eff} \approx 0,15 \cdot E_0 \quad (5.5)$$

Im Weiteren wird ausschließlich diese Näherung verwendet. Vor allem die Demagnetisierungseffekte und die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kernen hängen stark von deren Größe, Agglomerationszustand und Verteilung innerhalb der Matrix ab. Zusätzlich besitzt die Suszeptibilität nach Abb.2.6 eine Größenabhängigkeit, die ebenfalls die Partikelmagnetisierung verändert. Diese komplexen Zusammenhänge variieren zwischen den unterschiedlichen Komposittypen. Auf eine genauere Berechnung des Potentials wird deshalb verzichtet.

5.2 Untersuchungen mit der Magnet-Analysenzentrifuge

Der Vergleich berechneter und experimenteller Ergebnisse der Untersuchungen mit der Magnet-Analysenzentrifuge ermöglicht die Überprüfung der im vorhergehenden Kapitel vorgenommenen Abschätzungen.

Abb.5.4 zeigt das Verhalten einer in seitlicher Magnetposition gebildeten Feststoffbrücke aus PVAc A im Zentrifugalfeld. Aus den detektierten Begrenzungen der Brücke lassen sich die Höhe der Brücke und die radiale Position r der Brückenmitte ermitteln. Bei $n=200\text{min}^{-1}$ kommt es im Vergleich zum Erdschwerefeld noch zu keiner Veränderung der Geometrie oder Position, weshalb diese Werte als Ausgangszustand angesehen werden können. Wie schon das Foto in Abb.4.12-Mitte zeigen auch die Messwerte keine konstante Brückenhöhe über die Küvettenbreite (Abb.5.4-rechts). Im Zentrum ($b_r=0\text{mm}$) ist die Brücke am schmalsten. In Richtung Küvettenwand nimmt die Breite in beiden Richtungen zu ($b_r=0,75\text{mm}$; $b_r=1,5\text{mm}$). Der Vergleich der radialen Position zeigt zudem, dass die Brücke nicht symmetrisch zur Magnetachse liegt (Abb.5.4-links). Nach außen hin treten leichte Verschiebungen zu geringeren Durchmessern auf. Grund hierfür ist die sich verjüngende Küvettenform. Dadurch steht oberhalb der Magnete ein größeres Suspensionsvolumen bzw. mehr Feststoff zur Verfügung, aus dem sich die Brücke ausbildet. Aus Mehrfachmessungen – auch mit unterschiedlichen Stoffmengen – geht hervor, dass, solange die Brücke detektierbar ist bzw. sich frei ausbilden kann, die Stoffmenge keinen Einfluss auf die Ergebnisse besitzt.

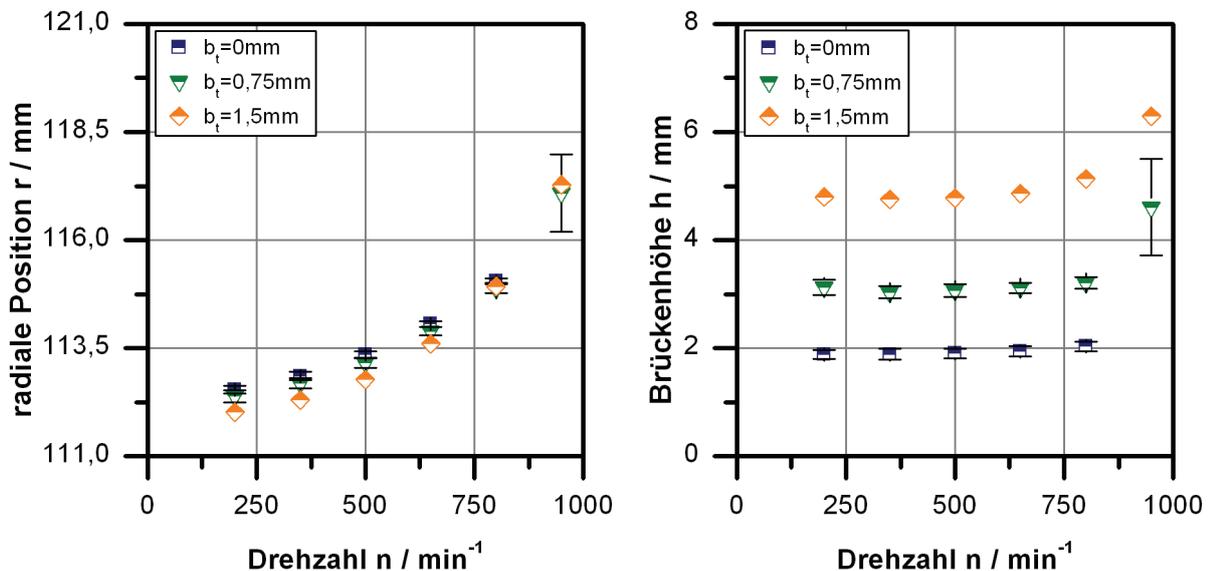


Abb.5.4: Radiale Position r des Brückenzenrums (links) und Brückenhöhe h (rechts) mit steigender Drehzahl n . Produkt PVAc A; Küvettenhalterung A

Mit steigender Drehzahl und steigenden Zentrifugalkräften tritt eine Verschiebung der Brücke nach außen hin zu größeren Durchmessern auf. Die parallele Veränderung der Position (Abb.5.4-links) und die konstanten Brückenhöhen (Abb.5.4-rechts) weisen auf die Bewegung der gesamten Brücke als Einheit hin. Die innere Stabilität der Brücke, die durch die interpartikulären Wechselwirkungen zustande kommt, dominiert also. Erst kurz vor dem Aufreißen der Brücke ändert sich ihre Geometrie. Dies ist auf das Herauslösen einzelner Partikel aus der Brücke bzw. dem Verschieben in Richtung des Rands oder durch die Änderung der inneren

Struktur zu erklären. Das Versagen der Brücke tritt schließlich im Zentrum ($b_i=0\text{mm}$) auf. In dieser Ebene sind Magnetfeld und -gradienten am geringsten. Alle weiteren Betrachtungen beschränken sich auf diese Position.

Zum einen werden weitere Kompositpartikel, zum anderen auch verschiedene Eisenoxide untersucht. Der Vergleich der Eisenoxide mit unterschiedlichen Partikelgrößen (Abb.5.5-links) zeigt, dass die Verschiebung der Brücke unabhängig von der Partikelgröße ist. Da sowohl die Magnet- als auch die Zentrifugalkräfte Volumenkräfte sind, hebt sich der Größeneinfluss gerade auf. Erst bei den Drehzahlen kurz vor dem Reißen der Brücke unterscheidet sich die radiale Position. Eine Systematik ist dabei aber nicht zu erkennen. Durch die hohe Magnetisierung des Magnetits wirken starke Magnetkräfte. Diese halten die Brücke bis zu hohen Drehzahlen stabil. Im Gegensatz dazu ist die Brücke bei den Kompositen aufgrund der geringeren Magnetkräfte nicht über einen derart großen Drehzahlbereich stabil (Abb.5.5-rechts). Es sind deutliche Unterschiede zwischen den Kompositen erkennbar. Entsprechend den Magnetisierungen verschieben sich die Brücken bei den Drehzahlen unterschiedlich weit bis zu den jeweiligen Gleichgewichtslagen. Die größte Stabilität weist PVAc A auf, welches von den vier Materialien auch die höchste Sättigungsmagnetisierung aufweist. Lediglich die experimentellen Daten von DB-M450 passen nicht zu den Stoffdaten in Kap. 4.1.1. Ob dies an dem Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung, der Monodispersität oder ungenauen Literaturangaben zur Sättigungsmagnetisierung liegt, kann nicht eindeutig geklärt werden.

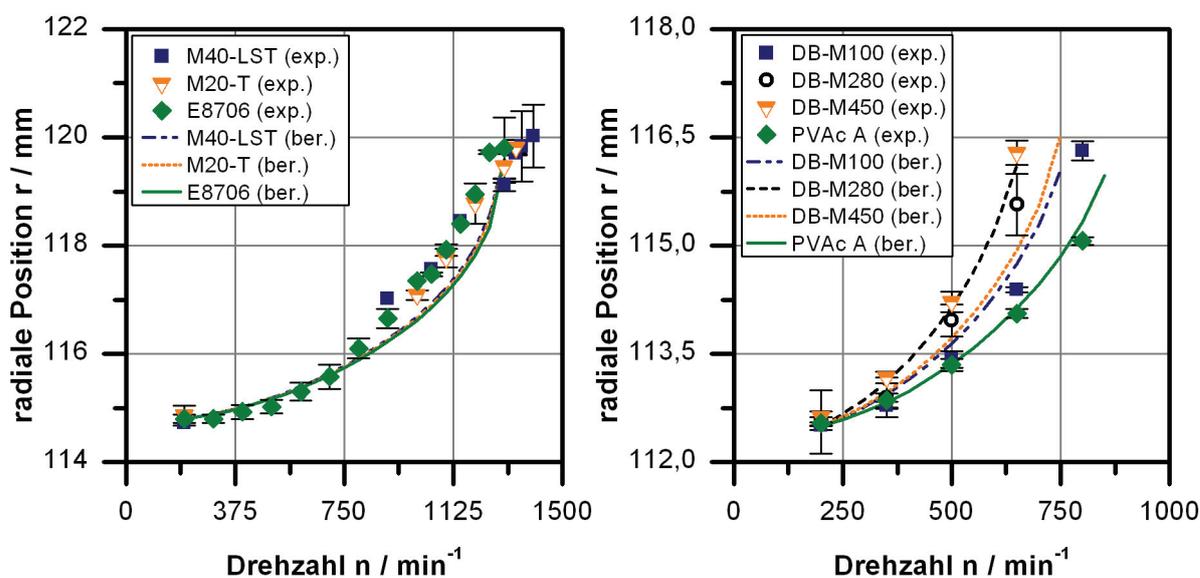


Abb.5.5: Radiale Position r des Brückenzenrums mit steigender Drehzahl n für verschiedene Eisenoxide, Küvettenhalterung B (links) und für verschiedene Kompositpartikel, Küvettenhalterung A (rechts); Symbol: Experiment; Linie: Berechnung

Anhand einer Kräftebilanz an der gesamten Brücke lässt sich ihre Verschiebung berechnen. Nach Abb.4.12-Mitte wird die Einhüllende der Brücke durch eine Parabel abgebildet, deren Koeffizienten an die Brückenhöhen in Abb.5.4-rechts angepasst werden. Entsprechend den experimentellen Ergebnissen wird die Brücke als ein Element bilanziert. Somit entfällt die Berücksichtigung einer inneren Struktur bzw. interpartikulärer Wechselwirkungen. Die Berechnung beschränkt sich auf Zentrifugalkräfte (Gl.2.40, 2.48, 2.50) und externe Magnetkräfte in radialer und tangentialer Richtung (Gl.2.27). Die tangentialen Magnetkräfte rufen nach

Gl.3.11 in radialer Richtung Reibungskräfte an den Küvettenwänden hervor. Die Haftreibungskoeffizienten μ_{stat} lassen sich aus dem Gleichgewicht ohne Verschiebung bei $n=200\text{min}^{-1}$ ermitteln. Der mittlere Haftreibungskoeffizient $\bar{\mu}_{stat}=0,069$ der Kompositmaterialien wird als Anhaltswert in der DEM-Simulation übernommen.

Bei vorgegebener Drehzahl wird die zugehörige Gleichgewichtslage ermittelt. Im Fall des Brückenreißen findet das System keine gültige Lösung. Der Demagnetisierungskoeffizient der Partikel fließt nach Gl.2.13 in die Anfangssteigung der Magnetisierungskurve ein. Anhand der effektiven Magnetisierung wird die Felderhöhung in der Umgebung eines Partikels abgeschätzt, die insgesamt zu einer erhöhten Flussdichte führt. Durch die dichte Packungsstruktur der Partikel nimmt das Feld im Vergleich zum Wert an der Partikeloberfläche kaum ab, so dass diese Zahlenwerte zugrunde gelegt werden können. Bei den Kompositpartikeln fällt die Erhöhung mit $B_{eff}=1,02 \cdot B_0$ gering aus, während sich für das Magnetit eine deutliche Veränderung ergibt ($B_{eff}=1,95 \cdot B_0$).

Die gute Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Werte bestätigt das Modell der effektiven Magnetisierung und des Demagnetisierungsfaktors für Kompositpartikel. Die Abweichungen sind durch die mögliche Unterschätzung der Haftreibung und die Abschätzung von effektiver Magnetisierung und Demagnetisierungskoeffizient zurückzuführen.

6 Magnetfeldeinflüsse auf den Filtrationsprozess: Experimentelle Untersuchung

6.1 Visualisierung der Strukturbildung

6.1.1 Partikelketten im Magnetfeld

Zur Visualisierung der Bildung nadelförmiger Agglomerate im Magnetfeld wird in einer Petrischale ein einzelner Tropfen einer DB-M450-Suspension einem Magnetfeld ausgesetzt. Die Anordnung der beiden Permanentmagnete (Q5-42) entsprechend der seitlichen Position der Untersuchungen mit der Analysenzentrifuge (Magnetabstand $a=44\text{mm}$) ruft im Zentrum ein nahezu homogenes Magnetfeld hervor ($B_0=0,007\text{T}$).

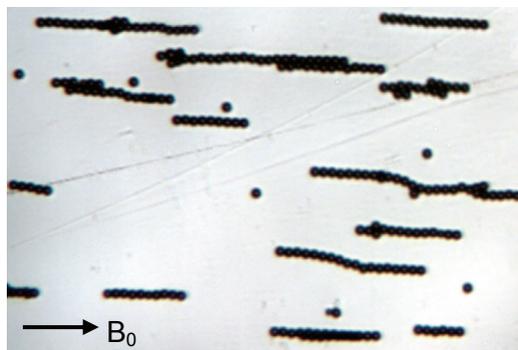


Abb.6.1: Mikroskopaufnahmen (10-fache Vergrößerung) von kettenförmigen Agglomeraten. Produkt DB-M450; $B=0,007\text{T}$

Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen zwei Arten von Agglomeraten, die sich in Feldrichtung ausrichten. Die meisten Nadeln bestehen aus einer linearen Reihe an Partikeln, bei denen sich jeweils Nord- und Südpol der benachbarten Partikel anlagern. Zusätzlich bilden sich Agglomerate, die aus zwei zusammen gelagerten Ketten bestehen. Die Ketten sind dabei um einen halben Partikeldurchmesser verschoben, wodurch sich wiederum Nord- und Südpole zwischen den beiden Reihen anziehen. Noch breitere Nadeln sind nicht zu beobachten. Die Anlagerung weiterer Ketten wäre energetisch vermutlich ungünstig, da über die mittlere Kette hinweg abstoßende Kräfte zwischen den äußeren Ketten aufträten.

6.1.2 Schnittbildanalyse von Filterkuchen

Der direkte Nachweis der Strukturbildung im Filterkuchen mit M40-LST ist nicht exakt auf die Kompositpartikel zu übertragbar. Vor allem durch die ungleichmäßigen Partikelformen und damit verbunden auch ungleichmäßigen lokalen Feldverläufe bilden sich nicht die in Abb.6.1 dargestellten idealen Kettenstrukturen aus. Aufgrund von Verfügbarkeit und Versuchsdurchführung erfolgen die Versuche dennoch mit Magnetit.

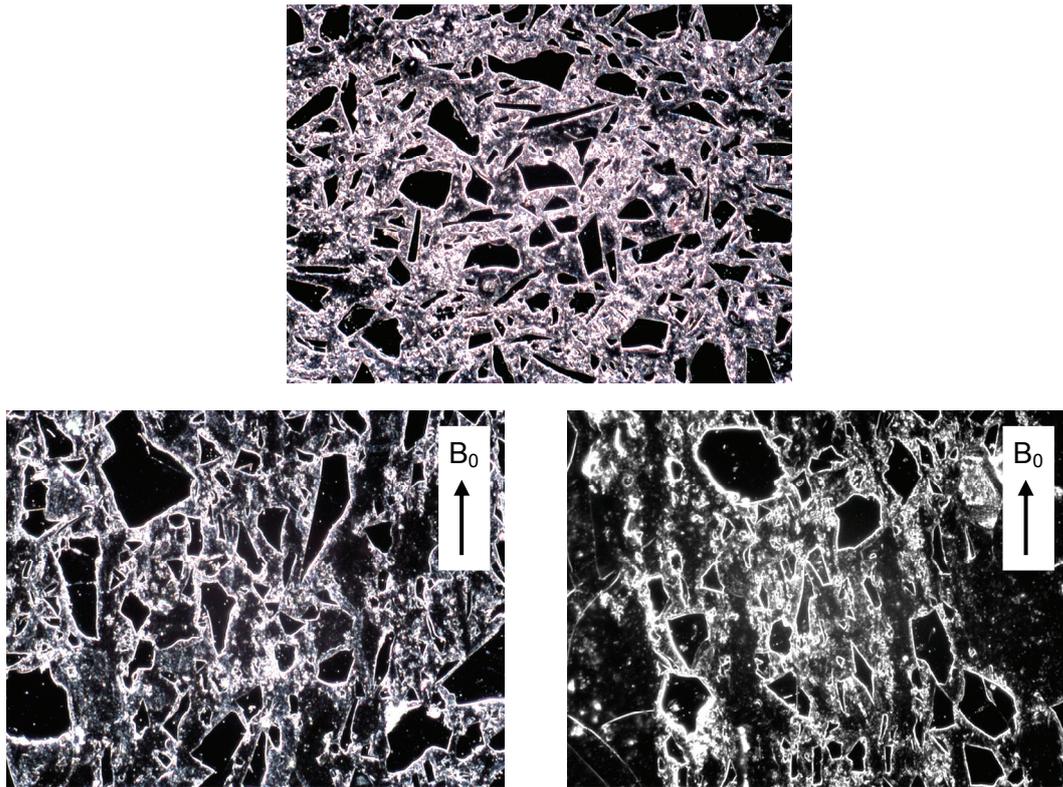


Abb.6.2: Mikroskopaufnahmen (6,5-fache Vergrößerung) der Schnittfläche für verschiedene Feldstärken: $B=0\text{T}$ (oben), $B=0,01\text{T}$ unterer (unten links) und oberer Teil des Filterkuchens (unten rechts). Produkt: M40-LST ($c_v=0,16$); $\Delta p=0,6\text{bar}$; Filtermedium UP1,2

In Abb.6.2 sind Mikroskopaufnahmen der Schnittflächen des gebildeten Filterkuchens mit und ohne überlagertes Magnetfeld dargestellt. Bei klassischer Filtration stellt sich eine ungeordnete Verteilung der Partikel ein. Im Gegensatz dazu richten sich vor allem die länglichen Magnetitpartikel in Feldrichtung aus. Diese Vorzugsrichtung liegt an Demagnetisierungseffekten, die sich durch die Ausrichtung in Feldrichtung reduzieren (vgl. Tab.2.2). Während der Filtration kommt es zur Entmischung der Suspension, wodurch sich im unteren Teil des Filterkuchens die größeren Partikel anreichern. Die Viskosität der verwendeten Polymerisationslösung ist vergleichbar mit der von Wasser, so dass eine stärkere Beeinflussung der Struktur durch die Flüssigkeitsströmung als bei der Filtration der Suspensionen auf wässriger Basis auszuschließen ist. In Abb.6.3 sind die zu den Schnittbildern gehörenden Verteilungen der Partikelorientierung dargestellt, die mit Hilfe der regionprops-Funktion in Matlab aus den Schnittbildern bestimmt werden. Die Orientierung definiert sich über den Winkel α zwischen der längsten Partikelachse und der Magnetfeldrichtung. Deutlich erkennbar ist die Gleichverteilung ohne überlagertes Magnetfeld. Erst durch die Überlagerung bildet sich die Vorzugsrichtung heraus, die sich im oberen Teil des Filterkuchens noch einmal verstärkt. Dies ist auf eine Konsolidierung des Filterkuchens zurückzuführen. Wie schon in Kap.6.2.1 ausgeführt, findet diese vor allem zu Beginn der Filtration, also in der Nähe des Filtermediums statt.

Auch wenn die Schnittbilder tendenziell auf eine Zunahme der Porosität durch die Feldüberlagerung hinweisen, ist eine Quantifizierung dieses Effekts nicht sinnvoll. Da es sich um zweidimensionale Aufnahmen handelt, können keine Aussagen über die Porosität in der dritten Dimension getroffen werden. Es ist jedoch offensichtlich, dass die Umorientierung und Ausrichtung der Partikel zu einer verringerten Tortuosität führen.

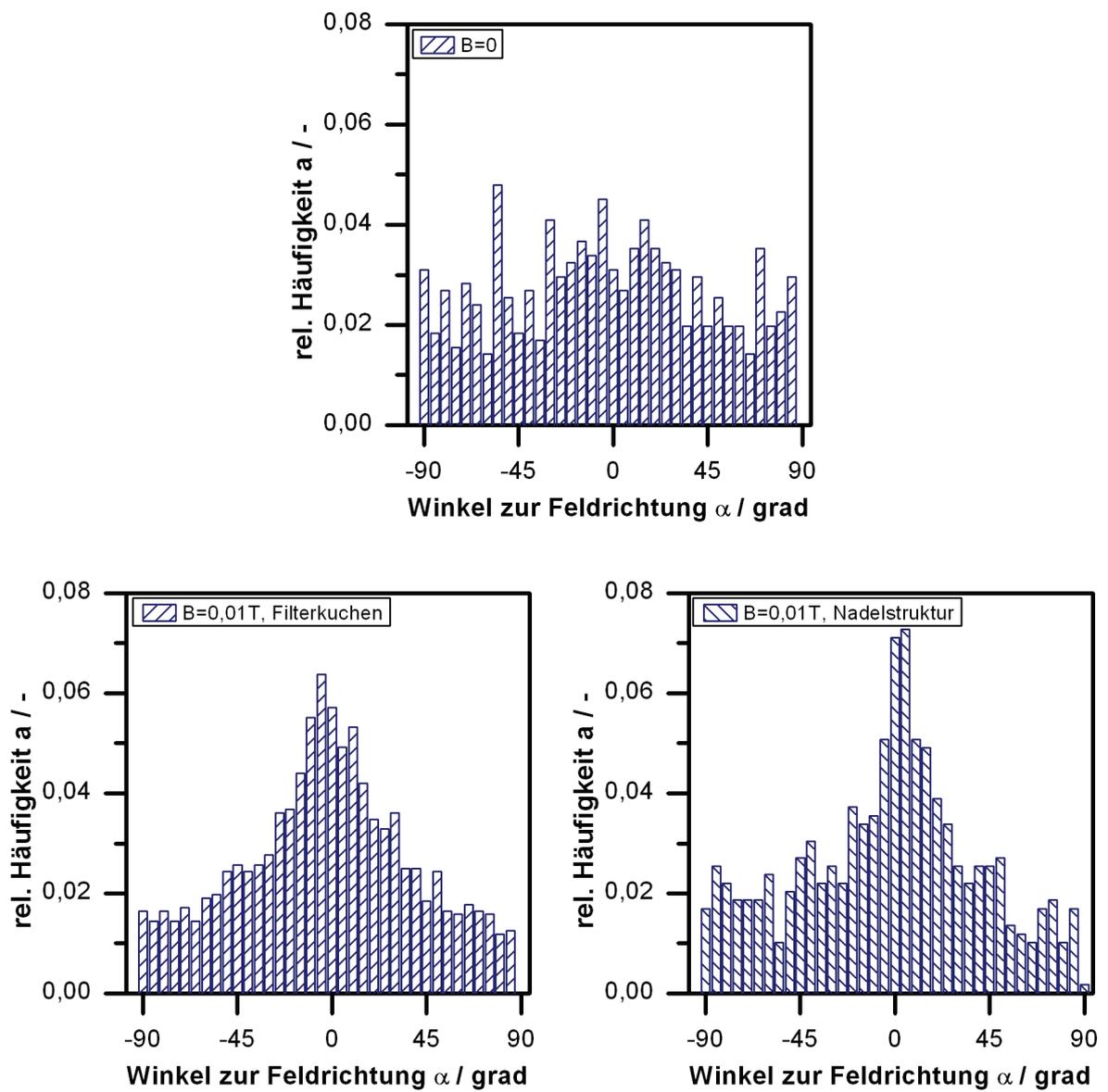


Abb.6.3: Normierte Häufigkeit der Partikelorientierung: $B=0\text{T}$ (oben), $B=0,01\text{T}$ unterer (unten links) und oberer Teil des Filterkuchens (unten rechts). Produkt: M40-LST ($c_v=0,16$); $\Delta p=0,6\text{bar}$; Filtermedium UP1,2

6.2 Magnet-Drucknutsche

Die Untersuchungen zur Kuchenbildung und Durchströmung werden in der unteren Magnetposition in der Kunststoff-Drucknutsche mit verschiedenen Chargen der PVAc-Partikel durchgeführt (Eichholz et al. 2008a). Magnetit eignet sich bei den zur Verfügung stehenden Magnetsystemen nicht, da die resultierenden Magnetkräfte bereits bei schwachen Feldstärken so stark sind, dass kein gleichmäßiger Kuchenaufbau stattfindet. Dieser steht aber gerade im Zentrum der Untersuchungen.

6.2.1 Kuchenbildung

Die Filtratkurven (links) und t/V - V -Kurven (rechts) der Filtrationsversuche sind in Abb.6.4 ($\Delta p=0,6\text{bar}$) und Abb.6.5 ($\Delta p=1,8\text{bar}$) dargestellt. Aus den Filtratkurven geht hervor, dass für beide Druckdifferenzen die klassische Filtration ohne überlagertes Magnetfeld am längsten dauert. Mit ansteigender Feldstärke verkürzt sich die Filtrationsdauer, bis schließlich bei $B=0,1851\text{T}$ das Filtrat schlagartig anfällt. Je nach magnetischen Eigenschaften des Partikelsystems verschieben sich diese Bereiche zu anderen Flussdichten. Die Beschleunigung der Filtration ist auf die externen Magnetkräfte und interpartikulären magnetischen Wechselwirkungen zurückzuführen.

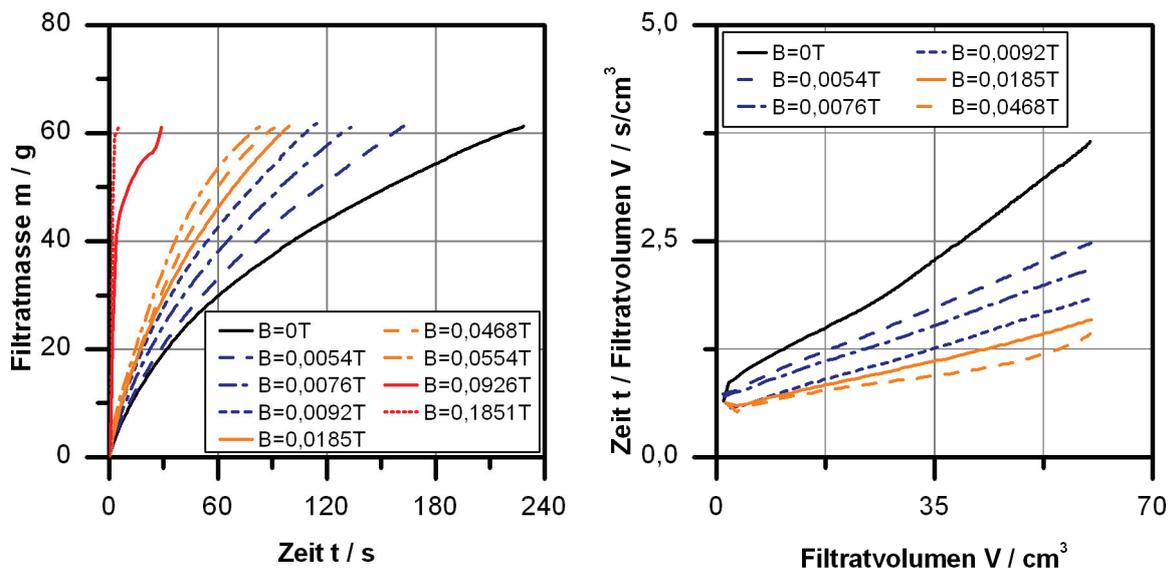


Abb.6.4: Filtratkurven (links) und t/V - V -Kurven (rechts) der Kuchenbildung. Produkt: PVAc C ($c_v=0,04$); $\Delta p=0,6\text{bar}$; $B=0\dots0,1851\text{T}$; $V_{Susp}=65\text{cm}^3$; Filtermedium K15

Die Überlagerung geringer magnetischer Feldstärken zeigt, verglichen mit der klassischen Filtration, für beide Differenzdrücke in den ersten Sekunden der Filtration keinen signifikanten Unterschied in den Filtratkurven. Auch höhere Flussdichten unterscheiden sich untereinander in dieser Phase nur geringfügig. Aufgrund der im Vergleich zu den magnetischen Kräften höheren hydrodynamischen Kräfte spielt die Feldüberlagerung nur eine untergeordnete Rolle. Erst mit fortschreitendem Kuchenaufbau und verlangsamer Filtratströmung weichen die Verläufe der feldüberlagerten Filtrationen deutlich vom klassischen Verlauf ab.

In der gewählten unteren Position wirken die externen Magnetkräfte der Filtrationsrichtung entgegen (vgl. Kap.2.4.2). Auf diese Weise verzögert sich der Feststofftransport in der Suspension in Richtung des Filtermediums. An der Filterkuchenoberfläche herrschen geringere Konzentrationen als im klassischen Fall, wodurch sich der Filterkuchen langsamer aufbaut und ein geringerer Widerstand resultiert. Erst gegen Ende der Filtration erfolgt dann die Filtration des angereicherten Teils der Suspension, wodurch sich schnell der restliche Filterkuchen aufbaut. Wie aus Kap. 6.1 erkennbar, führt das Magnetfeld zu einer Strukturierung des Filterkuchens, die dessen Durchströmungswiderstand herabsetzt. Mit steigendem Magnetfeld erhöhen sich die Partikelmagnetisierung und die magnetischen Dipolkräfte bis zum Erreichen der Sättigungsmagnetisierung, die somit die maximale Strukturänderung festlegt.

Zunächst bildet sich auch mit überlagertem Magnetfeld ein homogener Filterkuchen mit relativ gleichmäßiger Oberfläche aus. Allerdings deuten mit zunehmender Feldstärke Unebenheiten auf das Ändern der Kuchenstruktur hin (Fuchs 2005). Bei höheren Feldstärken (hier ab $B=0,0554\text{T}$) wandern vermehrt Partikel auf Grund des radialen Feldgradienten an die Innenwand der Nutsche, wodurch eine Kuchenoberfläche mit unterschiedlichen Höhen resultiert. Dieser Zustand wird als Grenzwert einer homogenen Kuchenbildung definiert. Bis dahin verkürzt sich die Filtrationszeit bei $\Delta p=0,6\text{bar}$ um 66% bzw. $\Delta p=1,8\text{bar}$ um 47%. Bei noch stärkeren Magnetfeldern dominiert immer mehr das externe Magnetfeld und der Einfluss der Filterkuchenstruktur auf die Filtration verliert an Bedeutung. Bei den höchsten Feldstärken tragen radialer und axialer Gradient gleichermaßen dazu bei, dass der Filterkuchenaufbau auf dem Filtermedium verhindert wird und die Filtration innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen ist. Die Filtrationsdauer reduziert sich auf diese Weise um ca. 99%.

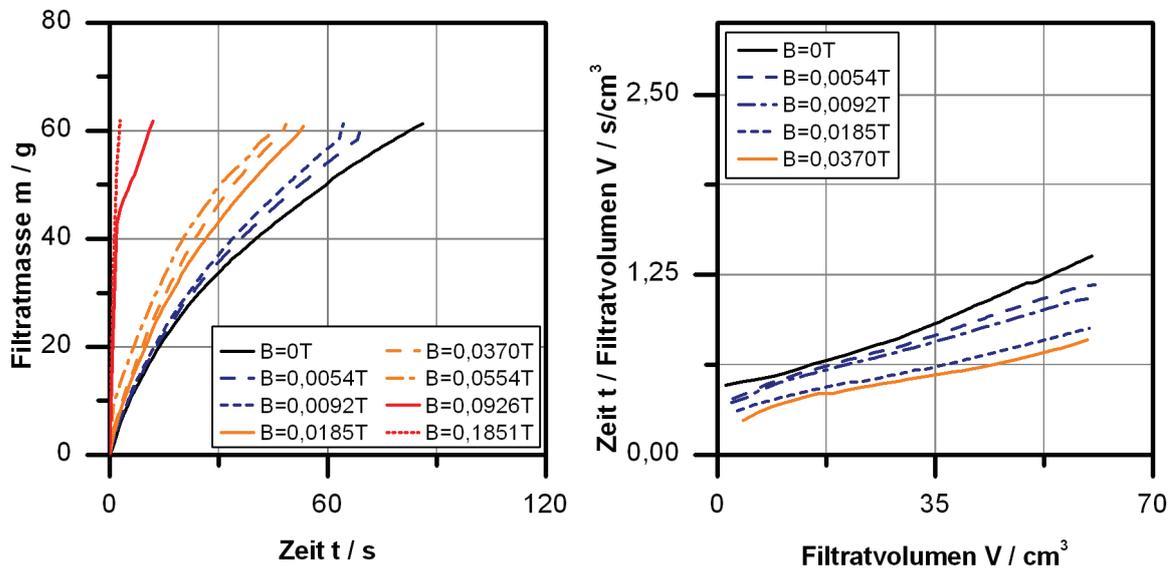


Abb.6.5: Filtratkurven (links) und t/V - V -Kurven (rechts) der Kuchenbildung. Produkt: PVAc C ($c_v=0,04$); $\Delta p=1,8\text{bar}$; $B=0\dots0,1851\text{T}$; Filtermedium K15

Weitere Rückschlüsse lassen sich aus den t/V - V -Kurven ziehen. Die Abweichungen vom Geradenverlauf weisen auf Ungleichmäßigkeiten im Filterkuchenaufbau hin. Bei der klassischen Filtration ist bei beiden Druckstufen eine voreilende Sedimentation zu beobachten. Der Filterkuchen baut sich auch auf Grund von Sedimentationseffekten auf und wächst somit schneller, als nach Gl.2.70 angenommen. Der Widerstand des Haufwerks nimmt zu, was mit

fortschreitender Filtration zu einer Erhöhung der Steigung führt. Aber selbst wenn der Verlauf einer Gerade folgt, ist es möglich, dass Widerstand bzw. Porosität über der Höhe variieren. Es kann lediglich auf einen zeitlich konstanten Mittelwert geschlossen werden, wodurch letztendlich die integrale Betrachtung gerechtfertigt ist. Die Berücksichtigung des Filtrationsdrucks bei der Berechnung des Verhältnisses von Filtrationszeit zu Filtratvolumen erlaubt einen absoluten Vergleich der Kuchenwiderstände, da die Steigung in der Grundgleichung der kuchenbildenden Filtration (Gl.2.70) auf diese Weise unabhängig von der Druckdifferenz ist. Die leicht höhere mittlere Steigung für $\Delta p=1,8\text{bar}$ weist auf eine geringe Kompressibilität des Filterkuchens hin ($a_{0,6\text{bar}}=0,024\text{s}\cdot\text{bar}\cdot\text{cm}^{-6}$; $a_{1,8\text{bar}}=0,031\text{s}\cdot\text{bar}\cdot\text{cm}^{-6}$).

Im Fall der Feldüberlagerung stellen sich die Vorgänge wesentlich komplexer dar. Wie bereits erläutert, bildet sich zunächst eine kompakte Grundschicht, auf die sich ein immer poröserer und stärker strukturierter Filterkuchen aufbaut. Die Annahme der zeitlich konstanten, mittleren Porosität ist so sicher nicht mehr gerechtfertigt. Zusätzlich schwankt während der Filtration an der Kuchenoberfläche die lokale Feststoffkonzentration in der Suspension, die ebenfalls im Konzentrationsbeiwert κ (vgl. Gl.2.66) berücksichtigt wird. Dennoch eignet sich die Auftragung in der t/V - V -Darstellung, um die Unterschiede zwischen den Feldstärken deutlich zu machen. Bei den höheren Feldstärken, bei denen sich keine gleichmäßigen Kuchenhöhen mehr ausbilden, wird auf die Darstellung im t/V - V -Diagramm verzichtet, da sich die Filtration nicht mehr sinnvoll durch Gl.2.70 beschreiben lässt.

Zunächst ist auffällig, dass durch die Überlagerung schwacher magnetischer Felder die Kurven eher dem Geradenverlauf folgen. Schon die geringen externen Magnetkräfte verlangsamen die Partikelbewegung im Erdschwerefeld und verhindern eine voreilende Sedimentation. Gleichzeitig wirkt der strukturierte Filterkuchenaufbau permeabilitätserhöhend, wodurch die Steigung der Geraden im Vergleich zur klassischen Filtration deutlich absinkt. Vor allem bei geringeren Feldstärken ist eine stärkere Reduzierung der Steigung erkennbar. Da bei diesen Feldstärken die externen Kräfte noch relativ gering sind, ist der Haupteinfluss in der Veränderung der Kuchenstruktur zu vermuten. Die Betrachtung der Veränderung mit steigendem Magnetfeld zeigt, dass bei geringerem Druck der Einfluss deutlich größer ist. Das Verbesserungspotential ist also druckabhängig, da bei höheren Drücken höhere Strömungskräfte der Filtration entgegenwirken. Sind die Partikel vollständig magnetisiert, kann keine weitere Strukturierung stattfinden, da die interpartikulären Magnetkräfte lediglich von der Partikelmagnetisierung abhängen. Die Verbesserung der Filtration nimmt mit steigender Feldstärke weniger zu, da zum einen die Partikel schon fast vollständig magnetisiert sind und zum anderen nur noch die Erhöhung der externen Feldkräfte zu einer weiteren Beeinflussung der Filtration führt.

Absolute Zahlenwerte des Filterkuchenwiderstands, die sich nach Gl.2.71 aus den Geradensteigungen berechnen lassen, sind mitunter fehlerbehaftet, weshalb außer den Werten für die klassische Filtration lediglich die prozentualen Veränderungen der Steigungen betrachtet werden. Wie zuvor ausgeführt liegt die Problematik in den unbekanntem und experimentell schwer bestimmbar Porositäten. Schon geringe Messfehler der Kuchenhöhen führen zu großen Abweichungen von der realen Porosität. Außerdem verstärkt die schwankende Konzentration die Ungenauigkeit in der Berechnung des Konzentrationsbeiwerts. Der geringste Fehler in der Kuchenhöhe tritt bei der klassischen Filtration auf. Aus den Messwerten $h_{c,0,6\text{bar}}\approx 2,65$ und $h_{c,1,8\text{bar}}\approx 2,55$ ergeben sich Porositäten von $\varepsilon_{0,6\text{bar}}=0,38$ bzw. $\varepsilon_{1,8\text{bar}}=0,355$ und

letztendlich die Widerstände $r_{c,0,6\text{bar}}=8,21 \cdot 10^{13}$ sowie $r_{c,1,8\text{bar}}=10^{14}$. Suspensionen mit diesen Filtrationen gelten als schwer filtrierbar. Durch die Feldüberlagerung verringert sich die Steigung in den t/V -Diagrammen um bis zu $\Delta a_{0,6\text{bar}}=73\%$ bzw. $\Delta a_{1,8\text{bar}}=51\%$. Die Reduzierung des Filterkuchenwiderstands ist in der Realität noch höher, da mit steigender Porosität der Konzentrationsbeiwert in Gl.2.71 ansteigt.

Bei der Betrachtung des in den t/V -Diagrammen nicht mehr dargestellten Grenzwerts der gleichmäßigen Kuchenbildung ($B=0,0554\text{T}$) erhöht sich die prozentuale Verbesserung auf 78% ($\Delta p=0,6\text{bar}$) bzw. 62% ($\Delta p=1,8\text{bar}$). Dabei handelt es sich allerdings um angepasste Steigungsverläufe mit geringem Bestimmtheitsmaß. Bei weiterer Felderhöhung verringert sich der Widerstand zusätzlich durch die geringere Kuchenhöhe im Zentrum der Filterfläche. Ob sich in diesen Fällen der Kuchenwiderstand noch verringert, oder ob die Verbesserung nur auf externe Feldeffekte zurückzuführen ist, kann nicht eindeutig bestimmt werden. Ist lediglich eine schnelle Flüssigkeitsabtrennung gefordert, so macht es durchaus Sinn, bei diesen Feldstärken zu filtrieren. Soll allerdings der Filterkuchen im Anschluss gewaschen oder entfeuchtet werden, so ist eine gleichmäßige Kuchenhöhe anzustreben, wie sie sich bei geringeren Feldstärken noch ergibt.

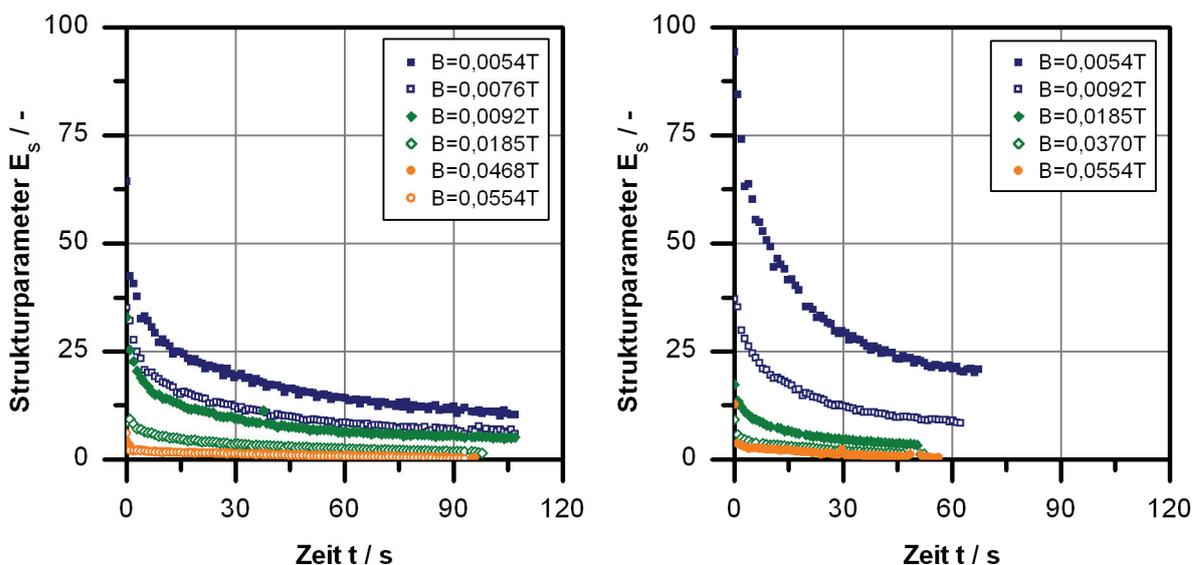


Abb.6.6: Zeitliche Entwicklung des Strukturparameters während der Kuchenbildung für $\Delta p=0,6\text{bar}$ (links) und $\Delta p=1,8\text{bar}$ (rechts). Produkt: PVAc C ($c_v=0,04$); $B=0 \dots 0,1851\text{T}$; Filtermedium K15

Aus den t/V -Diagrammen geht hervor, dass die Strukturveränderung besonders bei geringeren Feldstärken die Kuchenbildungskinetik verbessert. Zur quantitativen Beschreibung der Struktur wird auf den Strukturparameter E_s zurückgegriffen (vgl. Gl.2.85). Die Magnetisierung berechnet sich aus der Feldstärke am Filtermedium. Die Fluidgeschwindigkeit ergibt sich aus der differentiellen Auswertung des Filtratsignals. Der Verlauf des Strukturparameters in Abhängigkeit der Filtrationszeit ist für beide Differenzdrücke in Abb.6.6 dargestellt. Die niedrigeren Werte für $\Delta p=0,6\text{bar}$ bestätigen die Feststellung, dass die Strukturierung des Filterkuchens bei geringerem Filtrationsdruck stärker ausfällt, da geringere Strömungskräfte wirken. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass die Strukturierung mit der Zeit zunimmt. Bei den Bedingungen $\Delta p=0,6\text{bar}$ und $B=0,0054\text{T}$ liegt der Initialwert bei $E_s=64$, also deutlich im nicht strukturierten Bereich (Abb.6.6-links). Auch bei höheren Feldstärken tritt in den ersten Se-

kunden keine nennenswerte Strukturierung auf. Erst bei längerer Filtration und Abnahme der Filtrationsgeschwindigkeit überwiegt der Einfluss der interpartikulären Magnetkräfte und damit der Strukturierung im Filterkuchen. Es verringert sich die Widerstandskraft, die die Nadelstruktur belastet bzw., um die Definition des Strukturparameters aufzugreifen, entgegen die ein Partikel angehoben werden muss, um sich oberhalb eines benachbarten Partikels zur Ausbildung eines gerichteten Agglomerats abzulagern. Dem entspricht ein Strukturparameter $E_s \approx 25$. Diese Feststellung deckt sich mit den Beobachtungen in Abb.6.4 und Abb.6.5, bei denen im Fall der geringsten Feldstärke nach $t=20$ bis 30s die Filtratverläufe anfangen, sich zu unterscheiden. Die Haufwerksstrukturierung führt also gerade bei langen Filtrationszeiten oder hohen Filterkuchen zur Verbesserung der Filtration.

Beim Aufsteuern größerer Flussdichten nimmt die Strukturierung der Filterkuchen zu, die Werte des Strukturparameters nehmen entsprechend ab, wodurch von Beginn der Kuchenbildung an geringere Permeabilitäten auftreten. Die Unterschiede zwischen den Kurven nehmen bei weiterer Felderhöhung ab. Für beide Druckstufen wird der Punkt erreicht, dass eine zusätzliche Erhöhung des Feldes keine Veränderung mehr hervorruft; die maximal mögliche Strukturierung ist erreicht. Zwar ist die Sättigungsmagnetisierung noch nicht erreicht, allerdings werden die Struktureffekte immer stärker durch externe Feldkräfte überdeckt. Außerdem erhöht sich durch die verbesserte Filtrationskinetik erneut der Einfluss hydrodynamischer Effekte.

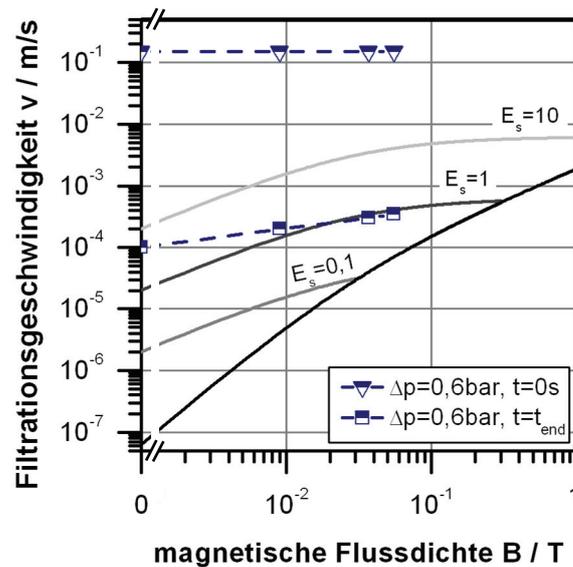


Abb.6.7: Zustandsdiagramm der Filterkuchenstruktur. Berechnung der Strukturparameter nach Gl.2.85. Produkt: PVAc C ($c_v=0,04$); $B=0\dots0,1851$ T; Filtermedium K15

Abb.6.7 veranschaulicht die Zusammenhänge zwischen externen, interpartikulären und hydrodynamischen Kräften in einem Phasendiagramm. Die magnetische Flussdichte ist auf der Abszisse aufgetragen. Zur Darstellung der klassischen Filtration bei $B=0$ ist aufgrund der logarithmischen Skalierung die Achse unterbrochen. Die Ordinate gibt die Filtrationsgeschwindigkeit wieder. Verschiedene Isostrukturlinien ($E_s=const.$) unterteilen den abgebildeten Parameterbereich. Zusätzlich ist die Region abgegrenzt, bei der der axiale Gradient eine Kuchenbildung verhindert. Die mittlere Ausgangsgeschwindigkeit wird anhand der initialen Steigungen der Filtrationskurven bestimmt. Während eines Versuchs mit konstanter Magnet-

feldstärke verringert sich durch den Filterkuchenaufbau die Filtrationsgeschwindigkeit. Demzufolge stellt sich eine Filtration in ihrem zeitlichen Verlauf durch eine senkrechte Prozesslinie dar. Dabei verschiebt sich der jeweilige Arbeitspunkt zu Bereichen kleinerer Strukturparameter, bis die kritische Feldstärke erreicht ist und der Kuchenaufbau verhindert wird. Dieser Wert stimmt nicht exakt mit der am Einzelpartikel berechneten Grenzlinie des Kuchenaufbaus überein, da diese weder den radialen Gradienten noch Partikelagglomerationen berücksichtigt. Mit steigender magnetischer Flussdichte besitzt das Filtrat höhere Endgeschwindigkeiten; gleichzeitig kommt die Filtration in Bereichen höherer Strukturierung zum Erliegen.

Die zuvor gemachten Beobachtungen und Rückschlüsse gelten analog für die in Abb.6.8 dargestellten Versuche mit PVAc D bei $\Delta p=0,2\text{bar}$. Wie zuvor sind die Filtratverläufe der klassischen Filtration und bei geringen Feldstärken zunächst identisch. Es dominieren also auch bei geringerem Filtrationsdruck zunächst die hydrodynamischen Kräfte. Da diese aber geringer sind als zuvor, ist die kritische Feldstärke, bei der der Kuchenaufbau verhindert wird, schon bei geringeren Feldstärken erreicht. Im Vergleich zu den Versuchen mit den PVAc C-Partikeln treten im t/V - V -Diagramm wesentlich geringere Steigungen auf. Auch im klassischen Fall ist der Filterkuchenwiderstand deutlich geringer als zuvor. Zum einen findet durch den niedrigeren Filtrationsdruck eine geringere Kompression des Filterkuchens statt. Zum anderen, und dies ist als Hauptunterschied zu sehen, ist die mittlere Partikelgröße mehr als doppelt so groß wie die der Charge PVAc D. Wie in Kap.5.2 festgestellt, spielt die Partikelgröße zwar bei der Beeinflussung der Partikelbewegung durch das Magnetfeld keine signifikante Rolle, die Permeabilität des Filterkuchens hängt dennoch stark von ihr ab.

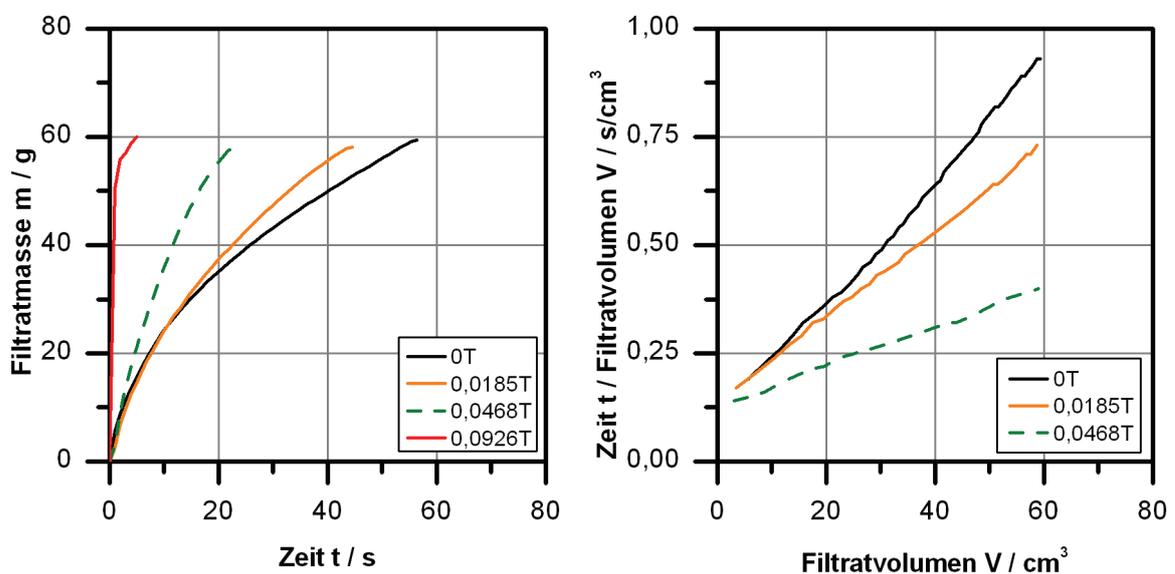


Abb.6.8: Filtratkurven (links) und t/V - V -Kurven (rechts) der Kuchenbildung. Produkt: PVAc D ($c_v=0,04$); $\Delta p=0,2\text{bar}$; $B=0\dots0,0926\text{T}$; $V_{Susp}=65\text{cm}^3$; Filtermedium K15

6.2.2 Durchströmungsverhalten

Die Durchströmung eines bereits gebildeten Filterkuchens ist eine weitere Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen den externen und interpartikulären Magnetfeldeinflüssen. Die Darstellung erfolgt in einem V - t -Diagramm, in dem ein konstanter Volumenstrom einen linearen Anstieg der Filtratmenge hervorruft (Abb.6.9). Die Kinetik lässt sich gemäß Gl.2.61 wiedergeben. Die Kinetik der einphasigen Durchströmung eines bereits vollständig gebildeten Filterkuchens lässt eine eindeutige Aussage über die Änderung der Kuchenstruktur in Abhängigkeit der Feldstärke zu. Externe Magnetkräfte, die zu einem beschleunigten Aufbau des Filterkuchens führen, spielen in diesem Fall keine Rolle. Werden nur Filterkuchen mit gleichmäßiger Oberfläche durchströmt, so sind alle Veränderungen auf eine Umstrukturierung im Filterkuchen zurückzuführen. Die Änderung der Kuchenstruktur kann durch eine Porositäts-erhöhung oder durch eine Veränderung der Porenradienverteilung hervorgerufen werden.

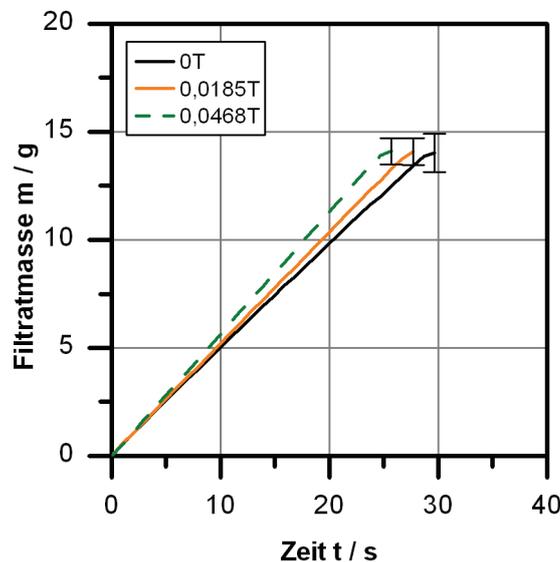


Abb.6.9: Filtratkurve der Kuchendurchströmung. Produkt: PVAc D ($c_v=0,04$); $\Delta p=0,2\text{bar}$; $B=0\dots0,0926\text{T}$; $V_{perm}=15\text{cm}^3$; Filtermedium K15

Nach Gl. 2.55 und 2.61 ist die Durchströmungsgeschwindigkeit direkt proportional zur Permeabilität des Haufwerks. Die Feldüberlagerung reduziert diese um $\Delta p_{c,0,0185\text{T}}=8\%$ bzw. $\Delta p_{c,0,0468\text{T}}=17\%$. Gleichzeitig folgt aus den Filtratkurven und t/V - V -Kurven der Kuchenbildung (Abb.6.8) eine Veränderung um 21% bzw. 57%. In diesem Fall tragen beide Magnetfeldeffekte zur Verkürzung der Filtrationszeit bei. Aus einem Vergleich der prozentualen Veränderung folgt, dass sich durch die externen Feldkräfte die Filtrationszeit um $\Delta t_{0,0185\text{T}}=15\%$ bzw. $\Delta t_{0,0468\text{T}}=48\%$ verkürzt.

Die externe Feldkraft hat im Vergleich zu den Versuchen in Kap.6.2.1 mit PVAc C einen höheren Einfluss, da der mittlere Partikeldurchmesser der PVAc D-Partikel größer ist. Deshalb ist die Struktur von vornherein weniger kompakt, das Verbesserungspotential also geringer. Außerdem ist durch das größere Partikelvolumen die externe Magnetkraft größer, während das interpartikuläre Potential aufgrund einer geringeren effektiven Magnetisierung sinkt.

6.3 Magnet-Pressfilter

Wie zuvor lassen sich auch mit dem Magnet-Pressfilter beide Magnetfeldeffekte einzeln beobachten. Dabei wird vor allem der Einfluss der Struktureffekte im Filterkuchen deutlich (Stolarski et al. 2006). Abb.6.10-links zeigt Filtratkurven für die klassische und die magnetfeldüberlagerte Filtration ohne zusätzliche Magnetkräfte. Im dargestellten Bereich $\Delta p=0,8...2,4\text{bar}$ erhöhen sich die Filtratmassen im Gleichgewicht und damit verbunden die Feststoffmassen um 6%, während die Porosität um $\Delta \varepsilon=1\%$ sinkt. Gleichzeitig läuft die Filtration beschleunigt ab. Dementsprechend verringert sich die Steigung der t/V - V -Kurven (Abb.6.10-rechts). Es ist nur der lineare Bereich dargestellt, in dem die beiden Filterkuchenhälften noch nicht zusammengewachsen sind und der Zusammenhang nach Gl.2.70 Gültigkeit besitzt. Unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Steigungen im t/V - V -Diagramm erhöhen sich diese mit steigendem Filtrationsdruck. Der Filterkuchen baut sich also von Beginn an kompakter auf und wird nicht erst nach dem Zusammenwachsen der Hälften komprimiert. Der gepunktete Verlauf bei geringen Filtratvolumina stellt korrigierte, extrapolierte Werte dar (vgl. Anhang B). Der Theorie entsprechend beginnen sie alle beim gleichen Ordinatenabschnitt, der dem Filtermediumswiderstand zugeordnet werden kann.

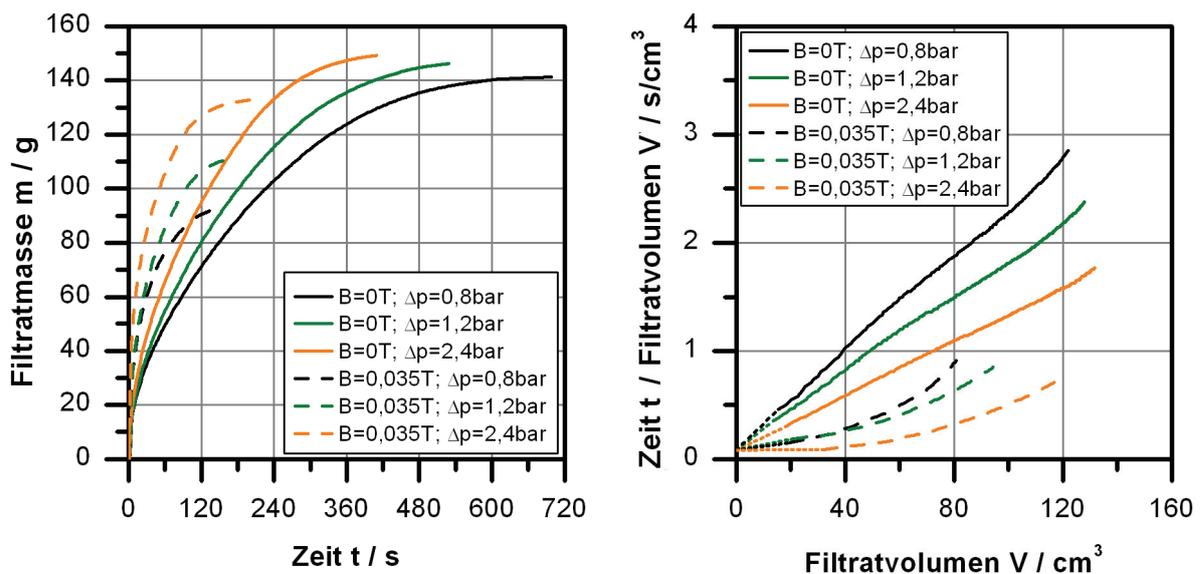


Abb.6.10: Filtratkurven (links) und t/V - V -Kurven (rechts) für verschiedene Druckdifferenzen mit und ohne überlagertem Magnetfeld durch Permanentmagnet R15-42. Produkt: E8706 ($c_v=0,12$); Filtermedium: UP1,2

Durch eine Strukturierung des Haufwerks in Strömungsrichtung führt die Magnetfeldüberlagerung zu höheren Filtrationsgeschwindigkeiten und kürzeren -zeiten. Allerdings sinken maximale Filtratmasse und Kapazität im betrachteten Differenzdruckbereich um bis zu 34%. Das Absinken der Kapazität ist auf eine Strukturierung des Filterkuchens zurückzuführen. Das abstoßende Potential zwischen den einzelnen, nadelförmigen Agglomeraten führt zu einem Anstieg der Haufwerksporosität von bis zu $\Delta \varepsilon=6\%$ im Vergleich zur klassischen Filtration. Der Einfluss der Filterkuchenstrukturierung ist bei geringer Druckdifferenz, also schwächerer hydrodynamischer Beanspruchung des Haufwerks, am größten. Dadurch kommen bei einem Vergleich der Kapazitäten mit überlagertem Magnetfeld bei verschiedenen Filtrations-

drücken Unterschiede von bis zu 43% ($\Delta\varepsilon=5\%$) zustande. Vor allem zu Beginn der Filtrationen führen die magnetischen Kräfte zu einem beschleunigten Filtratanfall und Kuchenaufbau. Während für $\Delta p=0,8\text{bar}$ die Kapazität zwar um 34% sinkt, verkürzt sich die Filtrationsdauer um 80%. Bei Betrachtung des identischen Füllgrads, dem maximalen Wert mit überlagertem Magnetfeld, wird noch eine Reduzierung um 40% erreicht. Die schnellere Filtration ist also eindeutig auf die Beeinflussung des Kuchenaufbaus zurückzuführen.

Im t/V - V -Diagramm folgen die Verläufe zu keinem Zeitpunkt einer Gerade, dennoch weisen die flacher verlaufenden Kurven auf geringere, resultierende Widerstände hin (Abb.6.10-rechts). Der starke Anstieg könnte auch ein Hinweis auf schnelles Zusammenwachsen der Filterkuchenhälften sein. Aus dem zunächst nahezu horizontalen Verlauf lässt sich auf die Verhinderung eines Kuchenaufbaus schließen, da der Widerstand dem des Filtermediums entspricht.

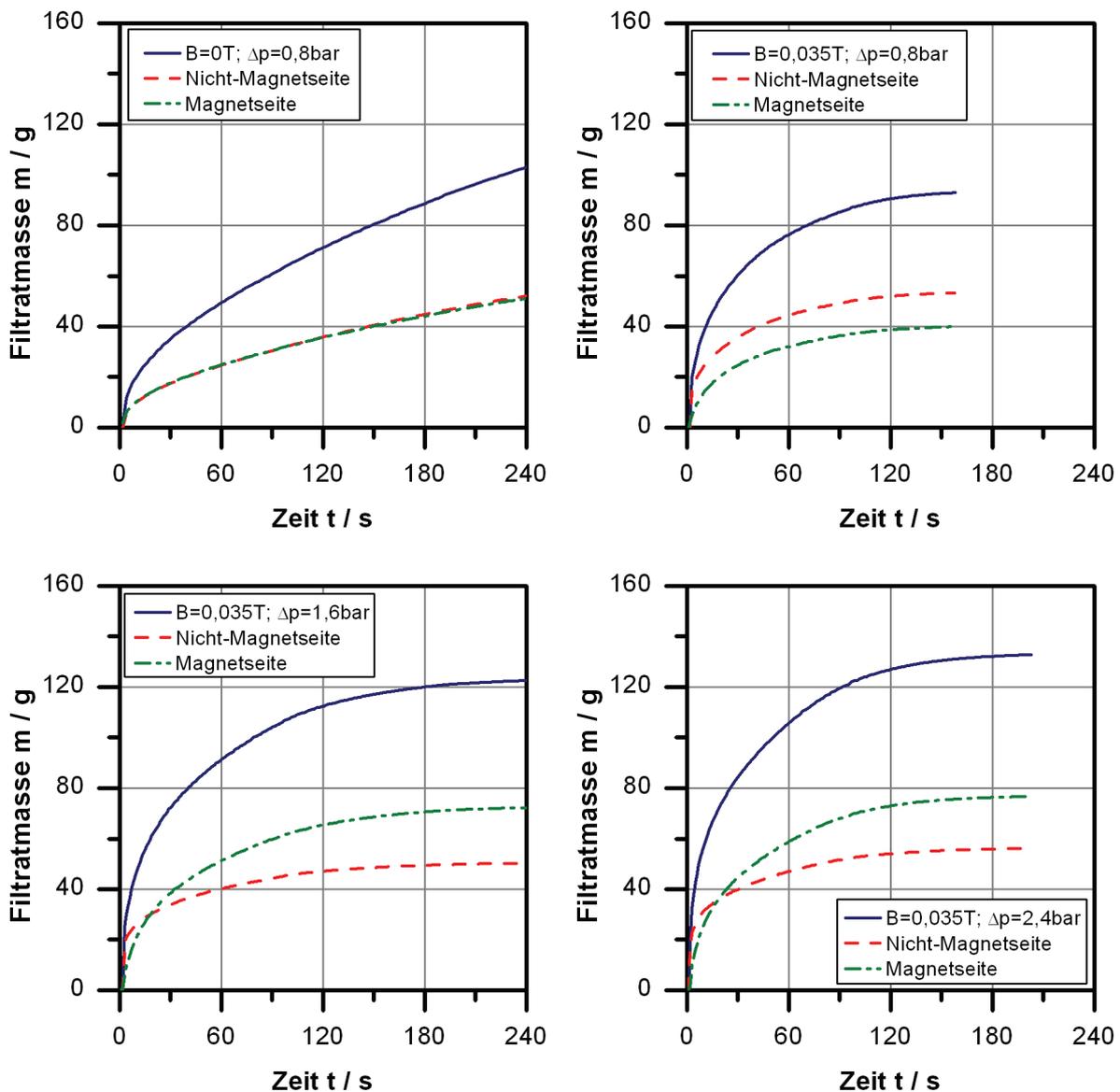


Abb.6.11: Einzelfiltratkurven für verschiedene Druckdifferenzen mit und ohne überlagertem Magnetfeld durch Permanentmagnet R15-42. Produkt: E8706 ($c_v=0,12$); Filtermedium: UP1,2

Aufschluss über die genauen Vorgänge bei der Kuchenbildung gibt die Betrachtung der einzelnen Filtratsignale für beide Filterseiten. Abb.6.11-oben links stellt die einzelnen Filtratkurven beider Seiten und den Gesamtverlauf der klassischen Filtration mit $\Delta p=0,8\text{bar}$ dar. Die Filtratanfälle und folglich der Kuchenaufbau beider Seiten unterscheiden sich nicht.

Bei gleicher Druckdifferenz verursacht die externe Magnetkraft zu Beginn einen stärkeren Kuchenaufbau auf der Magnetseite der Filterkammer. Dies bedeutet gleichzeitig eine Verringerung auf der Nichtmagnetseite. Wegen des geringeren Filterkuchenwiderstands tritt dort zunächst ein erhöhter Filtratstrom auf (Abb.6.11-oben rechts). Diese Phase entspricht der horizontalen Anfangssteigung in Abb.6.10-rechts. Die erhöhte Filtrationsgeschwindigkeit führt allerdings schnell zu einem Filterkuchenaufbau, da nicht mehr alle Partikel der nachströmenden Suspension durch das Magnetfeld abgelenkt werden. Sind an beiden Flächen Filterkuchen gebildet, dominieren die interpartikulären, magnetischen Kräfte das Verhalten. Sie führen zu einer ähnlichen Strukturierung der Filterkuchenhälften, so dass die Filtratanfälle parallel verlaufen. Erst bei höheren Filtrationsdrücken unterscheiden sich nach dem initialen Filtratschub die Einzelsignale. Bei $\Delta p=1,6\text{bar}$ klingt der Filtratstrom auf der Nichtmagnetseite schnell ab, da die erhöhten hydrodynamischen Kräfte zu einem Aufbau eines kompakten Filterkuchens führen. Die weiterhin bestehende Strukturierung und höhere Permeabilität auf der Magnetseite führen zu einem Überkreuzen der Filtratverläufe (Abb.6.11-unten links). Für $\Delta p=2,4\text{bar}$ zeigt sich diese Entwicklung noch deutlicher (Abb.6.11-unten rechts). Die Magnetseite und die Nichtmagnetseite sind mit der oberen und unteren Position der Drucknutsche im Magnetfeld zu vergleichen.

Zum Nachweis des Struktureinflusses werden die gleichen Versuche mit dem Elektromagneten durchgeführt (Eichholz et al. 2007). Auf diese Weise lässt sich durch vorzeitiges Abschalten des Magnetfelds ein gezieltes Kollabieren der Struktur im Filterkuchen herbeiführen. Auch können durch die Variation der Feldstärke während eines Versuchs die Kapazität bzw. die resultierende Restfeuchte reguliert werden.

Abb.6.12 zeigt Filtratkurven für Kombinationen von feldüberlagerter und klassischer Filtration bei unterschiedlichen Druckdifferenzen. In der Legende sind jeweils beide Zeiten angegeben. Da die Filterzelle horizontal gelagert ist, unterscheidet sich das Verhalten an beiden Flächen leicht. Dadurch kommen auch ohne Magnetfeld leichte Abweichungen zu Abb.6.10-links zustande. Bei vollständiger Feldüberlagerung mit Elektromagnet verhält sich das System analog zu der mit Permanentmagneten. Da das Magnetfeld stärker ist, fallen der initiale Filtratschub und die Beeinflussung der Permeabilität stärker aus. Die Kapazitätsunterschiede zwischen den Druckstufen erhöhen sich auf 53%. Während der Filtration kommt es durch die Feldüberlagerung maximal zu einer 30-fachen Beschleunigung.

Bei den kombinierten Verläufen wird zunächst die verbesserte Filtrationskinetik mit überlagertem Magnetfeld ausgenutzt; anschließend nähern sich Porosität und Kapazität der Filterzelle den Werten der klassischen Filtration an. Da E8706 kaum Remanenz aufweist, kollabiert durch das Deaktivieren des magnetischen Feldes die Struktur im Filterkuchen. Dadurch nimmt die Porosität ab und es kann weitere Suspension zugeführt werden. Vor allem für geringe Drücke, bei denen ein großer Struktureffekt auftritt, hat die Fortführung der Filtration ohne überlagertes Feld positiven Einfluss. Das Verbesserungspotential hängt allerdings von der Einschaltdauer des Magneten ab.

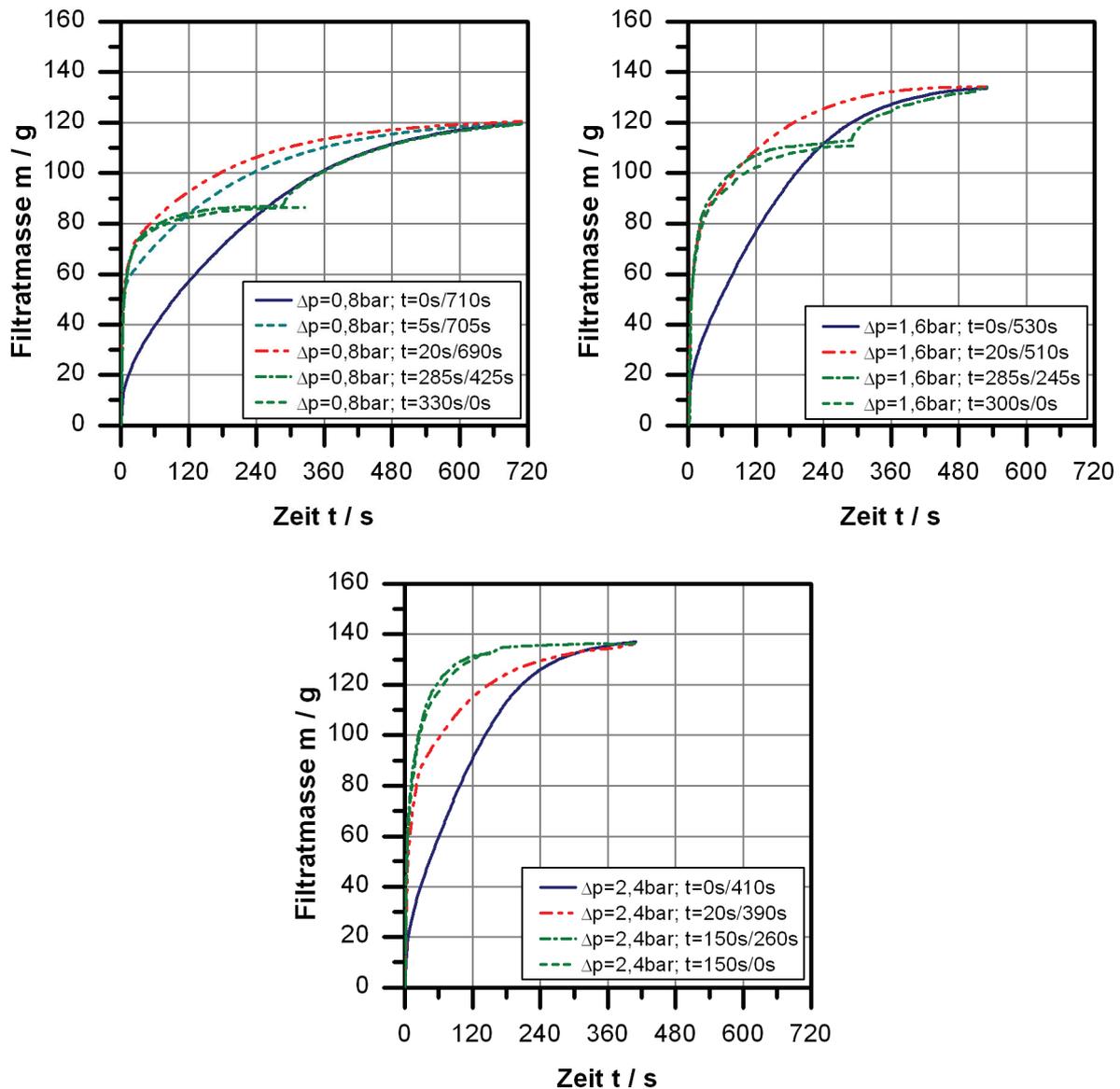


Abb.6.12: Filtratkurven für verschiedene Druckdifferenzen mit und ohne überlagertem Magnetfeld durch Elektromagnet AME 60 13 16 So. Produkt: E8706 ($c_v=0,12$); Filtermedium: UP1,2

Der Versuch für $\Delta p=0,8\text{bar}$ mit der Kombination $t=285\text{s}/425\text{s}$ zeigt, dass sich der Filtratverlauf nach dem Erreichen des Gleichgewichts mit überlagertem Feld und dem Abschalten des Magnetfelds schnell an die klassische Filtration anpasst. Ein Zeichen dafür, dass die geringe Remanenz des E8706 zu keiner weiteren Strukturierung führt. Für eine Feldüberlagerung von $t=5\text{s}$ verläuft die Filtration zunächst schlechter. Sie übertrifft den Verlauf der vollständigen Feldüberlagerung erst, wenn dieser schon nahezu den Gleichgewichtszustand erreicht hat. Als optimal erweist sich die Kombination $t=20\text{s}/690\text{s}$ (Abb.6.12-oben links). Die Abschaltung erfolgt in dem Moment, in dem der schnelle Filtratanfall in die Phase der Annäherung an das Gleichgewicht übergeht. Prinzipiell lassen sich für die anderen Filtrationsdrücke die gleichen Beobachtungen aufstellen. Der optimale Zeitpunkt des Abschaltens hängt aber von der jeweiligen Strukturierung des Filterkuchens ab. Er verschiebt sich mit steigender Druckdifferenz ($\Delta p=1,6\text{bar}$) zu späteren Zeitpunkten (Abb.6.12-oben rechts). Da bei $\Delta p=2,4\text{bar}$ Strukturef-

fekte nahezu keinen Einfluss auf den Kuchenaufbau besitzen, kann die kombinierte Prozessführung zu keiner weiteren Verbesserung führen (Abb.6.12-unten).

Der Strukturparameter E_s in Abb.6.13 (vgl. Gl.2.85), abgeschätzt für den Moment des Filtrationsbeginns, unterstützt die Rückschlüsse aus den Filtratkurven. Die initiale Filtrationsgeschwindigkeit lässt sich aus dem Wasserwert der Membran ermitteln. Als Berücksichtigung einer ersten Partikellage bzw. Grundsicht auf dem Filtermedium wird die freie Filterfläche mit der mittleren Porosität $\bar{\varepsilon}=0,58$ gewichtet. Eine Unterscheidung verschiedener Porositäten ist nicht notwendig, da sich größere Unterschiede erst während des Filterkuchenaufbaus ergeben. Es ist zu erkennen, dass an der Magnetseite bereits für den schwächeren Permanentmagneten eine maximale Strukturierung des Filterkuchens erreicht ist, so dass sich E_s nicht von dem des stärkeren Elektromagneten unterscheidet. Für die geringeren Filtrationsdrücke liegen alle Werte des Strukturparameters im Bereich $E_s=1$. Es weist also auch die Nicht-Magnetseite eine Strukturierung auf. Dieses erklärt, weshalb die Filtratkurven in Abb.6.11-oben rechts für $\Delta p=0,8\text{bar}$ im weiteren Verlauf der Filtration parallel verlaufen, nachdem sich auf beiden Seiten ein Filterkuchen aufgebaut hat. Auf der Nichtmagnetseite zeigen sich dagegen mit steigendem Filtrationsdruck deutlich die schwächere Strukturierung und der Unterschied zwischen beiden Magnetsystemen. Durch die höhere Magnetisierung der Nicht-Magnetseite durch den Elektromagneten wird bei höheren Drücken die hydrodynamische Beanspruchung des Haufwerks besser aufgefangen, ohne dass dieses dabei vollständig kompaktiert.

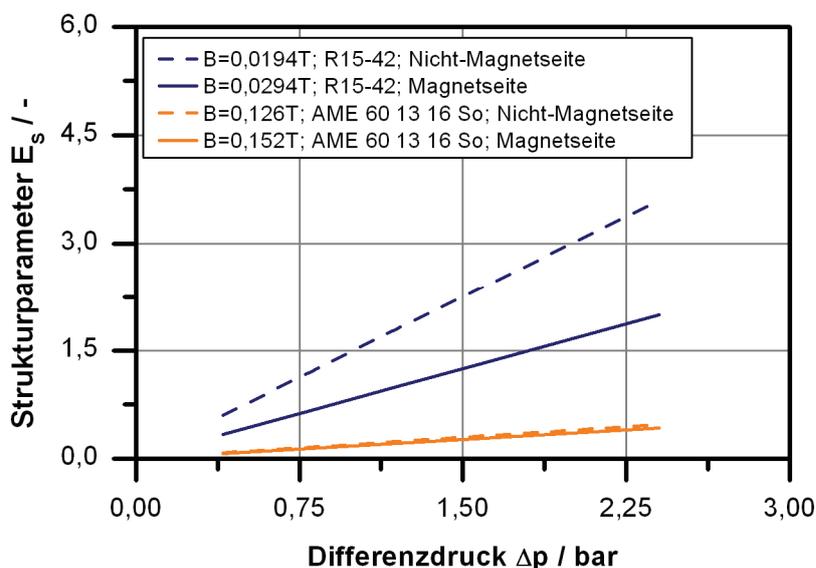


Abb.6.13: Strukturparameter für Magnetfeldüberlagerung mit Permanentmagnet R15-42 und Elektromagnet AME 60 13 16 So. Produkt: E8706 ($c_v=0,12$); Filtermedium: UP1,2

Die verbesserte Filtrationskinetik wird auch durch Abb.6.14 und Abb.6.15 unterstrichen, die berechnete spezifische Massendurchsätze an Trockensubstanz darstellen. Große Unterschiede zeigen sich zwischen klassischer und feldüberlagerter Betriebsweise. Da sich diese Verbesserung auch bei hohen Druckdifferenzen zeigt, bei denen die interpartikulären Wechselwirkungen eine geringere Rolle spielen, ist der Anstieg des Durchsatzes vor allem auf die Verkürzung der Zykluszeit durch die Wirkung der externen Magnetkraft zurückzuführen.

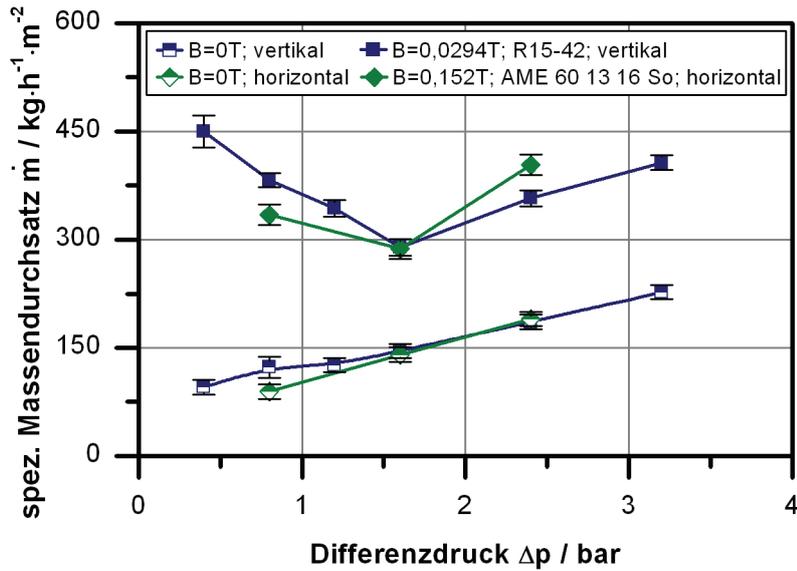


Abb.6.14: spezifischer Massendurchsatz für Magnetfeldüberlagerung mit Permanentmagnet R15-42 und Elektromagnet AME 60 13 16 So im Gleichgewicht. Produkt: E8706 ($c_v=0,12$); Filtermedium: UP1,2

Während sich bei der klassischen Filtration der Feststoffdurchsatz mit sinkendem Filtrationsdruck verringert, tritt in der magnetfeldüberlagerten Filtration der gegenteilige Effekt auf. Die Strukturierung des Filterkuchens und die Erhöhung der Porosität führen zu einer zusätzlichen Steigerung des Durchsatzes. Ein Minimum bildet sich bei $\Delta p=1,6\text{bar}$ aus (Abb.6.14). Der Vorteil der geringeren Permeabilität und der Nachteil der reduzierten Kapazität gleichen sich gerade aus.

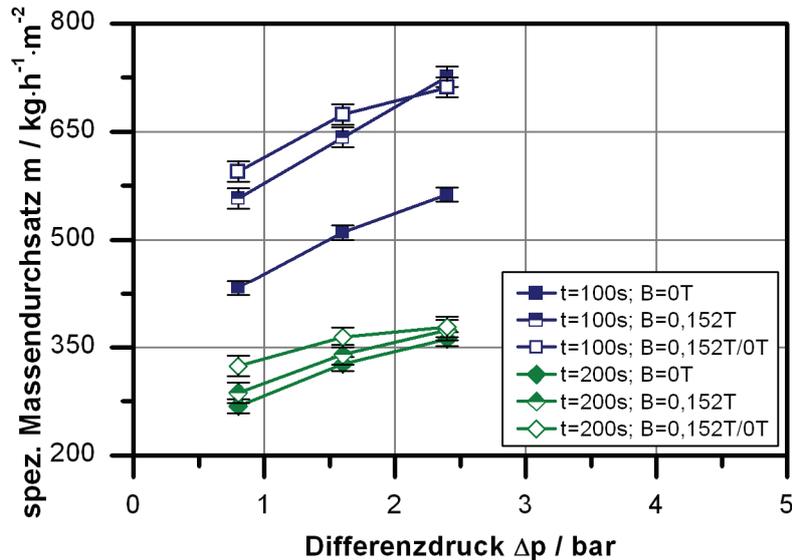


Abb.6.15: spezifischer Massendurchsatz mit Elektromagnet AME 60 13 16 So bei vorzeitigem Abbruch der Magnetfeldüberlagerung. Produkt: E8706 ($c_v=0,12$); Filtermedium: UP1,2

Da bei der Kombinationsschaltung die Gleichgewichtszustände identisch mit denen der klassischen Filtration sind, bietet sich die Berechnung der Massendurchsätze bei vorzeitigem

Abbruch der Filtration an. Aus den exemplarischen Ergebnissen für Filtrationsdauern von 100 bzw. 200s geht klar hervor, dass das überlagerte Magnetfeld vor allem für kürzere Prozesszeiten zu höheren Massendurchsätzen führt (Abb.6.15). So kann für 200 Sekunden eine Verbesserung um $\Delta \dot{m}_s = 7\%$ erzielt werden, bei 100 Sekunden erhöht sich der spezifische Massendurchsatz sogar um $\Delta \dot{m}_s = 29\%$. Dies liegt vor allem an dem höheren Einfluss des externen Magnetfelds im ersten Abschnitt des Filtrationsprozesses. Für $\Delta p = 0,8 \text{ bar}$ zeigt sich ein zusätzlicher Gewinn von $\Delta \dot{m}_s = 10\%$ durch die zuvor als optimal bestimmte Kombination von 20 Sekunden Magnetfiltration und klassischer Filtration. Die Abnahme dieser Verbesserung bzw. der Übergang zu einer Verschlechterung des Durchsatzes bei $\Delta p = 2,4$ resultiert aus der Druckabhängigkeit des optimalen Abschaltzeitpunkts (Abb.6.15).

Abb.6.14 und Abb.6.15 zeigen die Möglichkeit, durch die Überlagerung eines Magnetfelds den gleichen Durchsatz bei geringerem Filtrationsdruck bzw. bei gleicher Druckdifferenz einen höheren Durchsatz zu erzielen. Zu beachten ist allerdings, dass die Magnetsysteme den zur Verfügung stehenden Bauraum verringern. Außerdem ist die Kammer durch den schnelleren Ablauf häufiger zu entleeren, so dass mit einem Anstieg der Totzeiten zu rechnen ist. Wie bei Prozessen auf Filterpressen üblich, wäre für die Umsetzung eine Membranfilterpresse zu wählen, um durch Nachpressen die gewünschte Restfeuchte zu erreichen. Es verlängert sich dadurch wiederum die Zykluszeit. Diese Aspekte müssten für einen vollständigen Vergleich der Methoden zusätzlich berücksichtigt werden.

6.4 Magnet-Handfilterplatte und Magnet-Trommelfilter

Sowohl bei der Handfilterplatte als auch beim Trommelfilter wird das Magnetsystem hinter der Filterfläche positioniert. Das Magnetfeld führt so zu einer beschleunigten Kuchenbildung; die Position entspricht der oberen Position in der Drucknutsche.

Magnet-Handfilterplatte

Mit der Handfilterplatte werden Versuche zur klassischen Filtration, zur reinen Magnetscheidung ohne überlagertes Vakuum und zur magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration durchgeführt. In dieser Anordnung der Feldüberlagerung kommt es auch mit dem stark magnetischen E8706 zu einem homogenen Kuchenaufbau (Abb.6.16).



Abb.6.16: Handfilterplatte mit Filterkuchen. Produkt: E8706 ($c_v=0,08$); Filtermedium: UP1,2; $t_1=120s$; $t_2=60s$; $\Delta p=0,8bar$; $B=0,033T$

Die Feststoffmassesignale in Abb.6.17 setzen sich aus einzelnen Versuchen mit verschiedenen Kuchenbildungszeiten mit anschließender Bestimmung der Trockenmasse zusammen.

Bei der klassischen Filtration fallen aufgrund hoher Filtrationswiderstände nur geringe Mengen an Feststoff an. Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate können aus Gl.2.68 mit der gemessenen mittleren Porosität $\bar{\varepsilon}=0,59$ die Widerstände von Filterkuchen und Membran zu $r_c=1,75 \cdot 10^{15} m^{-2}$ und $R_m=2,33 \cdot 10^{12} m^{-1}$ bestimmt werden. Sie liegen in guter Übereinstimmung zu Werten, ermittelt aus t/V - V -Kurven von Versuchen in der Kunststoff-Drucknutsche bei gleichen Versuchsbedingungen ($\bar{\varepsilon}=0,64$; $\bar{r}_c=9,59 \cdot 10^{14} m^{-2}$; $\bar{R}_m=8,26 \cdot 10^{11} m^{-1}$). Auf eine Darstellung der t/V - V -Kurven der Drucknutschenversuche wird an dieser Stelle verzichtet. Der aus den Widerständen berechnete Feststoffmassenanfall ist ebenfalls in Abb.6.17 dargestellt. Üblicherweise werden Stoffsysteme mit solch hohen Widerständen als ungeeignet zur Filtration gesehen. Hier bietet sich die Möglichkeit, durch die Überlagerung eines Magnetfelds dennoch hohe Massendurchsätze zu erzielen.

Wird die Handfilterplatte als reiner Magnetscheider betrieben, zeigt sich sowohl für $B=0,33T$ (Abb.6.17-links) als auch für $B=0,44T$ (Abb.6.17-rechts) ein starker Massenanfall in den ersten Sekunden, der allerdings schnell abnimmt. In den ersten Sekunden scheiden sich die Partikel in der Nähe der Filterfläche ab. Der im Weiteren anfallende Feststoff wird aus entfernteren Bereichen angezogen. Da das Magnetfeld mit zunehmendem Abstand von der Filterfläche an Stärke verliert, fallen diese Anteile auch für die höhere magnetische Flussdichte gering aus. Für beide Fälle lässt sich der Verlauf mit einem empirischen Ansatz nach Gl.6.1

beschreiben (Abb.6.17). Eine Anpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt für die Konstanten $c_1=0,11\text{kg}\cdot\text{m}/\text{T}^2$ und $c_2=2,66\text{m}/\text{T}^2$.

$$m = c_1 \cdot B \cdot \nabla B \cdot t_1^{c_2 \cdot B \cdot \nabla B} \quad (6.1)$$

Bei der feldüberlagerten Filtration setzt sich der Feststoffmassenanteil aus dem der klassischen Filtration und dem der reinen Magnetscheidung zusammen, weshalb die einzeln angepassten Verläufe der klassischen Filtration und reinen Magnetseparation addiert werden. In Abb.6.17 stimmen die experimentellen Werte und die Summe der berechneten Verläufe für beide Feldstärken gut überein. Aufgrund der schlechten Filtrationseigenschaften von E8706 findet auch in diesem Fall die Abscheidung primär durch das Magnetfeld statt, allerdings strömt durch den Filtratstrom neue Suspension in den Wirkungsbereich der Magnete, so dass der weitere Verlauf der klassischen Filtrationskurve folgt. Das Nachströmen des Feststoffs limitiert also den Gesamtprozess. Strukturänderungen durch magnetische Wechselwirkungen führen eigentlich zu verbesserten Durchströmeigenschaften des Filterkuchens, da dieser aber schnell an Höhe gewinnt, verhält sich der Gesamtwiderstand wieder ähnlich zu dem der klassischen Filtration.

Bei diesen Versuchen führt die Feldüberlagerung in der oberen Position zu einer Verbesserung der Filtration, obwohl diese aus den Drucknutschenversuchen von Fuchs als nachteilig hervorgeht (Fuchs 2005). Es strömt allerdings nicht die gesamte Flüssigkeitsmenge durch den vorzeitig gebildeten Filterkuchen. Stattdessen wird der Feststoff abgeschieden, die Suspension verbleibt zum größten Teil im Trog. Die Prozesse sind also nicht direkt miteinander vergleichbar.

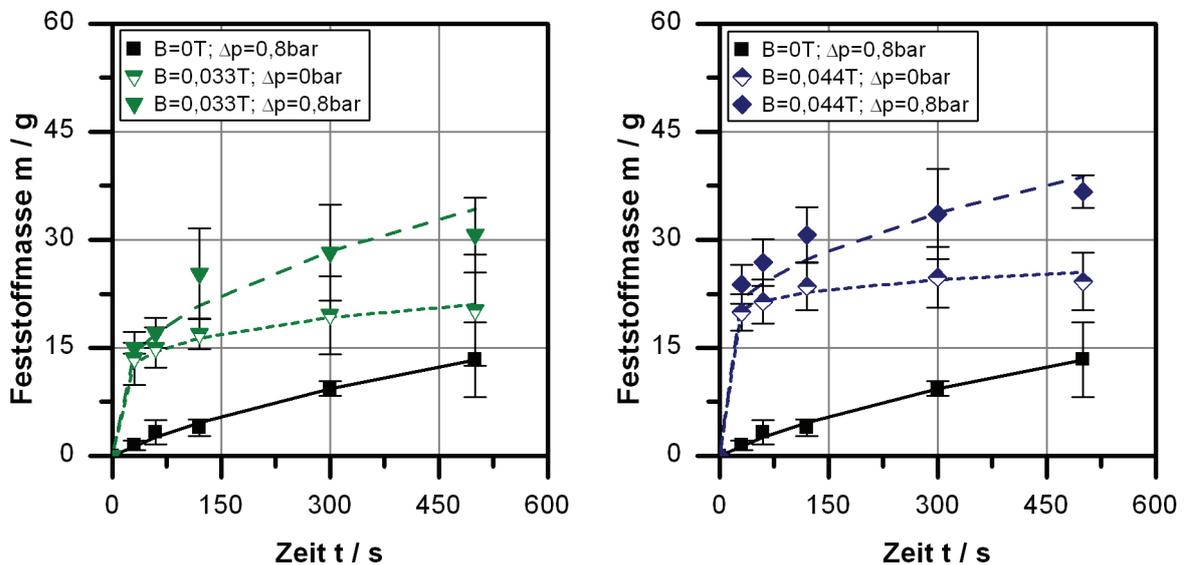


Abb.6.17: Feststoffmassensignale mit und ohne überlagert Druckdifferenz für $B=0,033\text{T}$ (links) und $B=0,044\text{T}$ (rechts). Symbol: Experiment; Linie: Berechnung. Produkt: E8706 ($c_v=0,08$); Filtermedium: UP1,2

Neben einer verbesserten Kuchenbildung steht auch die Beeinflussung der Restfeuchte im Fokus der Betrachtungen. In Abb.6.18 sind die Werte zu den einzelnen Entfeuchtungszeiten t_2 aus Versuchen mit verschiedenen Kuchenbildungszeiten, also verschiedenen Kuchenhöhen, gemittelt. Zwischen diesen relativ hohen Restfeuchten zeigt sich kein Einfluss der Kuchenhö-

he. Aufgrund der geringen Partikelgröße besitzt der Filterkuchen ein feines Porensystem, so dass die Druckdifferenz nicht ausreicht, den Kapillareintrittsdruck zu überwinden. Das Haufwerk bleibt also während der gesamten Entfeuchtung vollständig gesättigt. Die Restfeuchten korrespondieren somit direkt mit der Haufwerksporosität.

Der geringe Abfall der Restfeuchte bei der klassischen Filtration ($\Delta p_{t1}=0,8\text{bar}/\Delta p_{t2}=0,8\text{bar}$) auf $RF=23\%$ ist durch eine Kompaktierung des Filterkuchens und das Entfernen von Oberflächenwasser zu erklären. Hingegen ruft die Feldüberlagerung eine deutliche Veränderung der Restfeuchte hervor. Bei der reinen Magnetscheidung stellen sich Restfeuchten von $RF=51\dots56\%$ ein ($\Delta p_{t1}=0\text{bar}/\Delta p_{t2}=0,8\text{bar}$). Durch die hohe Menge an Wasser besitzt der Filterkuchen eine pastenartige Konsistenz. Durch die Entfeuchtung stellen sich die gleichen Restfeuchten wie bei der feldüberlagerten Filtration ein. Die Filterkuchenstruktur ähnelt sich also in beiden Fällen, ein Indiz dafür, dass die Feststoffanlagerung tatsächlich maßgeblich durch das Magnetfeld erfolgt.

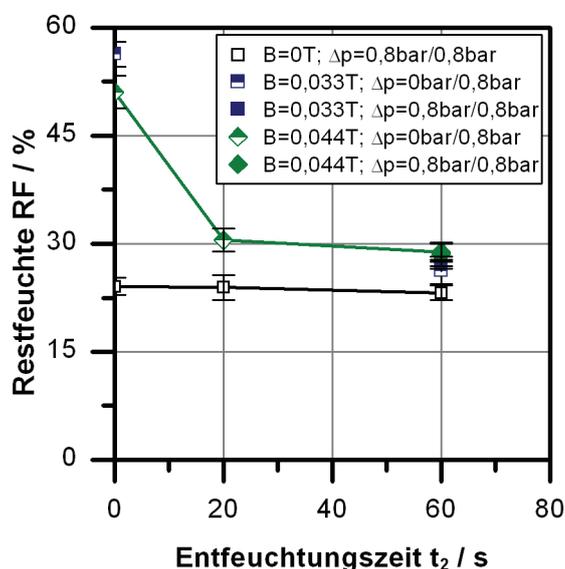


Abb.6.18: Restfeuchteverläufe in Abhängigkeit der Entfeuchtungszeit für Flussdichten $B=0\dots0,044\text{T}$ und Filtrationsdrücke $\Delta p_{t1}=0\dots0,8\text{bar}$. Produkt: E8706 ($c_v=0,08$); $\Delta p_{t2}=0,8\text{bar}$; Filtermedium: UP1,2

Im Filterkuchen konkurrieren die beiden Effekte des überlagerten Magnetfelds. In der unteren Position führt das äußere Magnetfeld eigentlich zu einer Kompaktierung des Filterkuchens und somit zu geringeren Restfeuchten. Allerdings wirken gleichzeitig interpartikuläre Wechselwirkungen entgegen, die zu einer Strukturierung des Filterkuchens und zu einem erhöhten Porenvolumen führen. Die Restfeuchten mit Feldüberlagerung liegen deshalb leicht oberhalb derer der klassischen Filtration.

Die Versuche zeigen, dass die Kuchenbildung hauptsächlich aufgrund der magnetischen Kräfte abläuft, die Filtrationseigenschaften des Stoffsystems also eine untergeordnete Rolle spielen. Neben der Feldgeometrie und -reichweite hängt die Kuchenbildungsgeschwindigkeit von der Menge des zur Verfügung gestellten Feststoffs im Wirkungsbereich der Magneten ab. Diese wiederum wird hauptsächlich von der Troggeometrie und -tiefe sowie der Geschwindigkeit des Nachströmens von Feststoff oder Suspension bestimmt. Dadurch lässt sich der Filterkuchenaufbau nicht durch einen allgemeingültigen Ansatz, beispielsweise nach Darcy

(Gl.2.64) oder Yukawa (Gl.2.83), beschreiben. Bei ähnlicher Geometrie und Versuchsparametern ist es allerdings möglich, aus den Versuchen der Handfilterplatte die optimalen Filtrations- und Entfeuchtungszeiten t_1 und t_2 zu ermitteln, um bei möglichst hohem Filterkuchen wenigstens annähernd die Restfeuchten der klassischen Filtration zu erreichen.

Magnet-Trommelfilter

Um beim Trommelfilter Versuche mit und ohne Magnetfeldüberlagerung vergleichen zu können, wird die Zulaufgeschwindigkeit der Suspension stets konstant gehalten. Bei der klassischen Filtration strömt mehr Suspension zu als über die Trommel aufgetrennt und ausgelesen wird. Über den Überlauf des Trogs fließt die überschüssige Suspension aus dem System. Im Fall der Feldüberlagerung findet die Kuchenbildung vorwiegend durch die Magnetkräfte statt. Der Überlauf verarmt an Feststoff und strömt nahezu als Klarflüssigkeit ab.



Abb.6.19: Trommelfilter mit Filterkuchen. Produkt: M40-LST ($c_v=0,08$), Filtermedium: UP1,2; $n=1\text{min}^{-1}$; $\Delta p=0,7\text{bar}$; $B=0,05\text{T}$

Bei den Versuchen kommt es durch das Abrutschen ganzer Schollen des Filterkuchens zu einer ungleichmäßigen Feststoffabnahme von der Trommel (Abb.6.19). Nach dem Abrutschen einer Scholle fällt u.U. für einige Sekunden kein Feststoff an, bevor sich beim Waagensignal der Feststoffmasse wieder der lineare Verlauf einstellt (Abb.6.20). Die Verläufe beziehen sich auf die Trockenmasse; hierfür wird das aufgenommene Waagensignal mit der aus mehreren Stichproben ermittelten Restfeuchte korrigiert.

Die Betrachtung der klassischen Filtration zeigt, dass die Verläufe mit $n=1$ und 2min^{-1} nahezu identisch verlaufen. Nach Gl.2.81 müssten sie sich eigentlich um den Faktor $\sqrt{2}$ unterscheiden. Gl.2.81 vernachlässigt allerdings den Widerstand des Filtermediums. Wie in Kap.4.2.6 erläutert, setzt der Schaber zur Kuchenabnahme nicht auf dem Filtermedium auf, so dass, vor allem bei E8706, eine Grundschicht von $h_G \approx 1\text{mm}$ verbleibt. Im Fall der höheren Drehzahl bzw. geringeren Kuchenhöhe machen sich diese zusätzlichen Widerstände stärker bemerkbar, sodass der Feststoffmassendurchsatz nicht ansteigt.

Anders verhalten sich die Stoffsysteme hingegen bei der Magnetfeldüberlagerung. Für E8706 lässt sich der Massendurchsatz bei $c_v=0,08$ um das 6,5-fache steigern. Diese Verbesserung ist vor allem auf die schlechte Filtration ohne Magnetfeld zurückzuführen. Die Erhöhung des Durchsatzes mit steigender Zulaufkonzentration entspricht exakt dem erhöhten Massenanteil

in der Suspension. Bezogen auf den Durchsatz mit $c_v=0,08$ erhöhen sich die Durchsätze mit $c_v=0,12$ und $c_v=0,16$ um das 1,5- bzw. 2-fache (Abb.6.20-links).

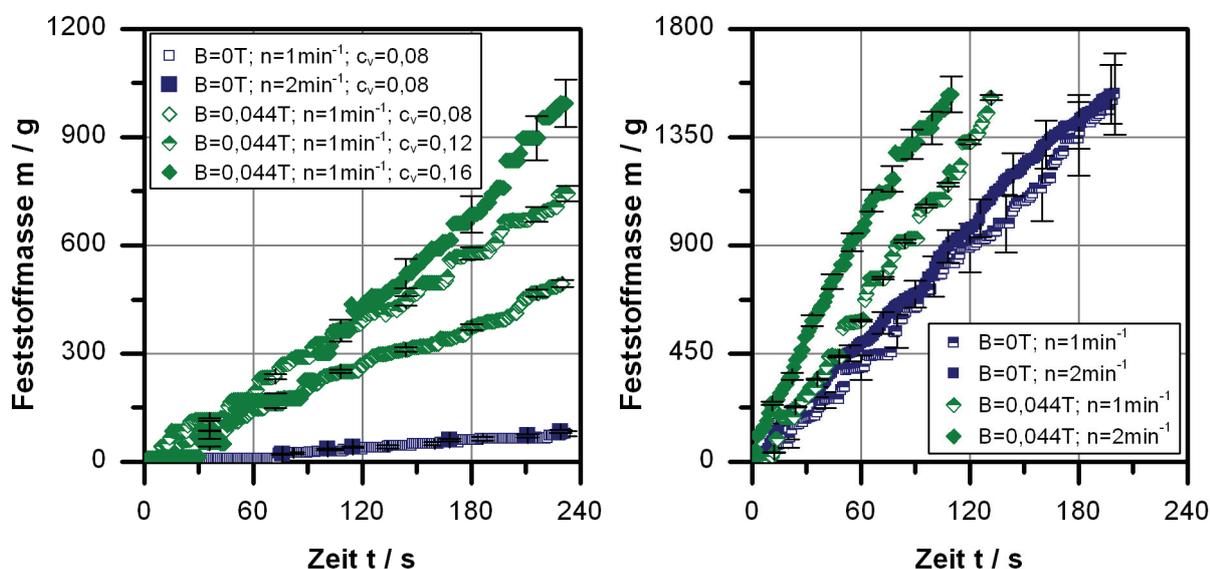


Abb.6.20: Feststoffmassensignale für E8706 (links) und M40-LST (rechts). Produkt: E8706; M40-LST ($c_v=0,08$); Filtermedium: UP1,2; $\Delta p=0,7\text{bar}$; $B=0\dots0,44\text{T}$; $n=1\dots2\text{min}^{-1}$

Die Versuche mit M40-LST werden mit erhöhter Feststoffkonzentration durchgeführt, um stärkere Sedimentationseffekte aufgrund der großen Partikelgröße zu verhindern. Im Vergleich zur klassischen Filtration lässt sich der Durchsatz bei $n=1\text{min}^{-1}$ um das 1,5-fache steigern (Abb.6.20-links). Die geringere Verbesserung als bei E8706 liegt in der besseren Filtrierbarkeit ohne Magnetfeld begründet. Die Erhöhung der Trommeldrehzahl und somit die Reduzierung der Kuchenhöhe führt zu einer weiteren Steigerung des Massendurchsatzes. Die Abscheidung des Feststoffs findet, wie bei den kurzen Kuchenbildungszeiten an der Handfilterplatte, hauptsächlich aus dem Bereich in der Nähe des Filtermediums mit höheren Feldstärken statt. Die reinen Filtrationseffekte spielen wiederum nur eine untergeordnete Rolle, die im Vergleich zur Handfilterplatte sogar noch geringer ausfällt, da durch die stetige Suspensionszufuhr der Bereich in Trommelnähe nicht an Feststoff verarmt. Größeren Einfluss hat das angelegte Vakuum aber bei der Entfeuchtung des gebildeten Filterkuchens (Tab.6.1).

Tab.6.1: Restfeuchten in Abhängigkeit der Trommeldrehzahl für Flussdichten $B=0\dots0,044\text{T}$. Produkt: E8706, M40-LST ($c_v=0,08$); Filtermedium: UP1,2; $\Delta p=0,7\text{bar}$

Flussdichte B / T	BOE8706		M40-LST	
	0	0,044	0	0,044
$n=1\text{min}^{-1}$	25,8%	31,3%	10,2%	12,4%
$n=2\text{min}^{-1}$	26,0%	36,1%	10,0%	13,0%

Bei beiden Stoffsystemen unterscheiden sich die Massendurchsätze und Kuchenhöhen für die klassische Filtration nicht; es resultieren identische Restfeuchten. In gleichem Maße wie bei der Handfilterplatte ist mit überlagertem Magnetfeld allerdings ein Anstieg zu beobachten. Durch die Feldüberlagerung steigt die Filterkuchenhöhe um etwa 4mm an. Bei dem größeren

M40-LST liegt dies nicht an einem nicht zu überwindenden Kapillareintrittsdruck, vielmehr muss ein größeres Filterkuchenvolumen entfeuchtet werden, das durch die Strukturierung auch noch mehr Wasser enthält. Die Entfeuchtungszeit reicht also nicht aus, die Restfeuchte der klassischen Filtration zu erreichen. Durch die Kopplung der verschiedenen Verfahrenszonen beim Trommelfilter kann t_2 nicht unabhängig von t_1 verändert werden. Vermutlich wäre die Kuchenbildung von einer Reduzierung des Kuchenbildungswinkels α_1 zur Vergrößerung des Winkels der Entfeuchtung α_2 kaum beeinflusst, da diese ja hauptsächlich durch die Magnetkraft und nicht durch das angelegte Vakuum zustande kommt.

Abb.6.21 vergleicht die spezifischen Massendurchsätze von Handfilterplatte und Trommelfilter für die Kuchenbildungszeit $t_1=18,3s$ bzw. die entsprechende Trommeldrehzahl $n=1\text{min}^{-1}$ (vgl. Gl.2.79). Um beide Anlagen miteinander vergleichen zu können, wird bei der Berechnung des Durchsatzes mit der Handfilterplatte, der anhand der oben genannten Ansätze erfolgt, die Grundschrift $h_G=1\text{mm}$ berücksichtigt. Zur Berechnung wird der Gesamtwiderstand in Gl.2.65 um den Term $r_c \cdot h_G$ erweitert. Der Massendurchsatz des Trommelfilters wird auf die Druckdifferenz $\Delta p=0,8\text{bar}$ umgerechnet. Bei der klassischen Filtration werden gleiche Durchsätze erzielt, die Anlagen sind insoweit also vergleichbar. Für den Fall der Feldüberlagerung ist dies nicht mehr gegeben. Mit der Handfilterplatte lassen sich deutlich größere Durchsätze realisieren. Aus Abb.6.17 ist ersichtlich, dass t_1 noch in die Phase des starken Feststoffanfalls fällt. Dieser hängt von der im Wirkungsbereich der Magnete zur Verfügung gestellten Feststoffmenge ab, welche hauptsächlich durch die Trogtiefe festgelegt wird. Die Feldüberlagerung äußert sich zwar in beiden Anlagen identisch, die absoluten Werte sind aber aufgrund der unterschiedlichen Geometrien nicht miteinander vergleichbar.

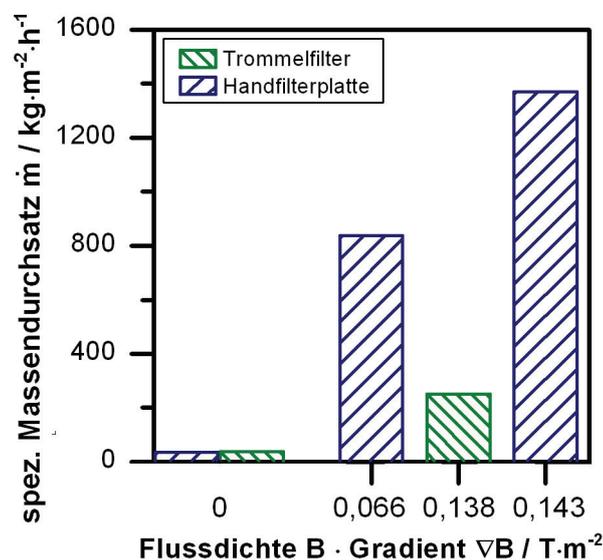


Abb.6.21: berechneter spezifischer Massendurchsatz bei kontinuierlicher Filtration für Trommelfilter und Handfilterplatte. Produkt: E8706 ($c_v=0,08$); $\Delta p=0,8\text{bar}$; $n=1\text{min}^{-1}$ bzw. $t_1=18,3s$

7 Magnetfeldeinflüsse auf den Filtrationsprozess: Theoretische Untersuchung

7.1 Erweiterung des modifizierten Ansatzes nach Yukawa

Aus den experimentellen Ergebnissen geht hervor, dass bei ferromagnetischen und superparamagnetischen Materialien vor allem bei geringen Feldstärken die interpartikulären, magnetischen Wechselwirkungen und die Strukturierung des Filterkuchens eine entscheidende Rolle spielen. Genau dieser Einfluss wird aber im modifizierten Ansatz nach Yukawa, der die magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration in der unteren Position beschreibt, nicht berücksichtigt (vgl. Gl.2.83). Für die Modellierung der Filtrationsversuche der PVAc C-Partikeln werden deshalb die zwei Strukturkoeffizienten Φ und K definiert, die in der Grundgleichung der kuchenbildenden Filtration die Änderung der Filterkuchenporosität beschreiben (Gl.7.1) (Eichholz et al. 2008a). Wie zuvor ist der Quotient der Magnetfeldgrößen $M \cdot \nabla B$ ein Maß für die Verlangsamung des Kuchenaufbaus. Da sich dieser Term aus der externen Magnetkraft herleitet, gilt an dieser Stelle die tatsächliche Magnetisierung; hingegen bezieht sich die Beschreibung der Filterkuchenstruktur auf die effektive Magnetisierung (vgl. Gl.5.5).

$$\frac{t}{V_l} = \frac{\eta_l \cdot (r_c \cdot \Phi) \cdot (\kappa \cdot K) \cdot \left(\frac{M_c \cdot \nabla B_c - M \cdot \nabla B}{M_c \cdot \nabla B_c} \right)}{2 \cdot \Delta p \cdot A^2} \cdot V_l + \frac{\eta_l \cdot R_m}{\Delta p \cdot A} \quad (7.1)$$

Die Koeffizienten Φ und K berücksichtigen die Porositätsänderung bei der Berechnung des spezifischen Kuchenwiderstands r_c (Gl.7.2) und des Konzentrationsbeiwerts κ (Gl.7.3). Die Porositätsfunktion $\varphi(\varepsilon)$ entspricht der von Carman und Kozeny vorgeschlagenen (Gl.2.63). Als Bezugswert liegt die Filterkuchenporosität der klassischen Filtration zu Grunde.

$$\Phi = \frac{\varphi(\varepsilon)}{\varphi(\varepsilon_0)} \quad (7.2)$$

$$K = \frac{(1 - c_v - \varepsilon_0)}{(1 - c_v - \varepsilon)} \quad (7.3)$$

Für die Berechnung der Porosität in Abhängigkeit des wirkenden Magnetfelds wird der Filterkuchen als äquidistant verteilte Säulen gleichen Durchmessers angenähert (Abb.7.1). Aus dem Feststoffanteil innerhalb einer Elementarzelle lässt sich nach Gl.7.4 der Hohlraumanteil in Abhängigkeit von Partikel- bzw. Säulendurchmesser d_p und Säulenabstand a bestimmen:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\pi}{2 \cdot \sqrt{3}} \cdot \left(\frac{d_p}{a} \right)^2 \quad (7.4)$$

Der Abstand a der Partikelmittelpunkte ist messtechnisch nicht zugänglich und lässt sich auch nicht aus Versuchsergebnissen ableiten. Modellhaft kann er aus den Beiträgen dreier Komponenten zusammengesetzt werden (Gl.7.5):

$$a = d_p + d_{h,0}^{hyp} + \left(\frac{\pi \cdot \mu_0 \cdot \rho_s^2}{144 \cdot E_{m,dip,min}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot d_p^2 \cdot M_{eff}^{\frac{2}{3}} \quad (7.5)$$

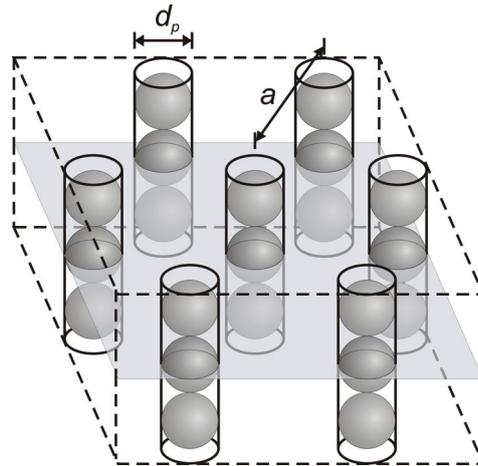


Abb.7.1: Schematische Darstellung des Modells der äquidistanten Säulenstruktur des Filterkuchens

Unter der Voraussetzung monodisperser Partikel repräsentiert der erste Term den Anteil des Abstands innerhalb der Partikel, während die beiden restlichen Anteile den Oberflächenabstand beschreiben. Ohne überlagertes Magnetfeld ordnen sich die Partikel regellos im Filterkuchen an, weshalb sich eigentlich keine Säulenstruktur ausbildet. Der zweite Term $d_{h,0}^{hyp}$ kann als hypothetischer Säulenabstand in der klassischen Filtration interpretiert werden, der sich einstellen müsste, um im Vergleich zum ungeordneten Kuchenaufbau einen identischen Filtrationswiderstand zu erhalten. Er wird im Folgenden durch Anpassung an die klassischen Filtrationsversuche bestimmt. Der letzte Term schließlich beschreibt den Abstand, der sich zusätzlich durch die Magnetfeldüberlagerung einstellt. Der Ausdruck leitet sich aus Gl.2.28 für das abstoßende Potential senkrecht zur Feldrichtung her. Der Abstand steigt an, bis sich das magnetische Potential derart verringert hat, dass die wirkenden Strömungskräfte, aber auch sterische Effekte, eine weitere Strukturierung unterbinden. $E_{m,dip,min}$ beschreibt dieses minimale, abstoßende magnetische Potential. Unter Verwendung der extrapolierten kritischen Flusssdichte B_c zur Berechnung des magnetophoretischen Quotienten für den jeweiligen Filtrationsdruck wird $E_{m,dip,min}$ an die magnetfeldüberlagerten Versuche angepasst. Die experimentellen Ergebnisse werden in Form der Steigungen der $t/V-V$ -Kurven verwendet, da sich diese direkt aus den Messwerten ergeben.

In Abb.7.2 sind die in Kap.6.2.1 experimentell ermittelten Steigungen und die berechneten Verläufe nach Gl.7.1 gegenübergestellt. Die Ergebnisse stimmen gut überein, was sowohl als Bestätigung des Modells der Säulenstruktur als auch der aus den experimentellen Ergebnissen gezogenen Rückschlüsse gewertet werden kann. Abweichungen zwischen Realität und Modell, wie beispielsweise die Annahme monodisperser Partikel, eine exakt zylindrische Säulenstruktur oder ein homogener Feldverlauf, fallen nicht ins Gewicht, da sie sich teilweise aufheben bzw. durch die Anpassung der beiden Beiträge zum Säulenabstand ausgeglichen werden. Eigentlich ist die Verwendung einer magnetfeldabhängigen Tortuosität physikalisch sinnvoller (vgl. Gl.2.59). In Abhängigkeit der Porosität und der Tortuosität ergäbe sich der hydraulische Durchmesser der Poren zur Berechnung des Haufwerkswiderstands. Allerdings ist die Tortuosität aus den Messwerten nicht zugänglich. Auf die Verwendung einer Näherungsfunktion wird verzichtet, da diese auch wieder an experimentelle Daten angepasst werden müsste.

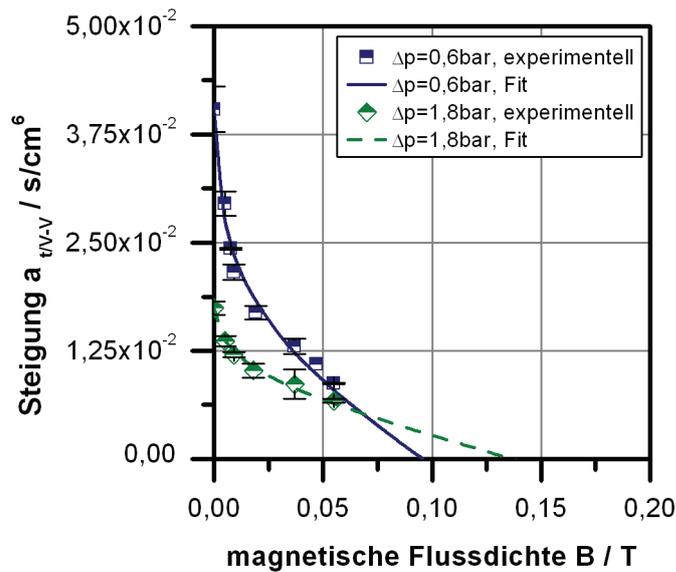


Abb.7.2: Vergleich der experimentell bestimmten und berechneten Steigungen der $t/V-V$ -Kurven zur Kuchenbildung. Produkt: PVAc C ($c_v=0,04$); $\Delta p=0,6\text{bar}$; $1,8\text{bar}$; $B=0\dots0,13\text{T}$

Die ermittelten Werte von $E_{m,dip,min}=9,1\cdot 10^{-16}\dots 4,4\cdot 10^{-18}\text{J}$ sind etwa halb so groß wie die in direktem Partikelkontakt ($E_{m,dip,min}=1,7\cdot 10^{-15}\dots 7,1\cdot 10^{-18}\text{J}$). Die Zahlenwerte entsprechen einem mittleren Oberflächenabstand von $a=0,72\dots 1,51\mu\text{m}$. Wegen der räumlichen Begrenzung in radialer Richtung müssten sich bei weiterhin zunehmendem Abstand längere Partikelketten zu einem höheren Filterkuchen aufbauen. Mit zunehmender Länge nimmt aber deren Stabilität ab, so dass sich aufgrund der hydrodynamischen Kräfte letztendlich doch eine kompaktere Struktur ausbildet. Die Abstände lassen sich nach Gl.2.58 in einen äquivalenten hydraulischen Durchmesser der Porenstruktur umrechnen. Die Zahlenwerte liegen im Bereich $d_h=3,20\dots 5,67\mu\text{m}$.

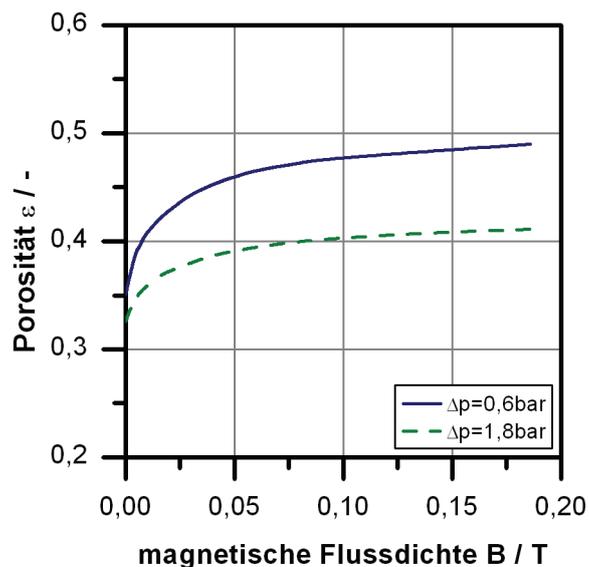


Abb.7.3: Berechnete Porositätsverläufe. Produkt: PVAc C ($c_v=0,04$); $\Delta p=0,6$; $1,8\text{bar}$; $B=0\dots0,1851\text{T}$

Mit einem äquivalenten Abstand zwischen den Säulen ohne überlagertes Magnetfeld von $a=0,82\mu\text{m}$ für $\Delta p=0,6\text{bar}$ ($a=0,72\mu\text{m}$ für $\Delta p=1,8\text{bar}$) wird eine Filterkuchenporosität von $\varepsilon=0,36$ ($\varepsilon=0,33$ für $\Delta p=1,8\text{bar}$) berechnet (Abb.7.3). Durch die Änderung des Kuchenaufbaus erhöht sie sich mit steigender magnetischer Flussdichte und nähert sich dem Grenzwert $\varepsilon=0,49$ ($\varepsilon=0,39$ für $\Delta p=1,8\text{bar}$) an. Die Werte bei höheren Flussdichten sind im vorliegenden Fall theoretischer Natur, da die kritische Feldstärke schon überschritten ist und sich kein Filterkuchen mehr aufbaut. In mittlerer Position, also in einem homogenen Magnetfeld, könnten sie aber erreicht werden. Wie schon in Kap.6.2 gefolgert, bestätigt sich hier der Einfluss der magnetischen Dipolwechselwirkungen vor allem bei geringeren Feldstärken.

Noch deutlicher zeigt sich die Änderung von Porosität und Struktur bei der Berechnung der nur durch die interpartikulären Magnetkräfte veränderten Steigung der t/V - V -Kurven (Abb.7.4). Erneut sind die berechneten Werte über die kritische Feldstärke hinaus dargestellt. Die Reduzierung des Filtrationswiderstandes bei geringer Feldstärke liegt allein in der Änderung der Struktur begründet. Bis zum Wert der Flussdichte $B=0,009\text{T}$ verringert sich bei der Druckdifferenz $\Delta p=0,6\text{bar}$ die Steigung so bereits auf 38% des ursprünglichen Wertes. Aufgrund des stärkeren Einflusses der hydrodynamischen Kräfte fällt die Verbesserung bei $\Delta p=1,8\text{bar}$ mit der Reduzierung auf 53% geringer aus. Mit weiterer Erhöhung der Feldstärke verringern sich die Widerstände auf 33% bzw. 46%. In diesem Bereich der Flussdichte haben die externen Feldkräfte aber bereits deutlich an Einfluss gewonnen bzw. dominieren den Vorgang des Kuchenaufbaus.

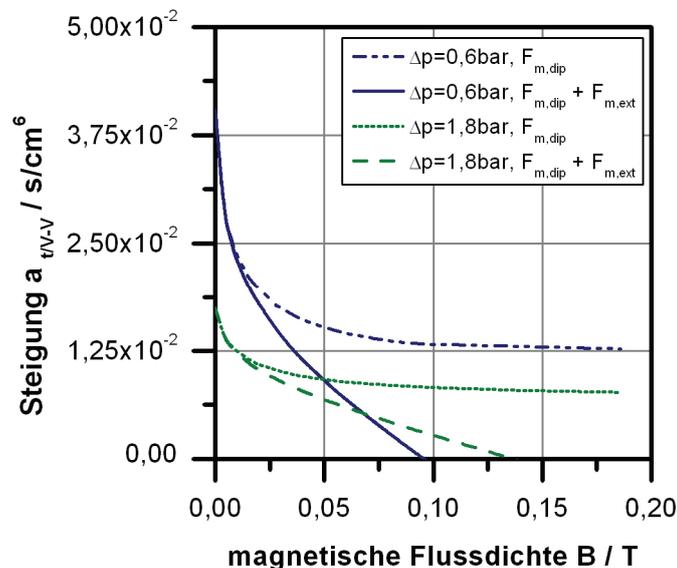


Abb.7.4: Berechneter Einfluss der interpartikulären, magnetischen Dipolkräfte und des magnetophoretischen Quotienten auf die Steigung der t/V - V -Kurven. Produkt: PVAc C ($c_p=0,04$); $\Delta p=0,6; 1,8\text{bar}$; $B=0\dots0,1851\text{T}$

7.2 DEM-Simulation

7.2.1 Simulationsparameter und resultierende Kräfte

Die der DEM-Simulation zugrunde liegenden Gleichungen enthalten eine Reihe von Parametern zur Abbildung der Stoffsysteme und Versuchsparameter (vgl. Kap.3). Die Stoffdaten und Systemparameter sind entsprechend gewählt, so dass die Simulationsergebnisse mit den Versuchen zur Kuchenbildung in Kap.6.2 verglichen werden können. Die Zahlenwerte sind Tab.7.1 zu entnehmen. Zusätzlich ist die Tabelle um die festgelegten Simulationsparameter erweitert.

Tab.7.1: Stoffdaten, System- und Simulationsparameter für die DEM-Simulation

Bezeichnung	Wert	Referenz
Partikelgröße d_p / μm	5,0	Stoffdaten PVAc C (vgl. Kap.4.1)
Feststoffdichte ρ_s / g/cm^3	1,4	Stoffdaten PVAc C (vgl. Kap.4.1)
Zetapotential ζ / mV	-5,0	Stoffdaten PVAc C (vgl. Kap.4.1)
Sättigungsmagn. M_S / $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$	22,6	Stoffdaten PVAc C (vgl. Kap.4.1)
Remanenzmagn. M_R / $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$	0	Stoffdaten PVAc C (vgl. Kap.4.1)
Haftreibungskoeffizient μ_{stat} / -	0,075	Experimente Analysenzentrifuge (vgl. Kap. 5.2)
Gleitreibungskoeffizient μ_{dyn} / -	0,025	
Hamakerkonstante H / J	10^{-20}	(Lagaly et al. 1997)
Kontaktabstand / μm	10^{-3}	(Dong et al. 2003)
Flüssigkeitsdichte ρ_l / g/cm^3	1,0	Stoffdaten Wasser
Viskosität η / Pa·s	10^{-3}	Stoffdaten Wasser
Ionenkonzentration c / mol/l	10^{-7}	Stoffdaten Wasser
Temperatur T / °C	25	Experimente Drucknutsche (vgl. Kap.6.2)
Feststoffkonzentration c_v / -	0,095	
Druckdifferenz Δp / bar	0,6	
Filtermediumswiderstand R_m / m^{-1}	10^9	
Magnetische Flussdichte B / T	0...0,2	
Gradient ∇B / T/m	0...3,82	
Partikelzahl N / -	700	Abschätzung nach Gl.3.24
Breite des Simulationsbereichs x / m	$4\cdot 10^{-5}$	
Tiefe des Simulationsbereichs y / m	$4\cdot 10^{-5}$	
Höhe des Simulationsbereichs z / m	10^{-4}	
Durchdringungstiefe δ^* / μm	$0,985\cdot d_p$	
Zeitschritt $\Delta t_{\text{Partikelkontakt}}$ / s	10^{-6}	
Zeitschritt $\Delta t_{\text{Filtration, Agglomeration}}$ / s	10^{-4}	

Auf Basis der gewählten Stoffdaten lassen sich bereits im Vorfeld der Simulation die wirkenden Kräfte abschätzen. Die folgenden Darstellungen zeigen in getrennter Betrachtung das Zusammenwirken der interpartikulären Kräfte einerseits (Abb.7.5) und der externen Kräfte andererseits (Abb.7.6).

Die Wechselwirkungskräfte in Richtung des Verbindungsvektors zwischen zwei Partikeln entsprechen der erweiterten DLVO-Theorie (vgl. Kap.2.2.3). Zur Verdeutlichung der Unterschiede in den Kraftkomponenten ist in Abb.7.5-links eine logarithmische Auftragung des Betrags der Kräfte gewählt. Der normierte Abstand $a/d_p=1$ beschreibt den Punkt der Berührung zweier Partikel. Das Unterschreiten dieses Werts entspricht der Durchdringung beider Partikel nach dem Soft Sphere Model. Der bereits erwähnte Kontaktabstand führt zur Begrenzung der van der Waals-Kraft im Partikelkontakt. Durch die Feldüberlagerung dominiert die magnetische Dipolkraft, hier als anziehende Magnetkraft in Richtung des Verbindungsvektors der Partikelmittelpunkte dargestellt. Erst im Nahbereich überwiegt die van der Waals-Kraft. Die abstoßende, elektrostatische Kraft ist mit ihrem Betrag dargestellt, um sie mit den beiden anderen Komponenten vergleichen zu können. Im wässrigen Medium ist die Abstoßung so gering, dass sie auch ohne überlagertes Magnetfeld keinen Einfluss besitzt, da sie stets von der van der Waals-Kraft übertroffen wird. Abb.7.5-rechts ist um die Federkraft in Normalenrichtung im Partikelkontakt und den Verlauf der resultierenden Wechselwirkungskraft ergänzt. Mit der vorgegebenen Durchdringungstiefe δ^* berechnet sich die Federkonstante in Abhängigkeit der van der Waals-Kraft nach Gl.3.9. Der Verlauf der resultierenden Kraft zeigt, wie zunächst die magnetischen Wechselwirkungen, bei weiterer Annäherung die van der Waals-Kraft und bei Durchdringung der Partikel die Federkraft dominiert. Im Gleichgewicht strebt die Durchdringung gegen einen Wert, bei dem sich die Kräfte gerade ausgleichen. Dieser Zustand entspricht einer Agglomeration im primären Minimum.

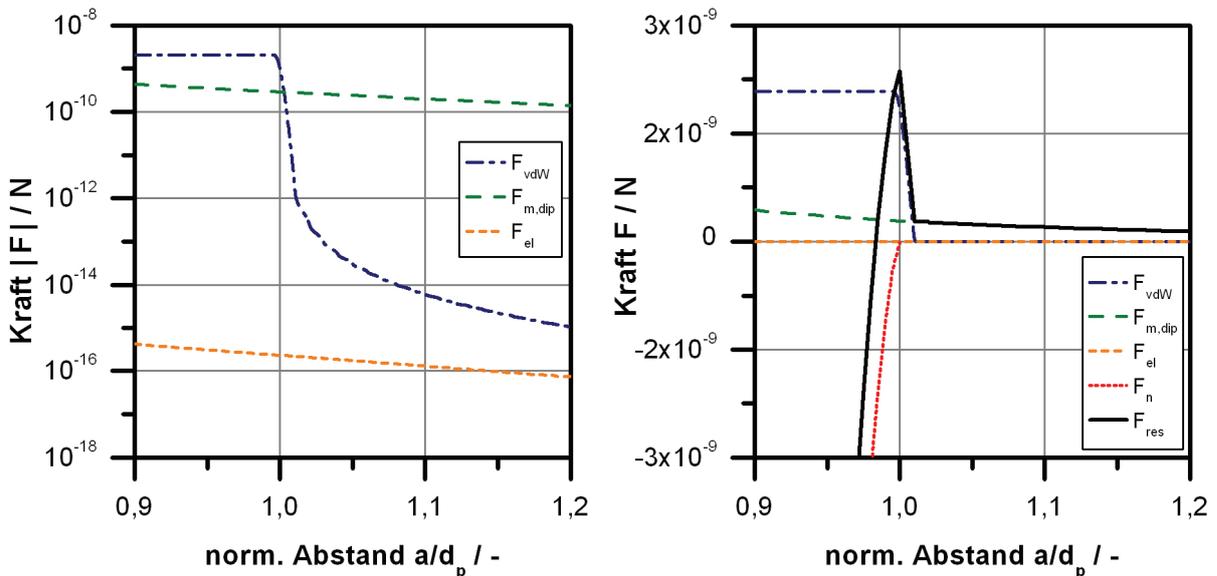


Abb.7.5: Interpartikuläre Wechselwirkungskräfte in Abhängigkeit des normierten Partikelabstands: Beträge der erweiterten DLVO-Kräfte (logarithmische Skalierung) (links); Absolutwerte der erweiterten DLVO-Kräfte und der Kontaktkraft in Normalenrichtung (lineare Skalierung) (rechts). Stoffdaten und Versuchsparameter nach Tab.7.1; $B=0,1T$

Die resultierenden, externen Kräfte in Abhängigkeit von normierter Agglomeratgröße und magnetischer Flussdichte sind in Abb.7.6 dargestellt. Die Normierung bezieht sich auf das Volumen eines Einzelpartikels. Bei einem einzelnen Partikel heben sich aufgrund der geringen Dichtedifferenz Gewichtskraft und Auftriebskraft fast auf ($F_g - F_A = -2,57 \cdot 10^{-13} \text{N}$). Großen Einfluss besitzt hingegen die Widerstandskraft, die zu Beginn bei freier Strömung durch das Filtermedium am höchsten ist ($F_{W,0} = -3,53 \cdot 10^{-11}$). Ohne überlagertes Magnetfeld nimmt die resultierende Kraft mit steigender Agglomeratgröße durch den Anstieg der Gewichtskraft in Filtrationsrichtung betragsmäßig zu. Die Betrachtung ist allerdings nur theoretischer Natur, da in der Simulation ohne Magnetfeld nicht so große Agglomerate auftreten. Mit ansteigender Feldstärke wirkt das externe Magnetfeld in der unteren Position der Bewegungsrichtung entgegen. Da auch die Magnetkraft eine Volumenkraft ist, nimmt diese mit ansteigender Agglomeratgröße zu. Bei ausreichender Feldstärke und Agglomeratgröße folgen die Partikel nicht mehr der Strömung und es kommt zur Umkehr der Bewegungsrichtung. Genau dieser Zustand wird durch die kritische Flussdichte B_c beschrieben. Da jeder Agglomeratgröße eine kritische Flussdichte B_c zugeordnet werden kann, stellt der extrapolierte Wert auf der Abszisse in Kap.7.1 ($B_c = 0,096 \text{T}$) eine mittlere kritische Flussdichte dar.

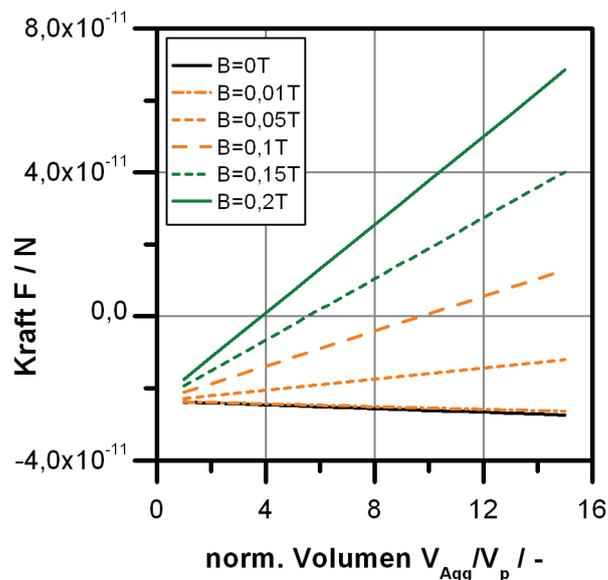


Abb.7.6: Resultierende externe Kräfte in Filtrationsrichtung in Abhängigkeit von normierter Agglomeratgröße und magnetischer Flussdichte. Stoffdaten und Versuchsparameter nach Tab.7.1.

Aus dem direkten Vergleich der Kräfteverläufe in Abb.7.5 und Abb.7.6 geht hervor, dass die interpartikulären Kräfte die externen um mehrere Größenordnungen übertreffen. Da sich ihre Wirkrichtung aus der relativen Lage der Partikel zueinander ergibt, existiert aber keine übergeordnete Wirkrichtung. Die Partikelbewegung wird also hauptsächlich durch die externen Kräfte bestimmt. Es zeigt sich außerdem, dass im Fall der Feldüberlagerung zunächst durch Partikelwechselwirkungen Agglomerate gebildet werden müssen, bevor es zu einer Verhinderung der Kuchenbildung durch starke externe Magnetkräfte kommen kann. Erst bei der Überlagerung von Flussdichten $B \approx 1 \text{T}$ werden auch Einzelpartikel vom Filtermedium ferngehalten.

7.2.2 DEM-Simulation der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration

Wie aus Tab.7.1 hervorgeht, beschränkt sich die DEM-Simulation bei einer Druckdifferenz von $\Delta p=0,6\text{bar}$ auf die magnetische Flussdichte als variablem Parameter. Für alle Simulationen wird als Ausgangswert die identische, zufällige Verteilung der 700 Partikel angenommen, um die Ergebnisse direkt miteinander vergleichen zu können. Die Stoffdaten orientieren sich an der PVAc C-Charge. Da die Simulation nur eine relativ geringe Anzahl an Partikeln und nur eine Zeitspanne von einigen Zehntelsekunden umfasst, handelt es sich beim dargestellten Prozess nicht um einen Filtrationsprozess im klassischen Sinn. Allerdings zeigt Hieke, dass die Gesetzmäßigkeiten der Kuchenfiltration auch auf die Filtration dünner Schichten übertragbar sind (Hieke et al. 2009), weshalb sich auch die Auswertung der Ergebnisse dieses reduzierten Modellsystems auf die bekannten Ansätze stützt.

Wie schon in Kap.3.3 ausgeführt, teilt sich der Simulationsbereich in die Suspension und den Filterkuchen auf. Deutlicher als in den Experimenten ist das veränderte Suspensionsverhalten sichtbar. Mit steigender Feldstärke vergrößern sich Reichweite und Stärke der interpartikulären Wechselwirkungen, wodurch größere und stabilere Agglomerate entstehen. Die Agglomeratbildung in der Suspension zeigt sich eindrucksvoll an den simulierten Momentaufnahmen in Abb.7.7. In den Ausschnitten aus den Simulationsbereichen verlaufen Gravitation und treibendes Druckgefälle für die Filtration in negativer, das ansteigende Magnetfeld in positiver z -Richtung. Nach einer simulierten Echtzeit von $t=0,1\text{s}$ ist erkennbar, dass sich nadelförmige Agglomerate bilden. Während die Partikel ohne Magnetfeld kaum miteinander in Wechselwirkung treten und als Einzelpartikel vorliegen (Abb.7.7-oben links), ist bei der geringen Flussdichte von $B=0,01\text{T}$ bereits eine beginnende Umorientierung der Partikel zu beobachten (Abb.7.7-oben rechts). Neben der anwachsenden Agglomeratgröße ist für höhere Feldstärken vor allem ein Anstieg der Geradlinigkeit der Partikelketten zu beobachten (Abb.7.7-unten links und rechts). Es bilden sich hauptsächlich Einzelketten, da senkrecht zur Agglomerationsrichtung abstoßende Feldeffekte dominieren. Bei einer Verschiebung zweier Ketten um einen halben Partikeldurchmesser lägen sich die Nord- und Südpole der Partikel gegenüber, so dass auch anziehende Kräfte wirken könnten. Scheinbar ist die resultierende Anziehung aber nicht stark genug, weitere Agglomerationsvorgänge zu initiieren, da auch die Beweglichkeit der Ketten in dieser Richtung eingeschränkt ist.

In Abb.7.8 ist der Größenbereich der entstehenden Agglomerate als Funktion der magnetischen Flussdichte dargestellt. Bis auf den Beginn der Simulation, in dem sich die Agglomeratstrukturen ausbilden, liegen die Ergebnisse weiterer Auswertungen zu anderen Zeitpunkten in den gleichen Bereichen, so dass von einer zeitlich nahezu konstanten Agglomeratverteilung ausgegangen werden kann.

Analog zu Abb.7.6 wird in Abb.7.8 die Agglomeratgröße anhand des auf das Volumen eines Partikels normierten Agglomeratvolumens wiedergegeben. Da sich für jede Feldstärke eine breite Größenverteilung der Partikelketten einstellt, beschränkt sich die Auswertung auf die Angabe eines Größenintervalls. Der zusätzlich dargestellte Mittelwert lässt die Annäherung an einen Grenzwert erkennen, in dem sich auch der Verlauf der Partikelmagnetisierung widerspiegelt, die ebenfalls einem Grenzwert – der Sättigungsmagnetisierung – entgegenläuft.

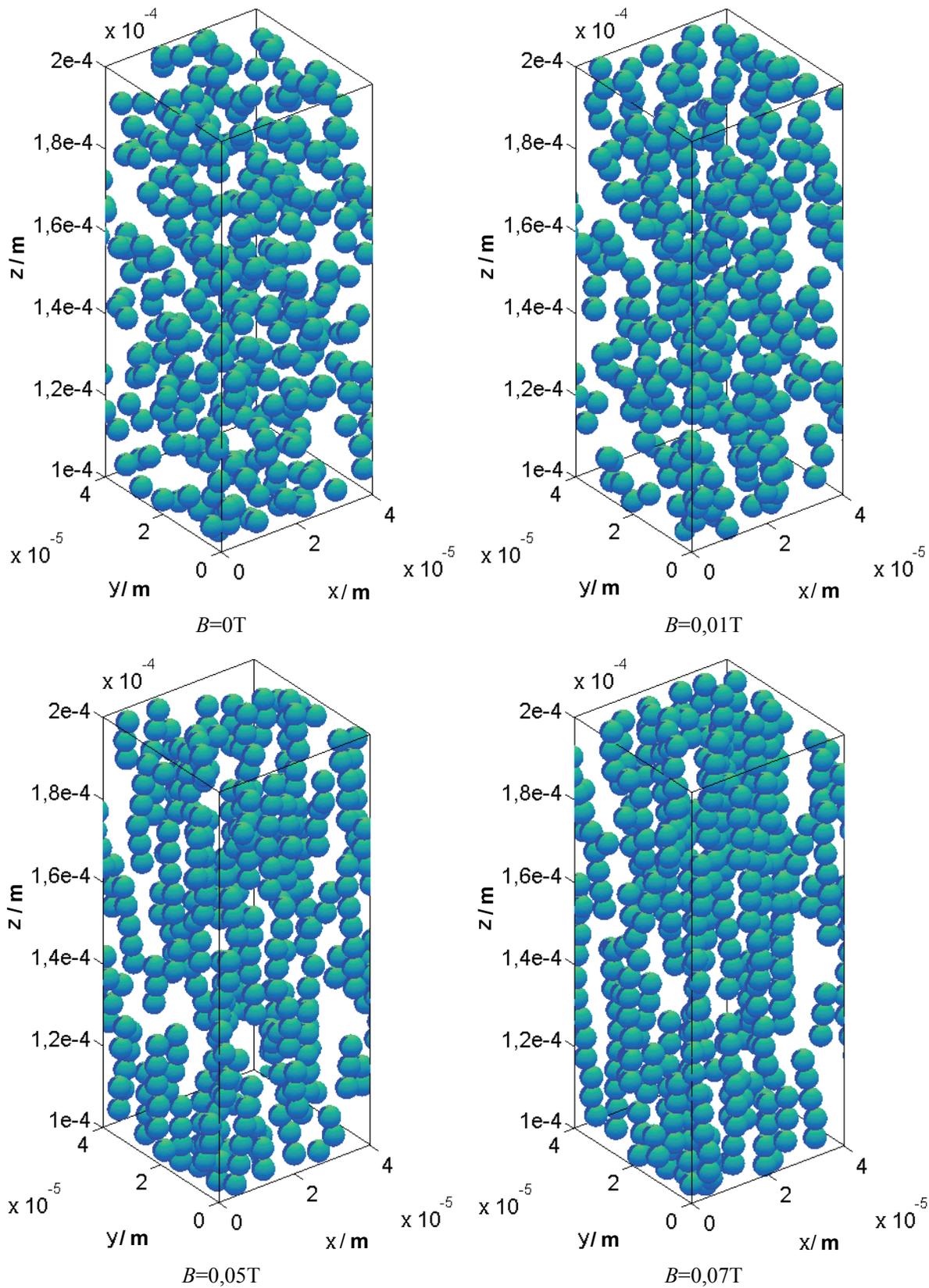


Abb.7.7: simulierte Momentaufnahme der Agglomeratbildung in der Suspension für die magnetischen Flussdichten $B=0T$; $0,01T$; $0,05T$; $0,07T$. Stoffdaten und Versuchsparameter nach Tab.7.1; $t=0,1s$

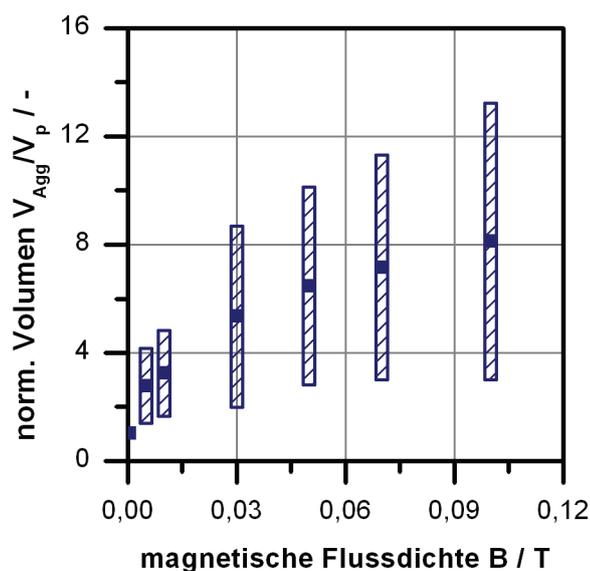


Abb.7.8: Normierte Intervalle und Mittelwerte (gefüllte Symbole) der Agglomeratgröße in Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte. Stoffdaten und Versuchsparameter nach Tab.7.1; $t=0,1s$

Mit steigender Kettenlänge ändert sich der Demagnetisierungsfaktor, da die Agglomerate immer mehr einem langen Zylinder gleichen. Dieser Aspekt wird in der Simulation nicht berücksichtigt. Nach Tab.2.2 nimmt der Demagnetisierungsfaktor in Längsrichtung geringere Werte an, so dass eine Stabilisierung der Agglomerate auch im anschließend diskutierten Filterkuchenaufbau zu erwarten ist. Der Feldeinfluss wird in dieser Hinsicht also unterschätzt.

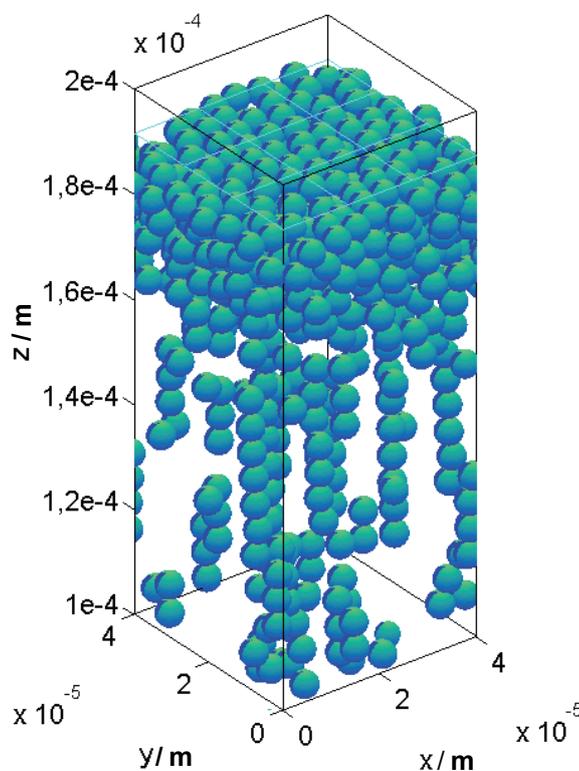


Abb.7.9: Simulierte Momentaufnahme der Filtration mit durch überlagertem Magnetfeld veränderter Kuchenbildung. Stoffdaten und Versuchsparameter nach Tab.7.1; $B=0,1T$; $t=0,1s$

Wie aus Abb.7.6 hervorgeht, nimmt mit steigender Feldstärke und Agglomeratgröße die Wirkung der externen Magnetkraft zu. Die Agglomerate folgen nicht mehr der Filtratströmung, sondern werden stattdessen durch das externe Feld in die entgegengesetzte Richtung bewegt. In Gl.7.1 wird dieser Effekt durch den magnetophoretischen Quotienten quantifiziert. Kleinere Agglomerate und Einzelpartikel bewegen sich zunächst noch mit der Strömung, bis sie sich zu großen Agglomeraten zusammenschließen oder sich mit bereits gebildeten verbinden. In der Simulation wird ab einer kritischen Feldstärke von $B_c \approx 0,1\text{T}$ der Kuchenaufbau verhindert, die Partikel sammeln sich an der Flüssigkeitsoberfläche (Abb.7.9). Die Flüssigkeitsoberfläche ist in Abb.7.9 und Abb.7.10 durch ein dünnes Gitter senkrecht zur Wirkrichtung von Filtrationsdruck und Gravitation angedeutet. Da die Simulation die Grenzfläche nur als bewegliche Wand berücksichtigt, kann das genaue Verhalten der Partikel bzw. nadelförmigen Agglomerate nicht exakt wiedergegeben werden. Unabhängig davon stimmt jedoch das Resultat der freibleibenden Filterfläche mit den experimentellen Beobachtungen überein.

In gleichem Maß wie sich die nadelförmigen Agglomerate in der Suspension bilden, finden sie sich auch im Filterkuchen wieder. Gut erkennbar ist diese Strukturierung in Abb.7.10, die die Filterkuchen am Ende der Kuchenbildung zeigt. Ohne überlagertes Magnetfeld bauen sich die Partikel oberhalb des Filtermediums ($z=0\text{m}$) zu einem regellosen Haufwerk auf (Abb.7.10-oben links). Aufgrund der hydrodynamischen Kräfte und des Gerüstdrucks innerhalb des Filterkuchens kompaktiert dieser auch bei geringen Feldstärken. Lediglich an der Oberfläche bleiben vereinzelt exponierte Partikel, bei denen die magnetischen Wechselwirkungen zur Stabilisierung ausreichen, da kein Gerüstdruck auf ihnen lastet (Abb.7.10-oben rechts). Erst mit stärker werdendem Magnetfeld bleibt die Struktur erhalten. Bei der Flussdichte $B=0,05\text{T}$ können im Filterkuchen zwei unterschiedliche Bereiche identifiziert werden. Zwar kompaktiert aufgrund des erhöhten Gerüstdrucks der untere Teil des Haufwerks, im Vergleich zur geringeren Feldstärke bleiben die nadelförmigen Strukturen aber teilweise erhalten (Abb.7.10-unten links). Im oberen Teil des Filterkuchens ist die Struktur stabil. Hier sind auch Agglomerate aus mehreren Einzelketten zu erkennen, da wegen der geringeren Abstände zwischen den Partikelketten die anziehenden Kräfte senkrecht zur Hauptachse der Agglomerate ausreichend groß werden. Trotz anderem Versuchsprodukt und anderer Feldstärke entspricht die Unterteilung des Filterkuchens qualitativ dem Kuchenaufbau, der in der Schnittbildanalyse festgestellt wurde (vgl. Kap.6.1.2).

Mit fortschreitender Filtrationszeit und ansteigender Kuchenhöhe nimmt die Strömungsgeschwindigkeit ab. Da die Geschwindigkeiten bei den geringen Kuchenhöhen nur geringfügigen Änderungen unterliegen, wird zur Analyse der Kuchenbildung unter Magnetfeldeinfluss auf andere Größen zurückgegriffen.

Den zeitlichen Anstieg der Kuchenhöhe in Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte zeigt Abb.7.11. Für die geringen Feldstärken kann im Vergleich zur klassischen Filtration kein Unterschied in der Kinetik, wohl aber in der Kuchenhöhe festgestellt werden, die mit überlagertem Magnetfeld ansteigt. Insgesamt entspricht der Verlauf dem bekannten Verhalten, dass der anfangs schnelle Anstieg aufgrund des sich erhöhenden Widerstands langsam abflacht. Für Flussdichten $B > 0,03\text{T}$ zeigen sich Abweichungen von diesem Verlauf.

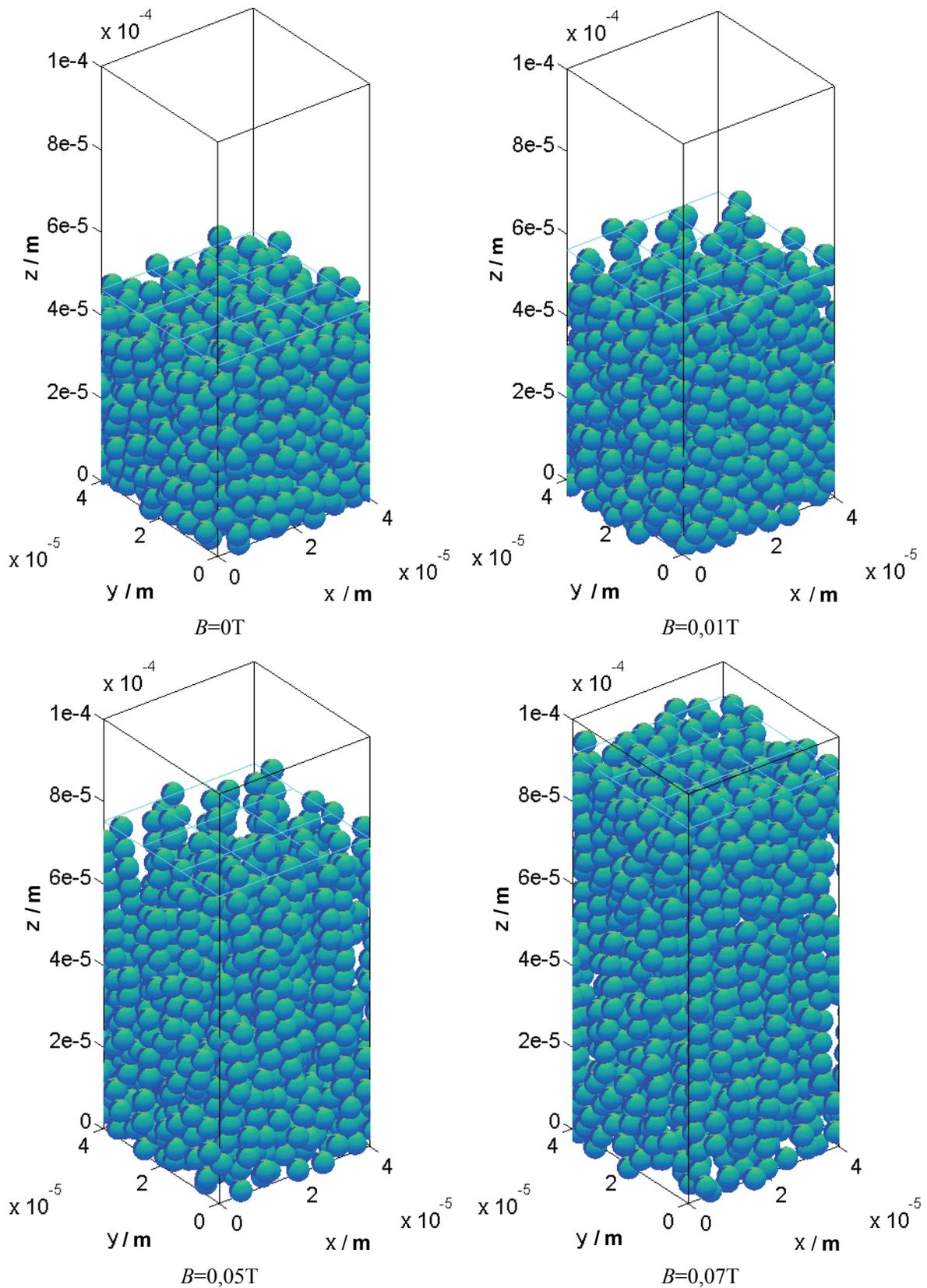


Abb.7.10: Simulierter Filterkuchen nach Abschluss der Kuchenbildung für die magnetischen Flussdichten $B=0\text{T}$; $0,01\text{T}$; $0,05\text{T}$; $0,07\text{T}$. Stoffdaten und Versuchsparameter nach Tab.7.1

Der Anstieg der Kuchenhöhe verzögert sich, was auf einen verlangsamten Partikeltransport hin zum Filtermedium hinweist, der durch das externe Magnetfeld hervorgerufen wird. Mit steigender magnetischer Flussdichte wird der Aufbau immer weiter verzögert. Aufgrund des geringen Widerstands des sich dann aufbauenden Filterkuchens erfolgt im Anschluss ein schnellerer Kuchenaufbau. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei $B=0,07\text{T}$, bevor schließlich mit $B_c=0,1\text{T}$ die kritische Flussdichte erreicht wird.

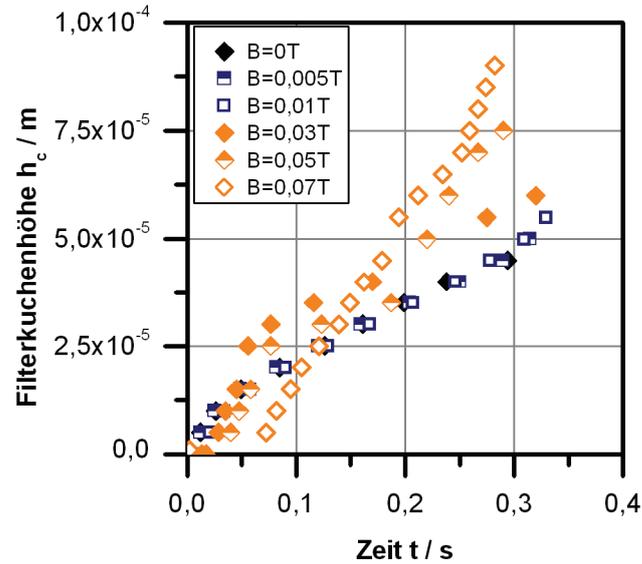


Abb.7.11: Simulierte zeitabhängige Filterkuchenhöhen. Stoffdaten und Versuchsparameter nach Tab.7.1. $B=0\dots0,07\text{T}$

Die veränderte Struktur im Filterkuchen macht sich besonders in der Porosität und der Tortuosität bemerkbar. Wie aus Abb.7.10 geschlossen, variieren die Werte über der Kuchenhöhe. Die integralen Größen sind in Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte in Abb.7.12 dargestellt. Wie es die bisherigen Simulationsergebnisse erwarten lassen, erhöht sich die Porosität mit steigender Magnetfeldstärke (Abb.7.12-links). Die Werte liegen in einem vergleichbaren Bereich zu den mit dem erweiterten Modell nach Yukawa berechneten. Für die höheren Feldstärken ermittelt die Simulation höhere Porositäten, außerdem weist der Verlauf keine waagerechte Asymptote auf. Dies ist vermutlich auf die geringen Kuchenhöhen und den dadurch fehlenden Gerüstdruck zur Konsolidierung des Haufwerrks bei den hohen Porositäten zurückzuführen.

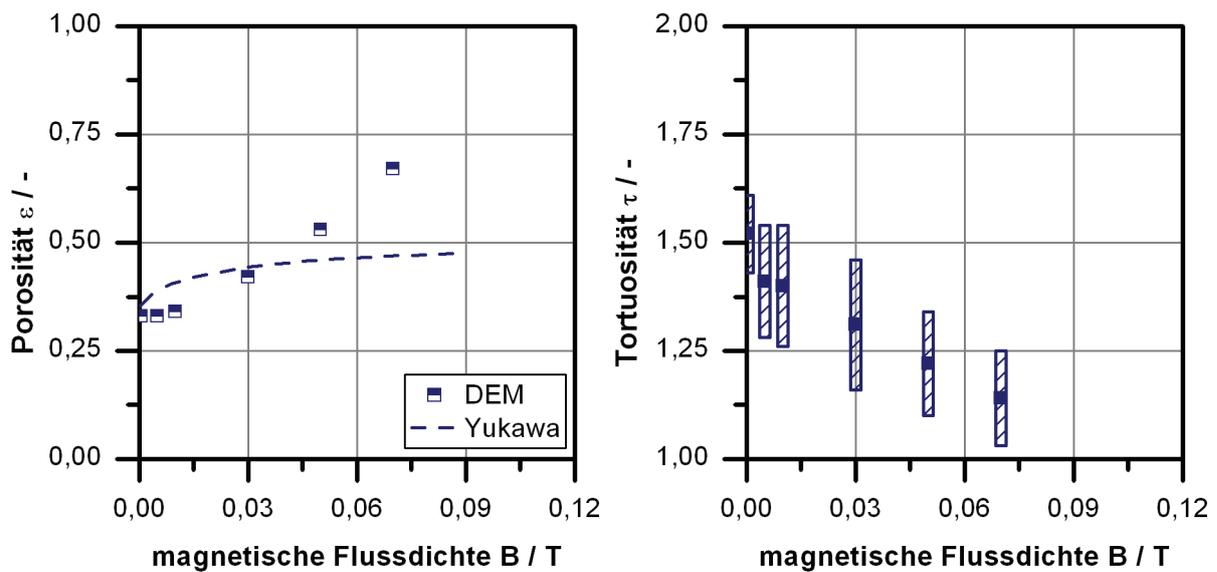


Abb.7.12: Porositätsverläufe nach der DEM-Simulation und dem erweiterten Ansatz von Yukawa (vgl. Abb.7.3) (links) in Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte; simulierte Tortuositätsintervalle mit Mittelwerten (gefüllte Symbole) (rechts) in Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte. Stoffdaten und Versuchsparameter der Simulation nach Tab.7.1. $B=0\dots0,07\text{T}$.

Für die Tortuositäten ausgehend von den einzelnen Volumenelementen an der Flüssigkeitsoberfläche lässt sich ein Wertebereich bestimmen (Abb.7.12-rechts). Die Mittelwerte sind als gefüllte Symbole dargestellt. Die großen Intervallbreiten sind auf die geringen Kuchenhöhen zurückzuführen, könnten also bei entsprechender Vergrößerung des Simulationsbereichs verringert werden. Für die klassische Filtration liegt die mittlere Tortuosität $\tau=1,52$ nahe am theoretischen Wert nach Carman $\tau = \sqrt{2}$. Wie schon aus den experimentellen Ergebnissen postuliert, nehmen die Tortuositäten mit zunehmender Ausrichtung der Partikelketten ab und nähern sich dem Wert der maximalen Strukturierung $\tau=1$.

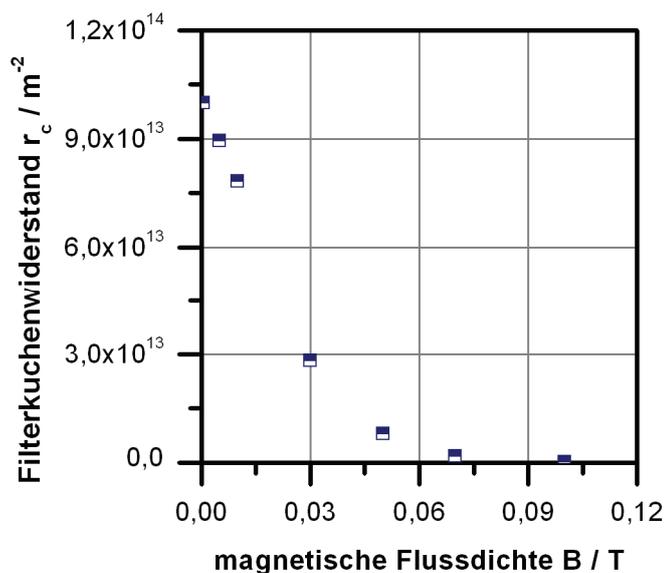


Abb.7.13: Berechneter Verlauf der Filterkuchenwiderstände in Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte. Stoffdaten und Versuchsparameter nach Tab.7.1. $B=0\dots0,1\text{T}$

Mit Hilfe der Porosität und der Tortuosität lassen sich schließlich unter Verwendung der Gl. 2.55, 2.62 und 2.63 die Filterkuchenwiderstände r_c berechnen. Die Berücksichtigung zusätzlicher Strukturparameter wie beim modifizierten Ansatz nach Yukawa (Gl.7.1) ist nicht notwendig, da in der Simulation die Tortuosität direkt zugänglich ist. Wie schon in den experimentellen Untersuchungen deutet der hohe Wert von $r_c=10^{14}\text{m}^{-2}$ auf eine schlechte Filtrierbarkeit des Systems hin. Mit steigender Flussdichte nimmt der Widerstand deutlich ab. Nach Gl.2.58 lassen sich die hydraulischen Durchmesser des Porensystems zu $d_h=1,64\dots 6,77\mu\text{m}$ bestimmen. Erneut zeigt sich eine gute Übereinstimmung zu den in Kap.7.1 mit dem erweiterten Modell nach Yukawa ermittelten hydraulischen Durchmessern ($d_{h,Yukawa}=3,2-5,67\mu\text{m}$). Zusammenfassend zeigt der Vergleich zwischen der DEM-Simulation und dem erweiterten Ansatz nach Yukawa eine weitreichende Übereinstimmung, so dass auch das eingeführte Modell der Säulenstruktur im Filterkuchen geeignet ist, den Vorgang der Strukturierung zu beschreiben.

7.2.3 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Um die Ergebnisse der DEM-Simulation und der Experimente zur Kuchenbildung mit den PVAc C-Partikeln vergleichen zu können, werden ausgehend von Gl.7.1 mit dem erweiterten Ansatz nach Yukawa Filtratkurven extrapoliert (Abb.7.14-links). Wie schon in Kap.7.2.2 erläutert, entfallen bei der Verwendung der simulierten Porositäten und Kuchenwiderstände die Strukturparameter in Gl.7.1. Allerdings findet der magnetophoretische Quotient mit der kritischen Flussdichte $B_c=0,1\text{T}$ Berücksichtigung, um den Einfluss des externen Magnetfeldes auf die Kinetik des Kuchenaufbaus wiederzugeben. Zur besseren Gegenüberstellung sind in Abb.7.14-rechts die experimentellen Verläufe aus Abb.6.4 erneut dargestellt.

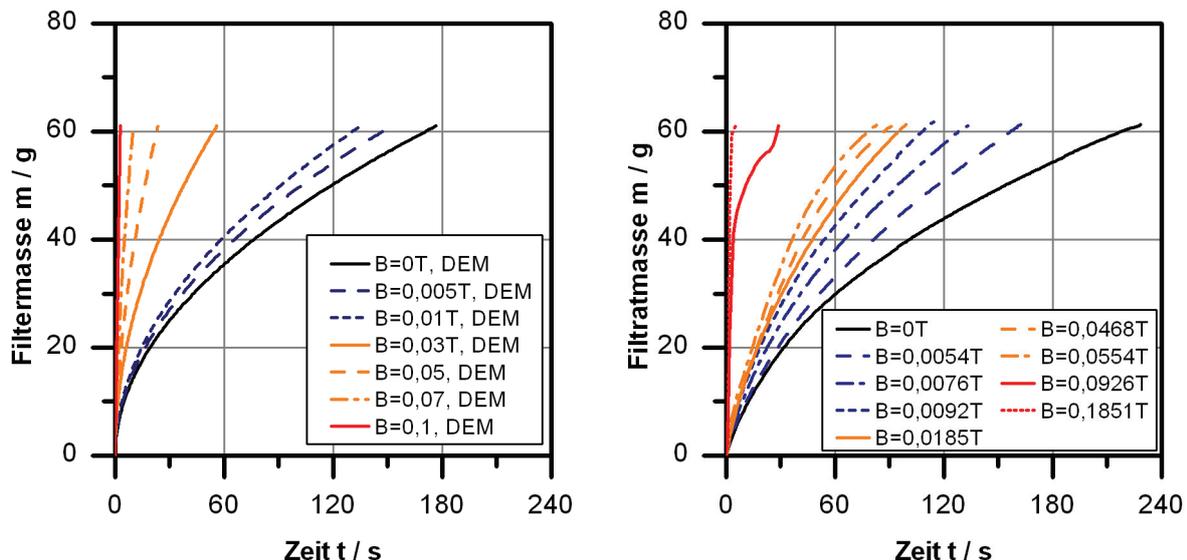


Abb.7.14: Filtratkurven der extrapolierten Kuchenbildung auf Basis der Ergebnisse der DEM-Simulation (links) und experimentelle Filtratkurven nach Abb.6.4 (rechts). Stoffdaten und Versuchsparameter nach Tab.7.1; $V_{Susp}=65\text{cm}^3$

Auch wenn sich die Parameterwahl für die Simulation an den Experimenten orientiert, bestehen einige grundlegende Unterschiede, die einen quantitativen Vergleich nur bedingt zulassen.

sen. Die Partikelzahl im Filterkuchen einer experimentellen Filtration beläuft sich auf $N \approx 10^{10}$, während die Simulation aufgrund der Rechnerkapazität und Rechenzeit auf 700 Partikel beschränkt ist. Kleine Abweichungen zwischen Experiment und Simulation können durch das Scale-Up zu großen Unterschieden im absoluten Ergebnis führen. Als Beispiel seien die Festlegung einer monodisperser Partikelgröße in der Simulation, leicht abweichende Stoffdaten und verschiedene Feststoffkonzentrationen angeführt. Außerdem liegt der Extrapolation die Annahme eines inkompressiblen Filterkuchens zu Grunde.

Der Wert der kritischen Flussdichte $B_c = 0,1\text{T}$ ist dennoch identisch zu dem experimentell bestimmten. Dies geht sowohl aus dem extrapolierten x -Achsenabschnitt in Abb.7.2 ($B_c = 0,096\text{T}$), als auch aus den Filtratkurven in Abb.7.14-rechts hervor. Der in den Experimenten erkennbare Kuchenaufbau bei $B = 0,0926\text{T}$ fände auch bei der Simulation statt, würde diese soweit fortgeführt, dass die Partikelablagerung an der Flüssigkeitsoberfläche mit dem Filtermedium in Kontakt träte.

Auch die Gegenüberstellung des Filterkuchenwiderstands der klassischen Filtration aus der DEM-Simulation ($r_c = 1,04 \cdot 10^{14} \text{m}^{-2}$) und aus den Experimenten ($r_c = 8,21 \cdot 10^{13} \text{m}^{-2}$) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Dem widersprechend zeigen die beiden Kurven der klassischen Filtration in Abb.7.14 einen geringfügig schnelleren Filtratanfall in der Simulation. Da die extrapolierte Filtratkurve der Simulationsergebnisse auf den ersten Zehntelsekunden der Filtration basiert, die bei der Auswertung der Experimente in der Korrektur der Todzeit aufgehen (vgl. Anhang B), wird an dieser Stelle auf weitere quantitative Vergleiche verzichtet.

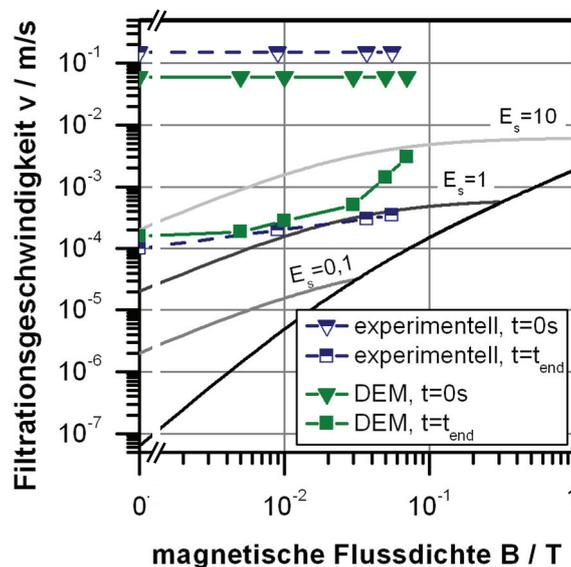


Abb.7.15: Zustandsdiagramm der Filterkuchenstruktur: Experimentelle Werte nach Abb.6.7, Simulationswerte auf Basis der extrapolierten Kuchenbildung. Stoffdaten und Versuchsparameter nach Tab.7.1. Berechnung der Strukturparameter nach Gl.2.85.

Auch bei der Darstellung der Verläufe im Zustandsdiagramm der Filterkuchenstruktur können nur gleiche Tendenzen festgestellt werden (Abb.7.15). Die experimentellen Werte entsprechen Abb.6.7. Während einer Filtration verringert sich die Filtrationsgeschwindigkeit, das System bewegt sich in einen Bereich höherer Strukturierung. Dadurch herrschen bis kurz bevor die Filtratströmung zum Erliegen kommt hohe Geschwindigkeiten, die wiederum zu einer verstärkten Kompaktierung des Haufwerks führen. Auf diese Weise stellt sich für jede

überlagerte Magnetfeldstärke ein Gleichgewichtszustand ein, der sich mit höheren magnetischen Flussdichten zu größerer Endgeschwindigkeit und höherer Strukturierung verschiebt. Im Gegensatz zu den experimentellen Werten ergeben sich gegen Ende der Filtration aufgrund des bei der Extrapolation der Simulationsergebnisse vorausgesetzten inkompressiblen Verhaltens des Filterkuchens hohe Filtrationsgeschwindigkeiten und Strukturparameter.

Zusammenfassend zeigen Abb.7.14 und Abb.7.15, dass der Magnetfeldeinfluss in den Simulationsergebnissen qualitativ zu den experimentellen Untersuchungen identisch ist. Zunächst führen die interpartikulären Wechselwirkungen zu Strukturänderungen und zu einer Beschleunigung der Filtration, ohne dass sich äußerlich die Kuchenstruktur ändert. Zu Beginn verlaufen die Filtratkurven nahezu deckungsgleich. Mit steigender Flussdichte verstärkt sich dann der Strukturierungseffekt, zusätzlich gewinnt der Einfluss des externen Magnetfelds an Bedeutung. Beim Erreichen der kritischen Flussdichte wird der Aufbau eines Filterkuchens unterbunden. Aus dieser Übereinstimmung der Simulationsergebnisse und der experimentellen Ergebnisse lässt sich die Gültigkeit der DEM-Simulation ableiten.

8 Magnetfeldüberlagerte selektive Bioseparation

Die Umsetzung der magnetfeldüberlagerten selektiven Bioseparation erfolgt in zwei Teilschritten. Zunächst wird mit der selektiven Separation ein Filtrationsverfahren zur Trennung von magnetischen und unmagnetischen, sowohl anorganischen als auch organischen Komponenten untersucht. Die anschließende Separation von Lysozym auf Basis adsorbativer Trennung demonstriert die Umsetzung der magnetfeldüberlagerten selektiven Bioseparation.

8.1 Selektive Separation

Die Untersuchung der selektiven Trennung erfolgt mit beiden Drucknutschen und dem Trommelfilter. Als Modellsysteme kommen Gemische aus Hefe/ PVAc B und SF800/ M40-LST zum Einsatz. Um überhaupt eine Trennung zu erreichen, dürfen die Stoffe keine stabilen Agglomerate durch Heterokoagulation bilden. Diese wird beispielsweise durch attraktive, elektrostatische Wechselwirkungen hervorgerufen. Wie aus Tab.4.1, Tab.4.2 und Tab.4.4 ersichtlich, weisen die verwendeten Stoffe in wässriger Suspension keine Oberflächenpotentiale auf, die zu einer Agglomeration führen.

8.1.1 Filtermedienwahl

Die Wahl eines geeigneten Filtermediums ist eine Grundvoraussetzung für die Umsetzung der selektiven Trennung in den Drucknutschen. Die unmagnetische Komponente, meist Verunreinigungen und unerwünschte Nebenprodukte, soll mit dem Filtratstrom durch das Filtermedium hindurchtreten, während sich die magnetische im Nutscheninnenraum anreichert. Dies spielt vor allem bei der Aufarbeitung von Fermentationsbrühen eine wichtige Rolle, da mit den gelösten Proteinen, den zellulären Komponenten und den magnetischen Trägerpartikeln verschiedenste Teilchenarten gehandhabt werden müssen.

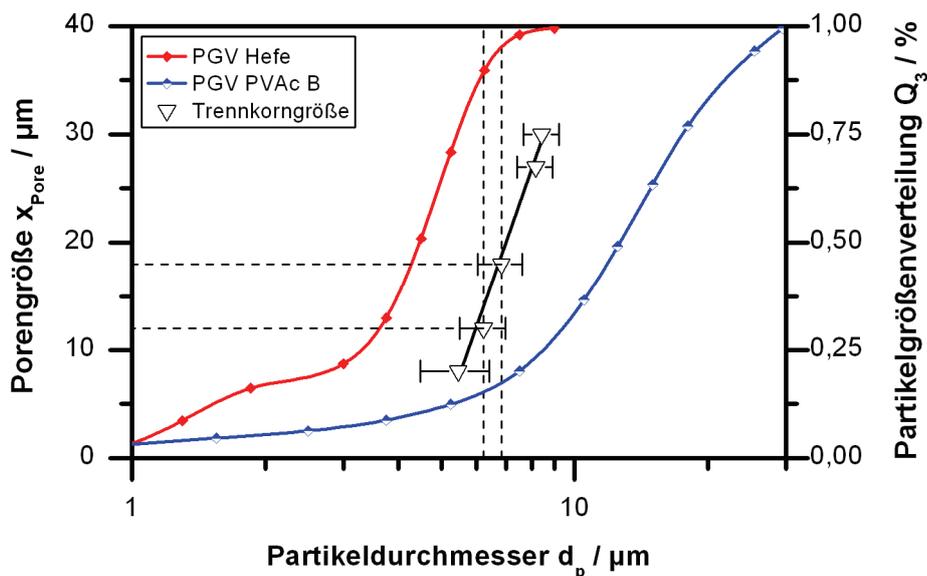


Abb.8.1: Trennkorngröße der Filtermedien in der Kunststoff-Drucknutsche und Partikelgrößenverteilungen der Produkte. Produkt: Hefe, PVAc B; $c_v=5 \cdot 10^{-4}$; $V=50\text{cm}^3$; $\Delta p=0,2\text{bar}$; $B=0\text{T}$

Zunächst werden Filtermedien verschiedener Maschen- bzw. Porenweite (TEM8, TEM12, W18, K27, W30) mit verdünnten Hefe- und PVAc B-Suspensionen auf ihre Durchlässigkeit für Feststoffe geprüft. Die Bestimmung der minimalen, noch zurückgehaltenen Partikelgröße erfolgt mittels stichprobenweiser mikroskopischer Untersuchung der Filtermedien (Abb.8.1). Dabei ist lediglich ein Bezug zur Maschen- bzw. Porenweite, nicht aber zur Art des Filtermediums herstellbar. Im betrachteten Maschenweitenintervall ist die Abhängigkeit des Trennkorns von der Porengröße x_{Pore} bei gleichem Bestimmtheitsmaß sowohl mit einer linearen als auch exponentiellen Näherung beschreibbar. Aus diesem Grund wird auf eine genauere Bestimmung und Interpretation des Zusammenhangs verzichtet. Die Messwerte können trotzdem zur Bewertung der Verwendbarkeit der Filtermedien herangezogen werden. Besonders deutlich wird dies beim direkten Vergleich des Trennkorns mit den Partikelgrößenverteilungen.

Selbst auf dem größten der verwendeten Filtermedien (W30) scheiden sich Hefezellen ab. Bei den beiden im Weiteren genauer betrachteten Medien W18 und TEM12 liegt das Trennkorn bei 95 bzw. 90% der Größenverteilung; es verbleibt also ein größerer Heferückstand in der Nutsche. Andererseits liegen in beiden Fällen bereits mehr als 15% der PVAc B-Partikel unterhalb der Trennkorngröße. Je nachdem in welchem Maße die Magnetfeldüberlagerung Partikel zurückhält, ist mit einem großen Feststoffdurchschlag der magnetischen Komponente zu rechnen. Für eine selektive Trennung scheinen die Stoffsysteme also nicht optimal.

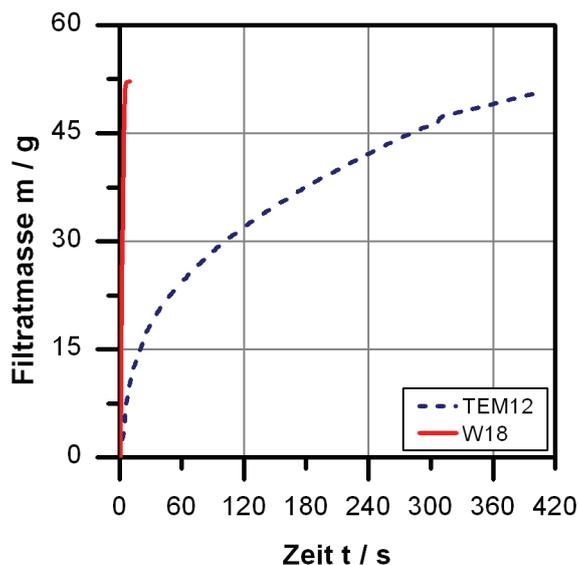


Abb.8.2: Filtratkurven für verschiedene Filtermedien in der Kunststoff-Drucknutsche. Produkt: Hefe ($c_v=5 \cdot 10^{-4}$), $V=50 \text{ cm}^3$; $\Delta p=0,2 \text{ bar}$; $B=0 \text{ T}$

Die Massensignale der Filtrationen der Hefesuspension für TEM12 und W18 sind in Abb.8.2 dargestellt. Wie bereits aus Abb.8.1 ersichtlich, ist eine Porengröße von $12 \mu\text{m}$ zu dicht, als dass die größeren Hefezellen passieren. Stattdessen setzen sie die Membran zu bzw. beginnen mit dem Aufbau eines Filterkuchens. Dahingegen zeigt sich für das Filtermedium K18 eine plötzliche Akkumulation des Filtrats auf der Waage. Obwohl nach Abb.8.1 auch in diesem alle Heferückstände in der Nutsche verbleiben, blockieren sie nicht das Filtermedium.

Diese Überlegungen werden anhand von selektiven Trennversuchen einer Hefe/PVAc B-Suspension überprüft (vgl. Kap.4.2.8). Unter Heranziehung der Ausbeute Y (Abb.8.3-links)

wird ersichtlich, dass tatsächlich nur ein geringer Anteil der Hefezellen das Verblocken des Filtermediums und die langsame Filtrationskinetik verursacht. Einen größeren Unterschied rufen die verschiedenen Filtermedien in der Reinheit P der ausgetragenen Hefe hervor (Abb.8.3-rechts). Während nach dem ersten Schritt für beide Filtermedien $P \approx 0,99$ gilt, fällt sie durch den steten Austrag von PVAc B auf 0,95 (TEM12) bzw. 0,88 (W18).

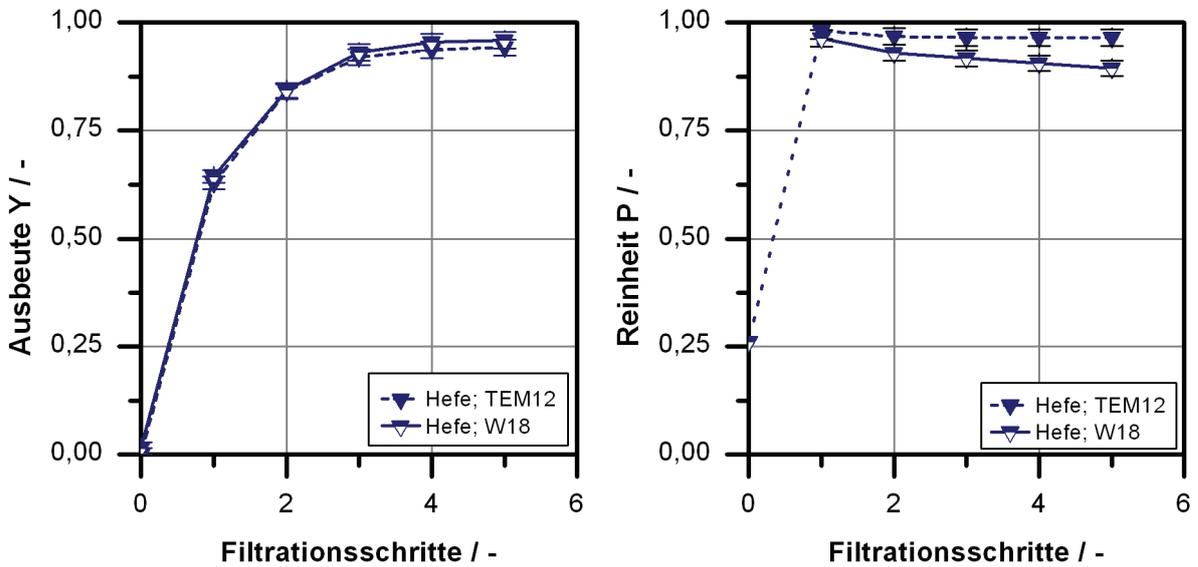


Abb.8.3: Ausbeute (links) und Reinheit (rechts) von Hefe im Filtrat für die Filtermedien TEM12 und W18 bei mehrstufiger selektiver Separation in der Kunststoff-Drucknutsche. Produkt: Hefe ($c_v=0,01$), PVAc B ($c_v=0,02$); $V_{Susp}=50\text{cm}^3$; $V_{Wash}=48\text{cm}^3$; $\Delta p=0,2\text{bar}$; $B=0,185\text{T}$

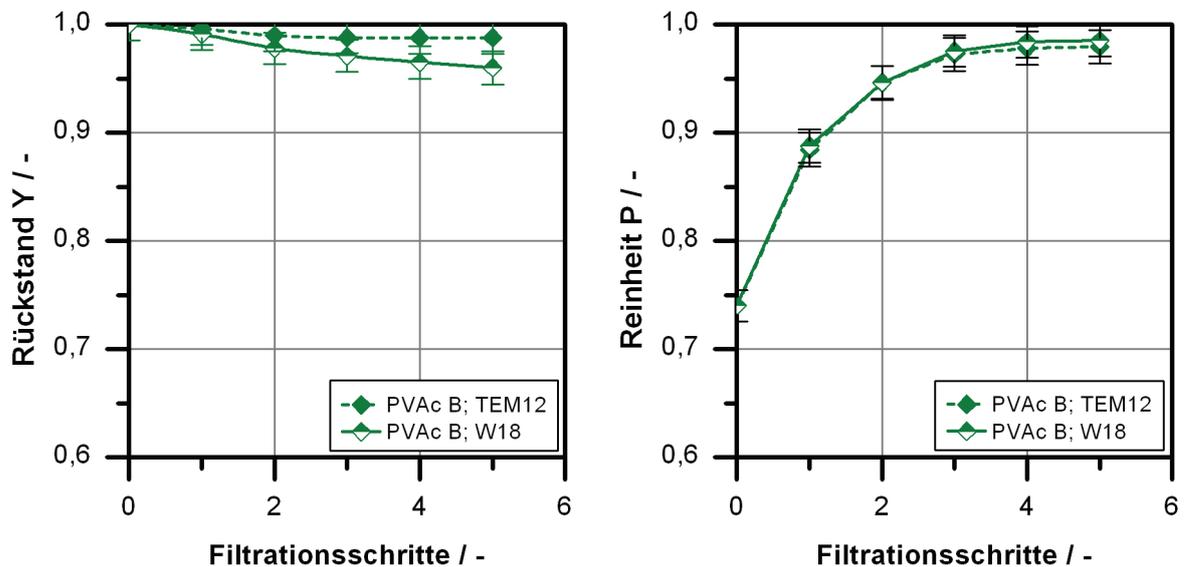


Abb.8.4: Rückstand (links) und Reinheit (rechts) von PVAc B im Filterkuchen für die Filtermedien TEM12 und W18 bei mehrstufiger selektiver Separation in der Kunststoff-Drucknutsche. Produkt: Hefe ($c_v=0,01$), PVAc B ($c_v=0,02$); $V_{Susp}=50\text{cm}^3$; $V_{Wash}=48\text{cm}^3$; $\Delta p=0,2\text{bar}$; $B=0,185\text{T}$

In gleichem Maße hängen Rückstand und Reinheit der PVAc B-Partikel in der Nutsche von dem gewählten Filtermedium ab (Abb.8.4). Auf den Feinanteil wirken nur geringe magneti-

sche Kräfte (vgl. Gl.2.27), die nicht ausreichen, ihn zurückzuhalten. Während dadurch der Rückstand, der sich ebenfalls nach Gl.2.88 berechnet, mit größerer Maschenweite durch den Verlust von magnetischen Partikeln abnimmt, ist eine geringe Verbesserung der Reinheit zu beobachten (Abb.8.4-rechts). Wie an der größeren Auflösung der Ordinate zu erkennen, liegen im Unterschied zu den Werten für Hefe im Filtrat (Abb.8.3) Rückstand und Reinheit des PVAc B wesentlich höher.

Ein ähnliches Verhalten weist die magnetfeldüberlagerte Trennung von SF800 und M40-LST auf. Die Feststoffkonzentrationen sind größer gewählt als zuvor, um die Machbarkeit der Trennung auch bei hohem Feststoffanteil zu überprüfen. In Abb.8.5 sind Reinheit und Ausbeute des Quarzes im Filtrat und Rückstand und Reinheit des Magnetits im Filter für unterschiedliche Filtermedien (SK20, SK68, K80) zusammengefasst.

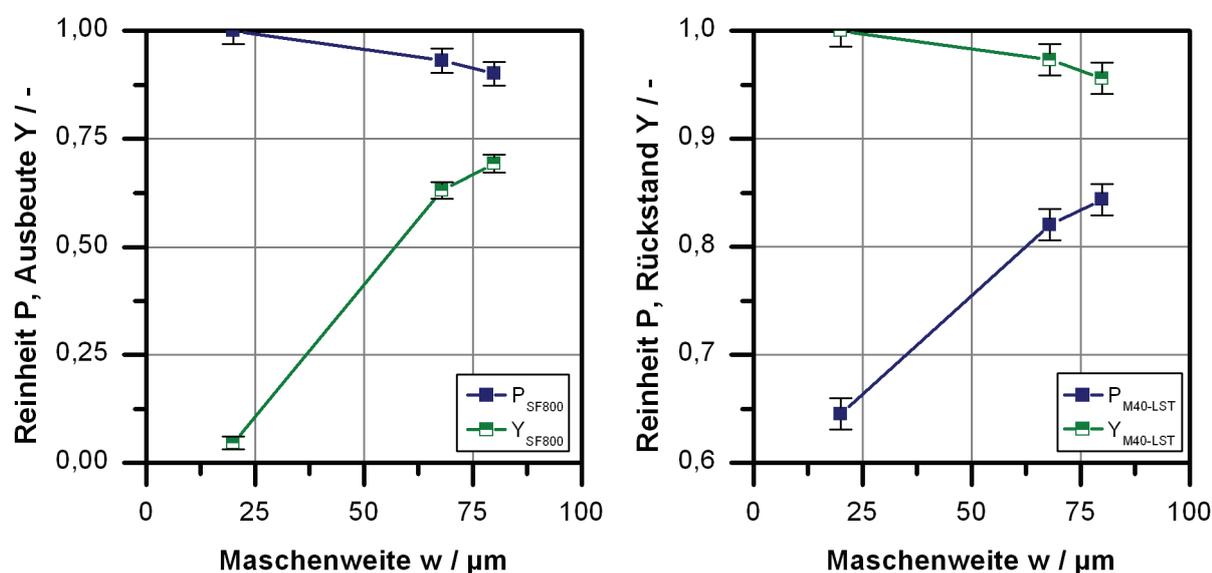


Abb.8.5: Reinheit und Ausbeute von SF800 im Filtrat (links), Reinheit und Rückstand von M40-LST im Filterkuchen (rechts) für die Filtermedien SK20, SK68 und SK80 in der Kunststoff-Drucknutsche. Produkt: SF800, M40-LST ($c_v=0,1$); $V=50\text{cm}^3$; $\Delta p=0,8\text{bar}$; $B=0,11\text{T}$

Ein Vergleich der Partikelgrößen von M40-LST und PVAc B zeigt, dass das Magnetit zwar einen größeren mittleren Durchmesser besitzt, allerdings auch einen deutlich größeren Feinanteil. Dennoch liegen die Verluste bei dem deutlich größeren Filtermedium ähnlich wie beim zuvor untersuchten Stoffsystem. Dies ist auf die höhere Magnetisierung des Magnetits und die höheren Feldkräfte zurückzuführen. Außerdem bilden sich verstärkt magnetische Agglomerate, die den Feinanteil teilweise mit einbinden.

Bei der Maschenweite $w=20\mu\text{m}$ (SK20) ist eine Trennung nicht möglich, obwohl die Quarzpartikel ausreichend klein sind, um durch das Filtermedium hindurchzutreten. Aufgrund der hohen Konzentration kommt es jedoch zu einem Filterkuchenaufbau des Quarzes. Bis auf einen geringen Anteil, der als Trübstoß in das Filtrat gelangt, verbleibt der gesamte Feststoff im Filter. Das Magnetit wird durch das überlagerte Magnetfeld vollständig an den Nutschenrand gezogen, der Rückstand beträgt dementsprechend $Y=1$. Bei der Verwendung des Filtermediums SK68 ($w=68\mu\text{m}$) gelangt ein Teil des Magnetits ebenfalls als Trübstoß ins Filtrat. Neben dem Verlust an magnetischer Komponente bedeutet dies gleichzeitig eine Verschlech-

terung der Reinheit des Quarzes im Filtrat. Aufgrund der großen Maschenweite stellt sich eine hohe Filtrationsgeschwindigkeit ein, so dass die magnetische Kraft nicht ausreicht, alle Magnetitpartikel festzuhalten. Dieser Effekt ist konzentrationsunabhängig, ließe sich aber über die angelegte Druckdifferenz oder Magnetfeldstärke beeinflussen. Bei der Maschenweite $w=80\mu\text{m}$ treten diese Effekte noch verstärkt auf.

Aus diesen Beispielen geht hervor, dass die Anforderung einer hohen Selektivität nur mit Stoffsystem zu erzielen ist, die sich signifikant in den Partikelgrößen unterscheiden. Dabei ist nicht nur der mittlere Partikeldurchmesser, sondern die gesamte Breite der Verteilung zu berücksichtigen. Daneben besitzen die Feststoffkonzentration sowie die Auswahl eines geeigneten Filtermediums Einfluss auf Trennung beider Komponenten.

8.1.2 Magnetfeldeinfluss

Zur Untersuchung des Magnetfeldeinflusses wird erneut das System SF800/ M40-LST herangezogen. In Abb.8.6 ist der Magnetfeldeinfluss an der Umkehrung der Schichtreihenfolge zu erkennen (Eichholz et al. 2008c). Um eine Kuchenbildung zu erzwingen, wird ein Presskolben auf die Suspension aufgesetzt, der bei überlagertem Magnetfeld die Ringbildung des Magnetits an der Nutscheninnenwand verhindert.



Abb.8.6: Filterkuchen aus SF800 und M40-LST in der Kunststoff-Drucknutsche für $B=0\text{T}$ (links) und $B=0,11\text{T}$ (rechts). Produkt: SF800, M40-LST ($c_s=0,1$); Filtermedium: UP1,2; $V=50\text{cm}^3$; $\Delta p=0,8\text{bar}$

Im Fall der klassischen Filtration sedimentiert M40-LST aufgrund der hohen Dichte und großen Partikel schnell aus und bildet die untere Schicht. Das feinere SF800 scheidet sich erst im Anschluss auf dem gebildeten Filterkuchen ab. Durch die Feldüberlagerung dreht sich dieser Aufbau um. Zunächst bildet das Quarz eine dünne Schicht auf der Membran; das Magnetit scheidet sich durch die erzwungene Kuchenbildung darauf ab. Bei der Filtration mit dem Filtermedium SK68 stellt sich ohne Magnetfeld die bekannte Filtrationskinetik ein (Abb.8.7). Der Filterkuchenaufbau des groben Magnetits verhindert nahezu allen Feststoffdurchschlag ins Filtrat. Für die feinen Quarzpartikel wirkt der Filterkuchen zusätzlich als Tiefenfilter. Im Gegensatz dazu läuft der Prozess mit überlagertem Magnetfeld schlagartig ab, ohne dass sich ein Filterkuchen bildet. Die erhöhte Filtratmasse ist auf den ausgewaschenen Quarz zurückzuführen. Wie bereits in Kap.8.1.1 ausgeführt, wird trotz der wirkenden Magnetkräfte auch ein gewisser Anteil der magnetischen Komponente vom schnell strömenden Filtrat mitgerissen. Die Filtrationsdauer eines Trennschritts liegt um den Faktor 100 geringer.

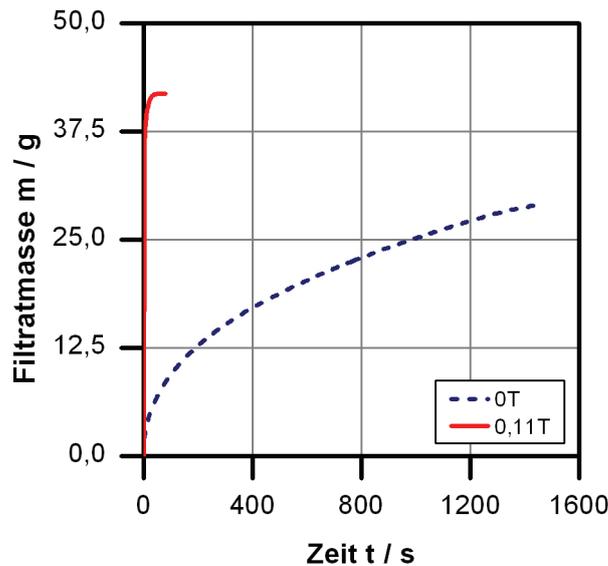


Abb.8.7: Filtratkurven für verschiedene magnetische Flussdichten in der Kunststoff-Drucknutsche. Produkt: SF800, M40-LST ($c_v=0,1$); Filtermedium: SK68; $V=50\text{cm}^3$; $\Delta p=0,8\text{bar}$

Dementsprechend stellen sich in Abb.8.8 Ausbeute und Rückstand für SF800 und M40-LST ein. Ausbeute und Reinheit des Quarzes im Filtrat werden durch das Fernhalten des Magnetits von der Filterfläche signifikant gesteigert. So erhöht sich auch die Reinheit des Magnetits in der Nutsche von $P=0,63$ auf $0,82$ (Abb.8.8-rechts). Die Überlagerung einer noch größeren Flussdichte führt nur noch zu einer geringen Verbesserung, da sich das Magnetit bereits bei $B=0,11\text{T}$ nahezu in der Sättigung befindet (Abb.8.8-links).

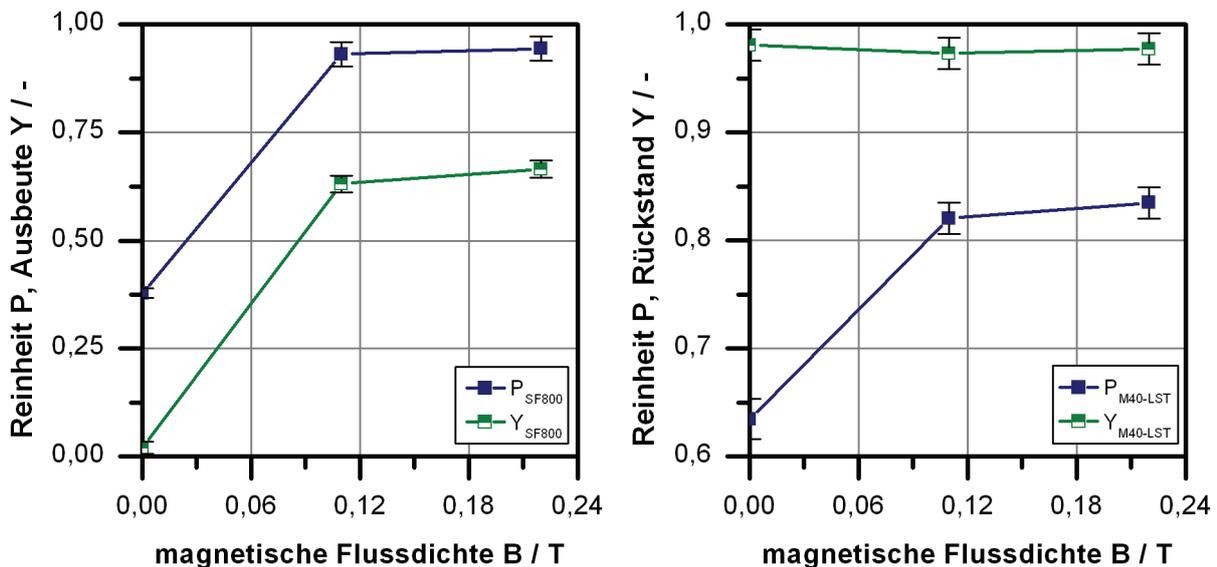


Abb.8.8: Reinheit und Ausbeute von SF800 im Filtrat (links), Reinheit und Rückstand von M40-LST im Filterkuchen (rechts) für verschiedene magnetische Flussdichten in der Kunststoff-Drucknutsche. Produkt: SF800, M40-LST ($c_v=0,1$); Filtermedium: SK68; $V=50\text{cm}^3$; $\Delta p=0,8\text{bar}$

8.1.3 Mehrstufige Separation

Die mehrstufige selektive Separation mit vollständiger Resuspendierung ist vergleichbar mit einer herkömmlichen Verdünnungswäsche, bei der allerdings eine wesentlich bessere Abtrennung der verunreinigten Waschflüssigkeit erzielt wird, da diese direkt abströmt, ohne sich wieder in einem Filterkuchen abzuschneiden. Die Ergebnisse der fünfstufigen Separation einer Hefe/PVAc B-Suspension wurden bereits in Abb.8.3 und Abb.8.4 vorgestellt.

Mit jedem Filtrationsschritt steigt die Ausbeute an Hefe im Filtrat (Abb.8.3-links), allerdings sinkt durch den ebenfalls ausgetragenen magnetischen Feinanteil die Reinheit (Abb.8.3-rechts). Für den PVAc B-Rückstand gilt das entsprechend andersherum. Die Reinheit nimmt zu (Abb.8.4-links), während die Ausbeute durch Partikeldurchschlag ins Filtrat abnimmt (Abb.8.4-rechts). Durch die mehrmalige Resuspendierung wird die Verblockung der Filterfläche immer wieder aufgehoben, so dass mehr Feststoff ausgetragen wird. Für das feinere Filtermedium TEM12 stellt sich bereits nach wenigen Schritten ein stationärer Zustand ein. Für das Filtermedium W18 ist dieser auch nach den fünf Schritten noch nicht erreicht. Es ist zu erwarten, dass die Selektivität, die in Bezug auf den ersten Schritt ($S=3,7$) schon auf 93% abgesunken ist, noch weiter abnimmt.

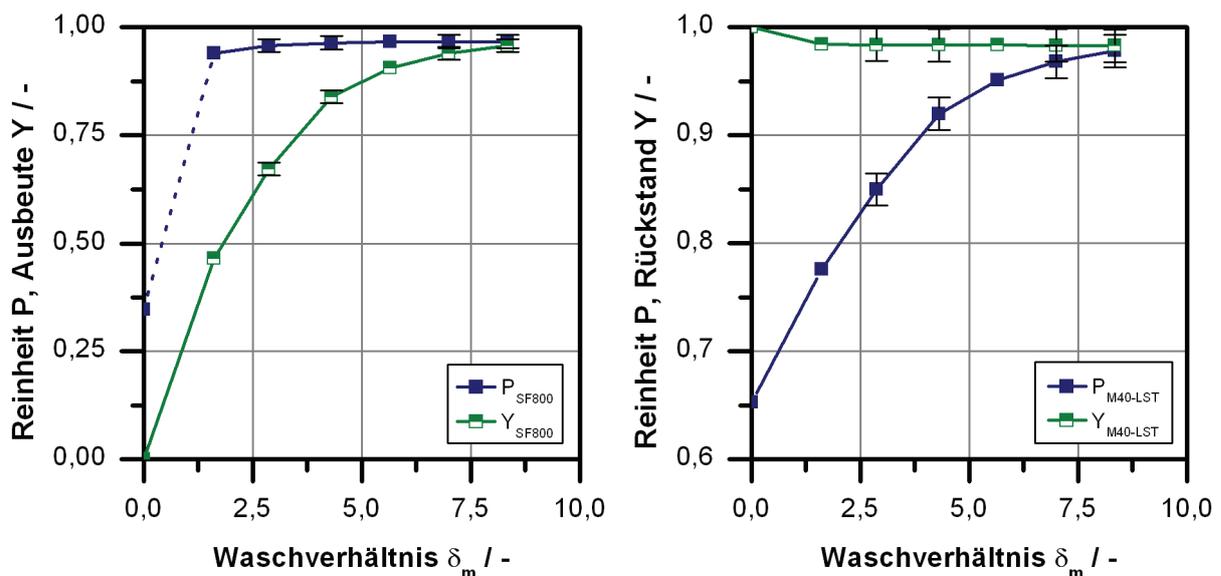


Abb.8.9: Reinheit und Ausbeute von SF800 im Filtrat (links), Reinheit und Rückstand von M40-LST im Filterkuchen (rechts) bei mehrstufiger selektiver Separation in der Edelstahl-Drucknutsche. Produkt: SF800, M40-LST ($c_v=0,1$); Filtermedium: SK68; $V_{Susp}=300\text{cm}^3$; $V_{SuspWash}=185\text{...}200\text{cm}^3$; $\Delta p=0,2\text{bar}$; $B=0,037\text{T}$

Mit SF800 und M40-LST werden die Versuche zur mehrstufigen Trennung in der Edelstahl-Drucknutsche mit integriertem Rührer zur besseren Resuspendierung in sechs Stufen durchgeführt (Abb.8.9). Mit $B=0,37\text{T}$ und $\Delta p=0,2\text{bar}$ laufen die Versuche bei geringerer magnetischer Flussdichte und geringerer Druckdifferenz ab als die Filtermedientests. Das System verhält sich dennoch analog. Es ist deutlich zu erkennen, dass das SF800 aus dem Verfahrensraum ausgewaschen wird, während das M40-LST nahezu vollständig in der Nutsche verbleibt. Lediglich der Feinanteil, auf den nur geringe Magnetkräfte wirken, wird im ersten Trennschritt ausgetragen, danach bleibt der Rückstand im Filter konstant. Dessen Reinheit steigt in

dem sechsstufigen Prozess von $P=0,653$ in der Ausgangssuspension auf $P=0,978$ (Abb.8.9-rechts). Gleichzeitig steigt die Selektivität lediglich von $S=1,19$ auf $S=1,5$. Bei einer Steigerung der Selektivität hinsichtlich des Quarzes im Filtrat von $S=2,71$ auf $2,79$ wird eine Reinheit von $P=0,967$ erzielt (Abb.8.9-links). Ist eine hohe Reinheit des Quarzes gewünscht, ist auch das Verwerfen des ersten Filtrats mit dem hohen Anteil an Magnetit denkbar. Zwar sinkt so die Ausbeute geringfügig, die Reinheit lässt sich aber noch auf $P=0,997$ steigern.

Die Bewertung der Ergebnisse zum einen anhand der Reinheit und zum anderen anhand der Selektivität zeigt, dass diese nur begrenzt sinnvoll eingesetzt werden kann. Vor allem die Reinheit in der Ausgangslösung bestimmt die Größenordnung der Werte der Selektivität, so dass sie, wie in diesem Fall die sehr guten Reinheiten nicht adäquat wieder gibt.

Aus dem Vergleich beider Stoffsysteme geht hervor, dass die erzielbaren Reinheiten wieder stark von dem gewählten Filtermedium und den Größenverteilungen der Stoffsysteme abhängt. Bei geeigneter Prozessführung ist die mehrstufige Separation aber gut geeignet, um hohe Reinheiten bei der selektiven Trennung zu erzielen.

8.1.4 Kontinuierliche Separation

Aufgrund der hohen Magnetisierung von M40-LST wirken starke Magnetkräfte, die bei den Versuchen ohne überlagerte Druckdifferenz das Ausheben des an der Trommel abgeschiedenen Feststoffs aus der Suspension erschweren. So wird dieser bis auf eine Grundschicht in der Suspension gehalten. Ein zusätzlich an der Trommel angelegtes Vakuum führt zu einer Konsolidierung und Fixierung des Haufwerks auf der Filterfläche. Bereits bei der geringen Druckdifferenz von $\Delta p=0,1\text{bar}$ kann der Filterkuchen so vollständig aus der Suspension ausgetragen werden. Feststoffdurchsätze und Restfeuchten der kontinuierlichen selektiven Separation mit überlagertem Vakuum unterscheiden sich nicht signifikant von denen der Versuche in Kap.6.4, weshalb auf weitere Ausführungen verzichtet wird.

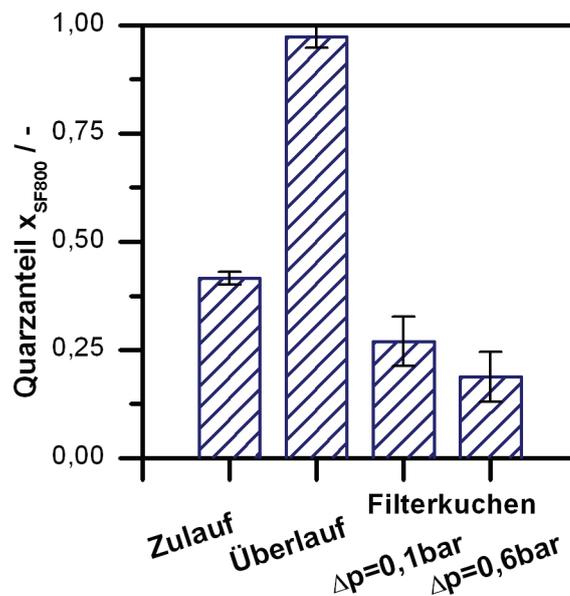


Abb.8.10: SF800-Anteile x_{SF800} in Zulauf, Überlauf und Filterkuchen. Produkt: SF800, M40-LST ($c_v=0,1$); Filtermedium: UP1,2; $V_{Susp}=5000\text{cm}^3$; $\Delta p=0,1\dots0,6\text{bar}$; $B=0,044\text{T}$

Stattdessen wird zur Bewertung der Selektivität der Trennung der Quarzanteil x_{SF800} in den verschiedenen Stoffströmen herangezogen (Abb.8.10). Dieser ist nach Gl.2.86 identisch mit der Reinheit des Quarzes. Sie nimmt Werte $P_{SF800} > 0,97$ an. Dies entspricht dem Aufreinigungsfaktor $PF_{SF800} = 2,3$. Genauso hängt die Reinheit des Magnetits im Filterkuchen nicht eindeutig von der angelegten Druckdifferenz ab. Allerdings ist diese deutlich geringer als im Überlauf ($P_{M40-LST} \approx 0,77$; $PF_{M40-LST} \approx 1,3$), da bei der schnellen Abscheidung des Magnetits größere Mengen an SF800 mitgerissen und in die Kuchenstruktur eingelagert werden. Das Resuspendieren und Rückführen des Filterkuchens könnte die Selektivität zusätzlich erhöhen.

8.2 Verfahrensnachweis der magnetfeldüberlagerten selektiven Bioseparation

Für den Verfahrensnachweis der magnetfeldüberlagerten selektiven Bioseparation wird der Separationszyklus, wie er in Kap. 2.5.2 erläutert wurde, in der Edelstahl-Drucknutsche durchgeführt. Auf diese Weise lässt sich der gesamte Prozess auf einen Verfahrensraum reduzieren.

8.2.1 Abtrennung von Lysozym

Die ersten Versuche beschränken sich auf die Abtrennung von Lysozym aus einer reinen Lysozymlösung ohne Fremdprodukte (Eichholz et al. 2008b). Die Elution läuft nach der Methode A mit jeweils vollständiger Resuspendierung ab (vgl. Abb.4.23). Wie bereits mehrmals erläutert, lässt sich durch das Überlagern des Magnetfelds der Filterkuchenaufbau verhindern. Dies ist in Abb.8.11-links an der schnellen Zunahme des Massensignals zu erkennen. Aufgrund der großen Flüssigkeitsmenge wirkt die Auslaufgeometrie unterhalb des Filtermediums limitierend. Der Filtratanfall verläuft deshalb nicht schlagartig, sondern zieht sich über einige Sekunden hin. Die aus den Steigungen der einzelnen Filtrationen mehrerer Zyklen berechneten Fehlerbalken weisen auf nur geringe Variationen in der Filtrationsgeschwindigkeit hin.

Vor Versuchsbeginn werden die PVAc E-Partikel in der Nutsche vorgelegt. Der erste Waschschritt ist für Prozesse mit mehreren Zyklen notwendig, um vor weiteren Adsorptionen Rückstände des Elutionspuffers zu entfernen. Es schließen sich die Zugabe der Lysozymlösung und die Adsorptionsphase an. Nach der Abtrennung des Überstands und eines erneuten Waschschritts folgt eine zweistufige Elution. Um bei der Analyse die Elutionswirkung beider Schritte getrennt voneinander betrachten zu können, wird die Elutionssequenz durch einen zusätzlichen Waschschritt unterbrochen.

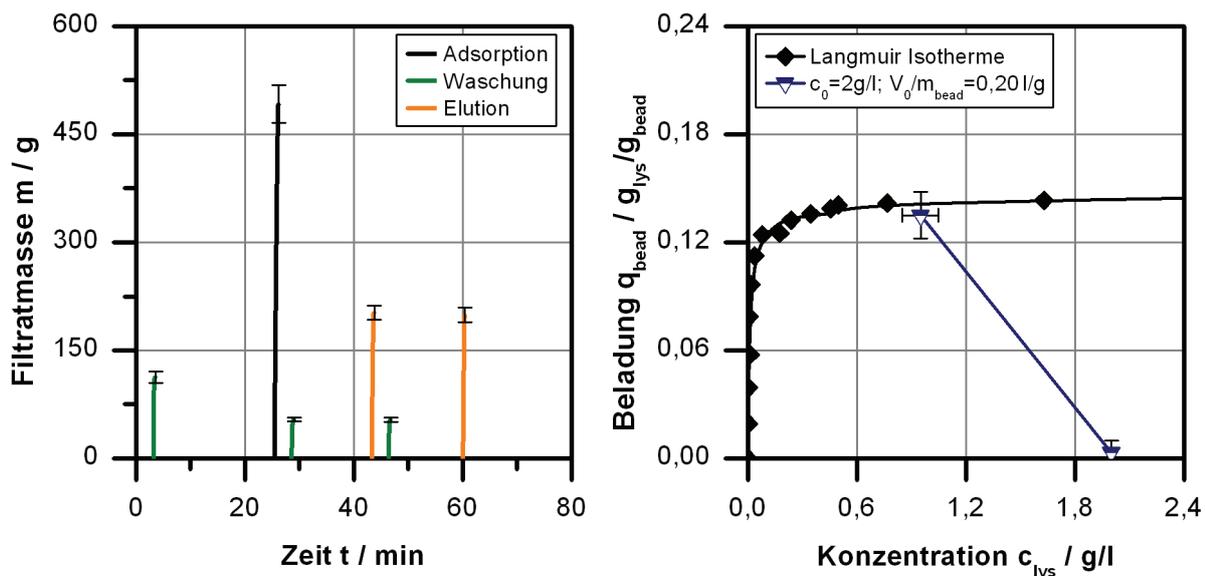


Abb.8.11: Filtratkurve eines Separationszyklus in der Edelstahl-Drucknutsche (links) und Langmuir Adsorptionsisotherme mit Arbeitsgerade zur Lysozymadsorption (rechts). Produkt: Lysozym ($c_0=2\text{g/l}$), PVAc E ($V_0/m_{\text{bead}}=0,20\text{l/g}$); Filtermedium: K15; $V_\theta=500\text{cm}^3$; $\Delta p=0,8\text{bar}$; $B=0,45\text{T}$

Zur Bewertung der Adsorption wird zunächst eine Adsorptionsisotherme im ml-Maßstab aufgenommen (Abb.8.11-rechts). Ausgehend von verschiedenen Lysozymkonzentrationen (Produkt: Lysozym ($c_0=0,03\dots 2\text{g/l}$), PVAc E ($V_0/m_{\text{bead}}=0,5\text{ l/g}$; $V_0=2\text{cm}^3$) berechnet sich die Beladung der Magnetbeads aus der Messung der verbleibenden Konzentration im Überstand nach der Adsorption. Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate werden in Gl.2.39 die maximale Beladung der Magnetbeads zu $q_{\text{max}}=0,14\text{g}_{\text{lys}}/\text{g}_{\text{bead}}$ und die Dissoziationskonstante zu $K_D=0,01\text{g/l}$ bestimmt.

Der Adsorptionsprozess in der Drucknutsche lässt sich anhand einer Arbeitsgeraden beschreiben. Diese beginnt bei der Ausgangskonzentration der Lösung und verläuft bis zur Gleichgewichtskonzentration der Adsorption. Zu Beginn liegen die Partikel unbeladen vor; in dem Maße wie sich das Lysozym an der Oberfläche anlagert, sinkt die Konzentration im Überstand. Alle Adsorptionen beginnen mit einer Lysozymkonzentration $c_0=2\text{g/l}$. In mehr als zehn durchgeführten Zyklen weisen die Ergebnisse eine gute Reproduzierbarkeit auf, d.h. dass nicht nur die Adsorption, sondern auch die Elution vollständig verlaufen. Außerdem weist dies auf eine gute Stabilität der Partikel bzw. der aufgetragenen Funktionalisierung hin, welche für eine Umsetzung realer Prozess unumgänglich ist. Zu beobachten ist allerdings, dass nach dem ersten Zyklus die Kapazität leicht nachlässt, einige Bereiche der Oberfläche also maskiert werden und in weiteren Zyklen nicht mehr zur Verfügung stehen. Eine ähnliche Situation schildert Käßler bei anderen Stoffsystemen, der ebenfalls mit fortschreitender Partikelalterung Kapazitätseinbußen beobachtet (Käßler 2009).

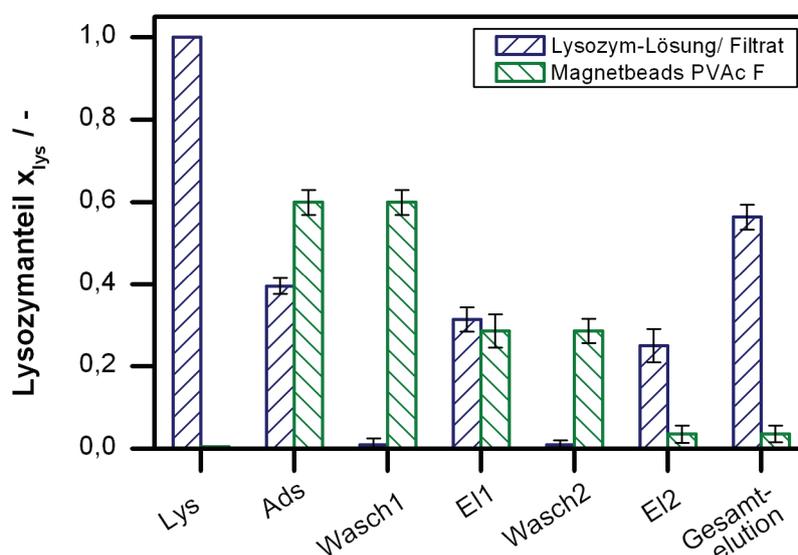


Abb.8.12: Lysozymanteile x_{lys} in Lysozymlösung, Filtrat und gebunden auf den Magnetbeads für den gesamten Separationszyklus in der Edelstahl-Drucknutsche. Produkt: Lysozym ($c_0=2\text{g/l}$), PVAc E ($V_0/m_{\text{bead}}=0,20\text{l/g}$); Filtermedium: K15; $V_0=500\text{cm}^3$; $\Delta p=0,8\text{bar}$; $B=0,45\text{T}$

Wie sich das Lysozym während des gesamten Separationszyklus in Anteile im Filtrat und gebunden auf den Magnetbeads aufteilt, ist aus Abb.8.12 ersichtlich. Während der Adsorption lagern sich etwa 60% an der Oberfläche der Trägerpartikel an, bis deren Kapazität erschöpft ist. Die Waschung zeigt, dass das Lysozym stabil an die Magnetbeads gebunden ist. In der ersten Elution mit einer Pufferlösung ohne 1-Propanol lässt sich etwa die Hälfte des gebundenen Lysozyms entfernen. Durch die langen Phasen für den Stoffübergang ist ein limitierender

Einfluss auf den Vorgang auszuschließen. Vielmehr zeigt sich, dass die Adsorptionsmechanismen nicht nur auf elektrostatischen Wechselwirkungen basieren.

Die gute Elution im zweiten Schritt, für den die Pufferlösung zusätzlich mit 1-Propanol versetzt ist (vgl. Tab.4.6), lässt außerdem auf vorherrschende hydrophobe Wechselwirkungen schließen. Da Lysozym zu 1-Propanol eine höhere Affinität besitzt als zu den hydrophoben Bereichen der Partikeloberfläche, wird insgesamt eine Elution von 95% erzielt. Damit die Kapazitätseinbußen durch die unvollständige Elution auf Dauer nicht zu groß werden, erfolgt nach mehreren Zyklen eine Regenerierung der Trägerpartikel durch eine intensive Waschung mit Elutionspuffer für mehrere Stunden auf einem Überkopfmischer.

Wie aus Abb.8.11 und Abb.8.12 ersichtlich, befindet sich im Überstand nach der Adsorption noch eine hoher Lysozymanteil. Zur möglichst vollständigen Abtrennung des Lysozyms besteht die Möglichkeit der ein- oder mehrstufigen Separation. Bei der einstufigen Separation wird das Verhältnis aus Suspensionsvolumen und magnetischen Trägerpartikeln so weit reduziert (vgl. Gl.2.38), dass ausreichend Adsorbent zur Verfügung steht, um das Lysozym nahezu vollständig zu adsorbieren. Die Arbeitsgerade verläuft in diesem Fall flach bis in den ansteigenden Bereich der Adsorptionsisotherme. Bei der mehrstufigen Prozessvariante wird aus dem Überstand in weiteren Zyklen das noch enthaltene Lysozym abgetrennt. Da sich die einzelnen Schritte von dem vorgestellten nur durch die eingesetzten Stoffmengen und Konzentrationen unterscheiden, wird dies im Folgenden nicht weiter untersucht.

8.2.2 Verdrängungswäsche zur Elution von Lysozym

Bei der Verdrängungswäsche wird ein Filterkuchen mit Waschflüssigkeit durchströmt, um die Mutterlauge aus den Poren des Haufwerks zu verdrängen. Im vorliegenden Fall besteht die Mutterlauge aus einer Lysozymlösung ($c_v=1\text{g/l}$). Die Filtratkurven (Abb.6.8) und Durchströmungsverläufe (Abb.6.9) sind bereits in Kap.6.1 abgebildet. Die normierte Konzentration von Lysozym im Filtrat folgt dem typischen Verlauf von Waschkurven (Abb.8.13).

Die Abnahme der Konzentration mit steigender Anzahl an Waschschritten bzw. steigendem Waschverhältnis zeigt, dass die Verdrängungswäsche von Proteinen aus Filterkuchen möglich ist. Damit stellt sie eine Alternative für die selektive Bioseparation dar, bei der kein Filterkuchenaufbau verhindert werden muss.

Das Überlagern eines Magnetfelds hat nicht nur, wie bereits festgestellt, Einfluss auf die Kinetik der Filtration und Durchströmung, sondern auch auf die Güte der Waschung. Um die Waschung an einem gleichmäßigen Filterkuchen durchzuführen, können aufgrund des in der Bohrung des Elektromagneten herrschenden radialen Feldgradienten nur schwache Magnetfelder überlagert werden. Die Verbesserung der Waschung ist auf eine gleichmäßigere Porenstruktur im Filterkuchen zurückzuführen (Fuchs 2005). Der Magnetfeldeinfluss macht sich vor allem bei geringen Restverunreinigungen bemerkbar. Dies lässt vermuten, dass durch die veränderte Kuchenstruktur weniger feine Hohlräume und Zwickel vorhanden sind, aus denen der Transport des Lysozyms diffusionsbestimmt ist.

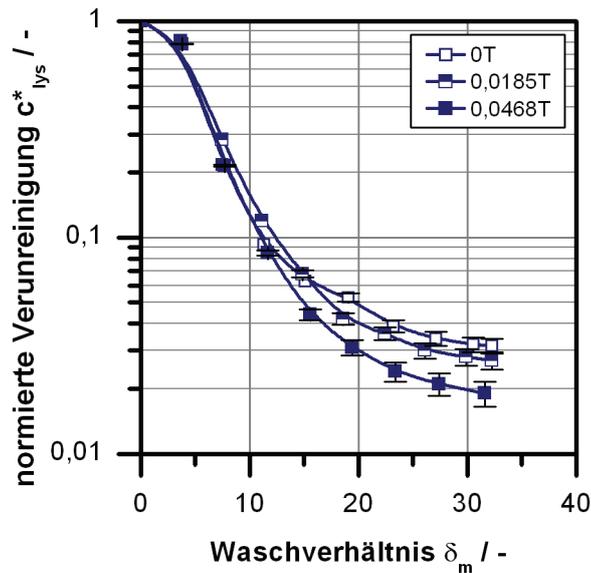


Abb.8.13: Washkurven zur Verdrängungswäsche von Lysozym für verschiedene magnetische Flussdichten in der Kunststoff-Drucknutsche. Produkt: Lysozym ($c_0=1\text{g/l}$), PVAc D ($c_v=0,04$); Filtermedium: UP1,2; $V=60\text{cm}^3$; $V_{\text{Wash}}=15\text{cm}^3$; $\Delta p=0,2\text{bar}$

8.2.3 Selektive Separation von Lysozym aus Hühnereiweiß

Die Versuche zur selektiven Separation von Lysozym aus Hühnereiweiß unterscheiden sich von den Versuchen in Kap.8.2.1 durch die Zusammensetzung der Ausgangslösung. Diese besitzt neben Lysozym eine Vielzahl weiterer Proteine (vgl. Tab.4.5), die nicht abgetrennt, sondern mit dem Überstand der Adsorption ausgetragen werden sollen. Wie zuvor lässt sich die Adsorption in der HEW-Lösung anhand von Arbeitsgeraden darstellen (Abb.8.14) (Eichholz et al. 2010).

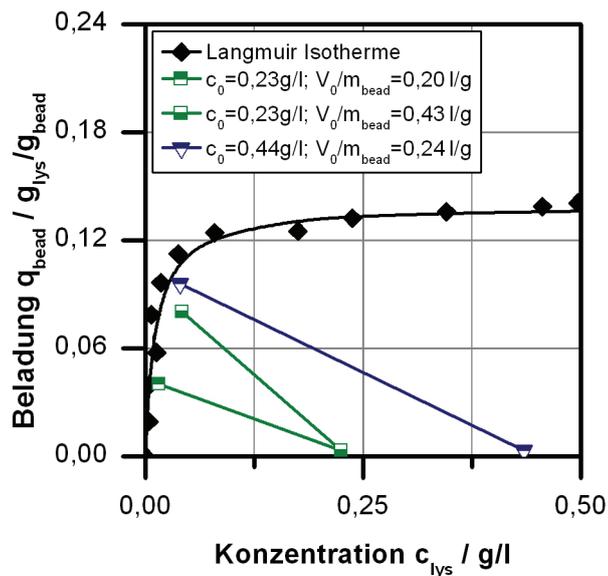


Abb.8.14: Langmuir Adsorptionsisotherme mit verschiedenen Arbeitsgeraden zur Lysozymadsorption. Produkt: Lysozym, PVAc E; Filtermedium: K15; $\Delta p=0,8\text{bar}$; $B=0,45\text{T}$

Die Adsorptionsisotherme ist identisch mit der in Abb.8.11-rechts. Da im Vergleich zu vorher mit geringeren Lysozymkonzentrationen, aber gleichzeitig größeren Partikelmengen gearbeitet wird, ist die Adsorption des Lysozyms fast vollständig möglich. In Abb.8.14 sind zwei Arbeitsgeraden mit einer Ausgangslösung in 1:10 Verdünnung mit einer Gesamtproteinkonzentration $c_{ges}=12,19\text{g/l}$ dargestellt. Die Verläufe unterscheiden sich lediglich in der Menge der verwendeten Magnetbeads und damit in der Steigung der Arbeitsgeraden. In den folgenden Betrachtungen wird deshalb lediglich der Zyklus mit $V_0/m_{bead}=0,20\text{g/l}$ betrachtet. Für die höhere Ausgangskonzentration ($c_0=44\text{g/l}$) wird das Hühnereiweiß nur im Verhältnis 1:5 verdünnt ($c_{ges}=22,0\%$). Bei diesem Versuch ist sowohl die Einsatzmenge an HEW-Lösung als auch an PVAc E-Partikeln höher. Deren Verhältnis ist aber ähnlich dem anderen dargestellten Zyklus, so dass die Steigungen der Arbeitsgeraden nahezu parallel verlaufen. Die Filtratkurve für beide Zyklen sind in Abb.8.15 dargestellt.

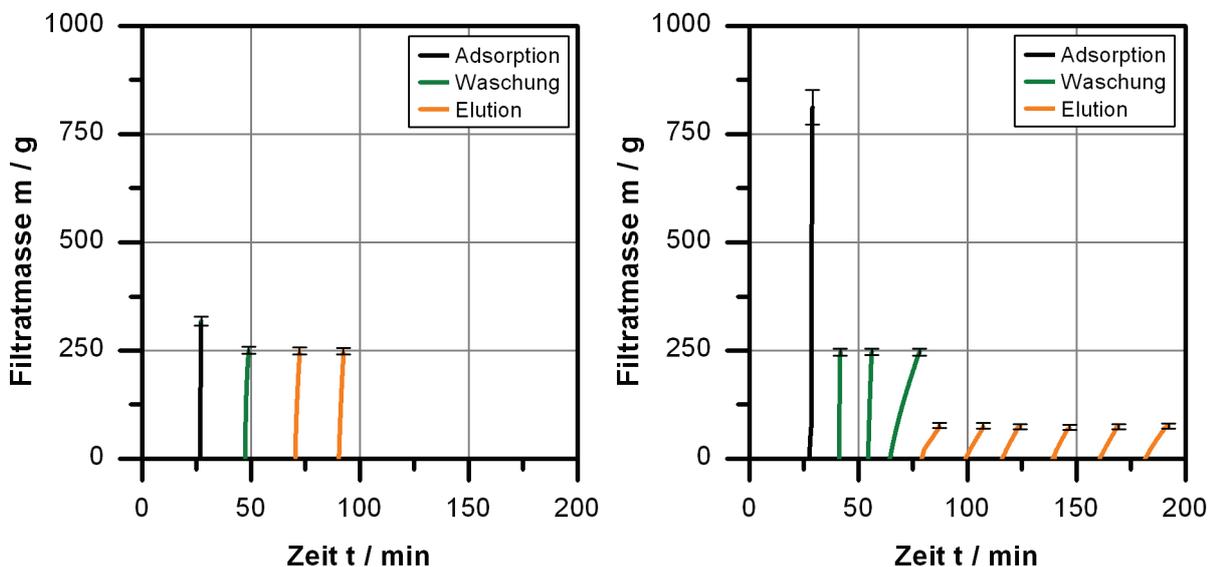


Abb.8.15: Filtratkurven der Separationszyklen mit unterschiedlichen Elutionssequenzen in der Edelstahl-Drucknutsche: Produkt: Lysozym ($c_0=0,23\text{g/l}$), PVAc E ($V_0/m_{bead}=0,20\text{ l/g}$); $V_0=320\text{cm}^3$; Verdünnungswäsche/ Elution A (links), Produkt: Lysozym ($c_0=0,44\text{g/l}$), PVAc E ($V_0/m_{bead}=0,24\text{ l/g}$); $V_0=820\text{cm}^3$; Verdrängungswäsche/ Elution B (rechts). Filtermedium: K15; $\Delta p=0,8\text{bar}$; $B=0,45\text{T}$

Erneut ist die Verhinderung des Kuchenaufbaus durch die Feldüberlagerung an den steilen Verläufen der Filtratanfälle zu beobachten. In diesem Fall werden die Verunreinigungen und Nebenprodukte zusammen mit dem Überstand nahezu ohne Widerstand ausgetragen. Die schmalen Fehlerbalken, wiederum aus mehreren Zyklen ermittelt, zeigen indirekt die erfolgreiche Redispergierung nach einem Zyklus auch der gebildeten Filterkuchen.

Nach der Adsorption sollen die Verunreinigungen möglichst vollständig aus der Nutsche entfernt werden, um Querkontamination zu verhindern. Dafür wird die Waschpuffermenge im Vergleich zur Filtration der reinen Lysozymlösung deutlich erhöht, bzw. bei dem Versuch mit erhöhter Stoffmenge die Waschung mehrmals wiederholt.

Bei der anschließenden Elution liegt nur noch gebundenes Lysozym vor, ein Filterkuchenaufbau muss also nicht zwangsläufig unterbunden werden. Aus der Theorie der klassischen Fest-Flüssig-Trennung ist bekannt, dass eine Verdrängungswäsche effizienter als eine Verdün-

nungswäsche ist. Zur Gewinnung des adsorbierten Lysozyms werden beide Methoden angewendet. Die Verdünnungswäsche (Elution A) wird für den Versuch mit geringer Stoffmenge, die Verdrängungswäsche (Elution B) im Fall der größeren Stoffmenge analog zu Kap.8.2.2 angewendet. Die Elutionssequenz für die Verdrängungswäsche beginnt eigentlich schon mit der Filtration des letzten Waschschriffs. Sie wird zum Aufbau eines Filterkuchens genutzt, der anschließend mit kleinen Mengen an Elutionspuffer durchströmt wird.

Ein Vergleich beider Elutionsmethoden zeigt, dass, obwohl in beiden Fällen etwa die gleiche Menge an Pufferlösung verwendet wird, die Verdünnungsmethode deutlich weniger Prozesszeit benötigt. Dies ist auf die im Vergleich zur magnetfeldüberlagerten Filtration ohne Kuchenaufbau langsam ablaufende Durchströmung des Filterkuchens zurückzuführen. Zusätzlich ist die Verdrängungswäsche in mehr Abschnitte unterteilt, wodurch auch die Gesamtzeit für den Stoffübergang deutlich ansteigt. Zur Beschleunigung der Durchströmung könnte auch bei der Verdrängungswäsche ein schwaches Magnetfeld überlagert werden (vgl. Kap.6.2.2).

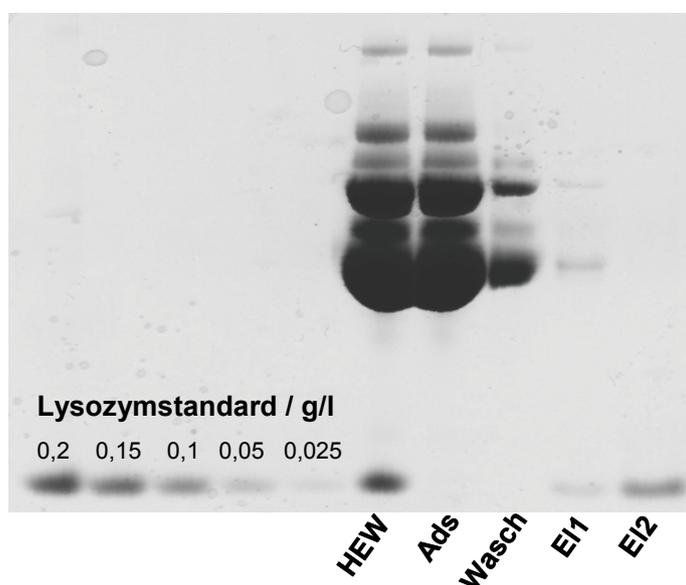


Abb.8.16: Ergebnis der SDS-PAGE für den Separationszyklus mit Elution A in der Edelstahl-Drucknutsche. Produkt: Lysozym ($c_0=0,23\text{g/l}$), PVAc E ($V_0/m_{\text{bead}}=0,20\text{ l/g}$); $V_0=320\text{cm}^3$; Filtermedium: K15; $\Delta p=0,8\text{bar}$; $B=0,45\text{T}$

Die Ergebnisse der SDS-PAGE der Separationszyklen mit den unterschiedlichen Elutionssequenzen sind in Abb.8.16 und Abb.8.17 dargestellt. Aus diesen Daten sind auch die Arbeitsgeraden in Abb.8.14 bestimmt. Da Lysozym die geringste Molmasse aller Proteine im HEW besitzt (vgl. Tab.4.5), wandert die Lysozym-Bande bei der Gelelektrophorese am weitesten. Die Standardproben müssen für jedes Gel von neuem aufgenommen werden.

Abb.8.16 zeigt eine nahezu vollständige Adsorption des Lysozyms bis zur Nachweisgrenze in der Lösung. Die Analyse des Waschschriffs zeigt, dass noch ein großer Anteil an Nebenprodukten vorhanden ist. Aus diesem Grund werden bei dem Versuch mit erhöhter Stoffmenge zusätzliche Waschschriffe durchgeführt. Auch die erste Elution zeigt Spuren der Nebenkomponenten, die entweder auf eine unzureichende Waschung oder Konkurrenzadsorptionsreaktion hinweisen. Im zweiten Elutionsschritt liegt nahezu reines Lysozym vor.

Die SDS-PAGE in Abb.8.17 bildet den Zyklus mit der höher konzentrierten HEW-Lösung dar. Entsprechend der Arbeitsgeraden (Abb.8.14) verbleibt eine deutliche Menge an Lysozym im Überstand, die nicht adsorbiert. Die Verunreinigungen lassen sich durch die intensivere Waschung auf ein Minimum reduzieren. Daraus lässt sich bei der Betrachtung des ersten Elutionsschritts – auch in Abb.8.16 – schließen, dass die Nebenkomponten aus einer konkurrierenden Adsorption stammen. Dies ist vor allem auf die unspezifischen Bindemechanismen an der Anionenaustauscheroberfläche der Magnetbeads zurückzuführen, da sie unspezifisch alle Proteine mit einer hohen Affinität zu negativer Ladung oder Teilladung binden.

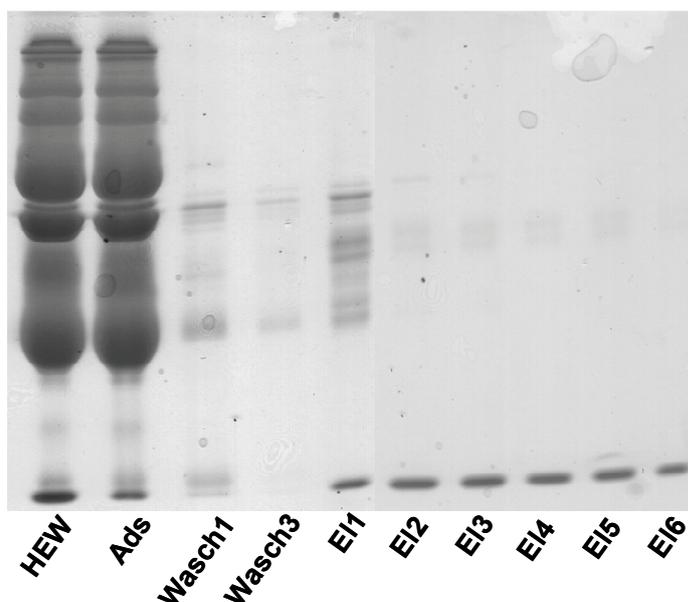


Abb.8.17: Ergebnis der SDS-PAGE für den Separationszyklus mit Elution B in der Edelstahl-Drucknutsche. Produkt: Lysozym ($c_0=0,44\text{g/l}$), PVAc E ($V_0/m_{\text{bead}}=0,24\text{ l/g}$; $V_0=820\text{cm}^3$; Filtermedium: K15; $\Delta p=0,8\text{bar}$; $B=0,45\text{T}$)

Im Fall der Verdrängungswäsche wird ein höherer Lysozymanteil eluiert (Abb.8.18-links). Dies ist auf die häufigere Erneuerung des Puffers und eine längere, gesamte Stoffübergangsphase zurückzuführen. In diesen Phasen können zusätzlich Diffusionsvorgänge zu einem Austragen des Lysozyms auch aus nur schwer durch die Durchströmung zugänglichen Bereichen erzielt werden. Während die eluierten Anteile bei beiden Versuchen im Bereich von $x_{\text{lys}}=66\dots83\%$ liegen, werden lediglich Gesamtausbeuten von $Y=62\dots77\%$ erzielt. Ein Teil des Lysozyms geht durch den Überstand nach der Adsorption verloren. Durch den Einsatz einer größeren Menge an Magnetbeads, die in diesem Fall allerdings nicht zur Verfügung stehen, wäre dies zu verhindern.

Zwischen beiden Methoden variiert nicht nur der Anteil an eluiertem Lysozym, sondern auch die erzielte Reinheit (Abb.8.18-rechts). In beiden Fällen besitzt der erste Schritt wegen der konkurrierenden Adsorptionen die geringste Reinheit. Alle weiteren Schritte besitzen für unspezifisch bindende Anionenaustauscher ausreichend hohe Reinheiten. Die Gesamtreinheit wird vor allem durch den ersten Schritt beeinträchtigt. Dadurch wird im Falle der Verdünnungswäsche nach der zweiten Elution lediglich eine Reinheit von $P=0,56$ erzielt. Insgesamt bedeutet dies eine Aufreinigung um den Faktor $PF=24$. Für die sechsstufige Verdrängungswäsche liegt die Reinheit bei $P=0,83$, mit dem resultierendem Aufreinigungsfaktor $PF=36$.

Weitere Verbesserungen lassen sich durch die Variation der Elutionssequenz erzielen. Wird beispielsweise im Fall der Verdrängungswäsche die erste Elution, die nur wenig Lysozym besitzt, verworfen, so kann mit nur einer geringen Verschlechterung der Ausbeute der Aufreinigungsfaktor auf $PF=40$ gesteigert werden. Im Vergleich zu den Versuchen zur selektiven Separation in Kap.8.1 werden hier höhere Aufreinigungen erzielt, da die Reinheit in der Ausgangslösung sehr gering ist.

In beiden Fällen wird eine große Menge an Elutionspuffer verwendet, wodurch nur eine geringe Aufkonzentrierung erzielt wird. Im Fall der Verdünnungswäsche beträgt $CF=1,4$, für die Verdrängungswäsche $CF=1,9$. Für eine gezielte Aufkonzentrierung in der Produktaufarbeitung ist dieser Wert zu gering. Bei der Verwendung größerer Mengen an Magnetbeads bzw. höherer Filterkuchen ließe sich der Aufkonzentrierungsfaktor erhöhen, da sich die Durchströmung vergleichmäßigte. Bypassströme und ungleichmäßige Durchströmungsprofile verlore an Einfluss.

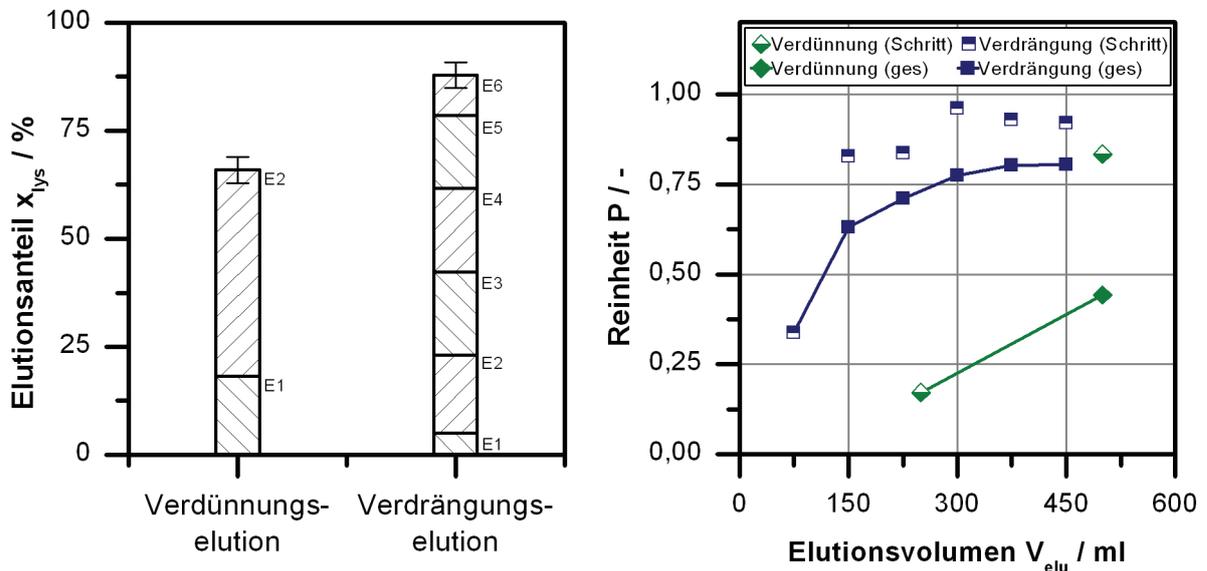


Abb.8.18: Anteil an eluiertem Lysozym x_{lys} (links) und Reinheit P des eluierten Lysozyms (rechts) für unterschiedliche Elutionsmethoden in der Edelstahl-Drucknutsche. Produkt: Lysozym, PVAc E; Filtermedium: K15; $\Delta p=0,8\text{bar}$

Die Versuche zeigen, dass die selektive Bioseparation auf Basis der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration realisiert werden kann. Für die Elution ist eine Verdrängungswäsche zu bevorzugen. Sie besitzt außerdem den Vorteil, dass im Falle der Übertragung des Prozesses auf einen kontinuierlichen Trommel- oder Bandfilter ein auf einem Filtermedium gebildeter Filterkuchen einfacher verarbeitet werden kann.

9 Schlussfolgerung und weiterführende Überlegungen

Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen die in Kap.1.2 der Einleitung postulierten Thesen, die die Schwerpunkte der Untersuchungen bilden. Zusätzlich folgen aus den Ergebnissen Ansatzpunkte für weiterführende Überlegungen.

- i) *Es lässt sich zwischen dem Einfluss der externen und interpartikulären Magnetkräfte auf Kuchenbildung und Durchströmung differenzieren.*

Die vorgestellten Ergebnisse ermöglichen ein tieferes Verständnis der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration. Sowohl die experimentellen Untersuchungen als auch die DEM-Simulation geben über die durch die Feldüberlagerung hervorgerufenen Mechanismen Aufschluss. Dabei kann eindeutig zwischen den externen Magnetkräften und den magnetischen Partikelwechselwirkungen unterschieden werden. Während die externen Kräfte die Geschwindigkeit des Kuchenaufbaus beeinflussen oder verhindern, initiieren die interpartikulären Dipolkräfte die Bildung nadelförmiger Agglomerate und deren Ausrichtung im Filterkuchen. Diese besitzen vor allem bei geringen Feldstärken großen Einfluss. Das Erreichen einer maximalen Strukturierung begrenzt die auf diese Weise erzielbare Verbesserung. Ab diesem Zeitpunkt spielen die externen Magnetkräfte eine dominierende Rolle und beeinflussen den Kuchenaufbau in zunehmendem Maße. In diesem Sinne erweitert das einfache Modell, das mit steigender Feldstärke im Filterkuchen eine geordnete Säulenstruktur annimmt, den modifizierten Ansatz von Yukawa (Fuchs 2005) auf die interpartikulären Feldeffekte.

Im Gegensatz zu den Filtrationsversuchen, die die Veränderung der Kuchenstruktur indirekt über die Beschleunigung der Filtration bzw. Durchströmung nachweisen, erlauben die mikroskopischen Aufnahmen der Schnittbilder und die DEM-Simulation direkt Einblick in den strukturierten Aufbau des Filterkuchens mit überlagertem Magnetfeld. Die Schnittbilder bestätigen, dass die Struktur im Filterkuchen nicht homogen ist. Stattdessen stellt sich in Abhängigkeit der äußeren Belastung ein Strukturprofil über die Haufwerkshöhe ein.

Auch die Simulation zeigt die veränderte Kuchenstruktur. Deutlich ist die Abhängigkeit der Ausprägung von der überlagerten Magnetfeldstärke erkennbar. Die Strukturänderung lässt sich durch die magnetfeldabhängige Tortuosität wiedergeben. Auch wenn die Simulation die Experimente zur Kuchenbildung nicht quantitativ abbildet, wird qualitativ eine gute Übereinstimmung erzielt.

Bei der Weiterführung der Simulation wäre das Modell durch die Berücksichtigung der Partikelrotation und einer exakteren Hydrodynamik noch näher an die Realität heranzuführen. Für eine Erweiterung der Partikelanzahl sollte auf effizientere Algorithmen oder eine andere Programmierumgebung gewechselt werden. Ebenso sollte die Berechnung der magnetischen Dipolwechselwirkung weiter untersucht werden.

Bisher existiert für das magnetische, interpartikuläre Wechselwirkungspotential kein Ansatz, der die Magnetisierungs- und Demagnetisierungsvorgänge innerhalb der Kompositpartikel berücksichtigt. An dieser Stelle hat sich das neue Modell der effektiven Magnetisierung in Verbindung mit dem resultierenden Demagnetisierungsfaktor als geeignetes Werkzeug erwiesen. Die Abschätzung gibt die Zusammenhänge richtig wieder, gilt aber nur als erster Anhaltspunkt für den Wertebereich. Für eine exakte Beschreibung der Wechselwirkung

zwischen den Kompositpartikeln müssen zusätzlich Form und Größe sowohl von Primärkernen als auch von Agglomeraten sowie deren Verteilung im Komposit berücksichtigt werden. Diese produktabhängigen Angaben sind normalerweise nicht bekannt, so dass weitere, umfangreiche Untersuchungen notwendig sind, um die Zusammenhänge exakter darzustellen und so die Unsicherheit in der effektiven Magnetisierung zu minimieren. Silvestre zeigt, dass eine Elementaranalyse mittels EDX geeignet ist, um Informationen über die Verteilung der Eisenatome innerhalb eines Kompositpartikel zu erhalten (Silvestre 2009). Derartige Ergebnisse ließen sich mit der Verteilung der Magnetitkerne korrelieren.

Zur experimentellen Überprüfung der exakteren effektiven Magnetisierung bietet sich wiederum die Magnet-Analysenzentrifuge an. Bereits in dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass die im Zentrifugalfeld definiert aufbringbare Partikelbelastung geeignet ist, das magnetische Verhalten von Partikelsystemen zu charakterisieren. In diesem Zusammenhang bliebe zu prüfen, ob alternative Anordnungen der Permanentmagnete zielführender sein könnten. So reduziert sich beispielsweise im Fall der Positionierung eines Magneten oberhalb der Küvette die Betrachtung auf eine Dimension. Die Partikelanlagerung am Magneten reicht bis in Bereiche schwächerer Feldstärken, so dass innerhalb einer Messung unterschiedliche Partikelmagnetisierungen zu betrachten sind. Zudem könnten unterschiedlich starke Magnete eingesetzt werden. Zusammen genommen deckt dies einen weiten Bereich der Magnetisierungskurve ab, und die Messungen können letztendlich zur Bestimmung der Magnetisierung unbekannter Proben genutzt werden.

ii) Die Magnetfeldüberlagerung lässt sich auf verschiedenen Anlagentypen realisieren.

Sowohl mit den Elektro- als auch mit den Permanentmagneten lässt sich die Magnetfeldintegration apparativ realisieren, wie an den Beispielen der Drucknutsche, des Pressfilters und des Trommelfilters demonstriert wird. Die Umsetzung der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration beschränkt sich sicher nicht auf die in dieser Arbeit realisierten Apparate.

Obwohl die Umsetzung auf allen Laborfiltern erfolgreich durchgeführt werden konnte, werden sich beim Scale-Up auf größere Baugrößen sicher Einschränkungen hinsichtlich der Magnetfeldintegration ergeben. Aufgrund der limitierenden Reichweite der Felder ist der nutzbare Wirkungsbereich der Magnete begrenzt, so dass auf deutlich größere Magnetsysteme übergegangen werden muss. Ab einer bestimmten Größe des benötigten Wirkungsbereichs lässt sich ein solches Scale-Up – auch unter ökonomischen Aspekten – nicht mehr in einem sinnvollen Rahmen realisieren.

Je nach Ausrichtung des Magnetfelds, dessen Stärke und der Partikelmagnetisierung tragen die beiden in dieser Arbeit ausführlich beschriebenen Feldeffekte in unterschiedlichem Maße zu einer Beeinflussung der Kuchenbildung bei. In allen vorgestellten Umsetzungen der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration ist eine Erhöhung des Feststoffmassendurchsatzes festzustellen. Zusätzlich zeigt sich der Vorteil der Selektivität der Trennung, so dass nicht mehr nur eine Trennung in feste und flüssige Anteile, sondern in verschiedene Feststoffkomponenten möglich ist. Nachteilig für die herkömmliche Fest-Flüssig-Trennung ist sicher die Beschränkung auf gut magnetisierbare Materialien. Andererseits ist genau dies der Ansatzpunkt für den Einsatz zur selektiven Trennung.

Die erzielten Ergebnisse legen nahe, als Weiterentwicklung eine getrennte Feldüberlagerung während der Kuchenbildung einerseits und Konsolidierung bzw. Waschung andererseits anzustreben. Auf diese Weise könnte in der oberen Position eine schnelle Kuchenbildung realisiert werden, die hauptsächlich auf den externen Feldkräften basiert. In diesem Fall besitzt der abgeschiedene Feststoff einen hohen Wasseranteil, wodurch bei einer Änderung der Magnetfeldgeometrie eine Umstrukturierung innerhalb des Haufwerks möglich ist. Die Strukturänderung kann bei der anschließenden Waschung und Durchströmung ausgenutzt werden.

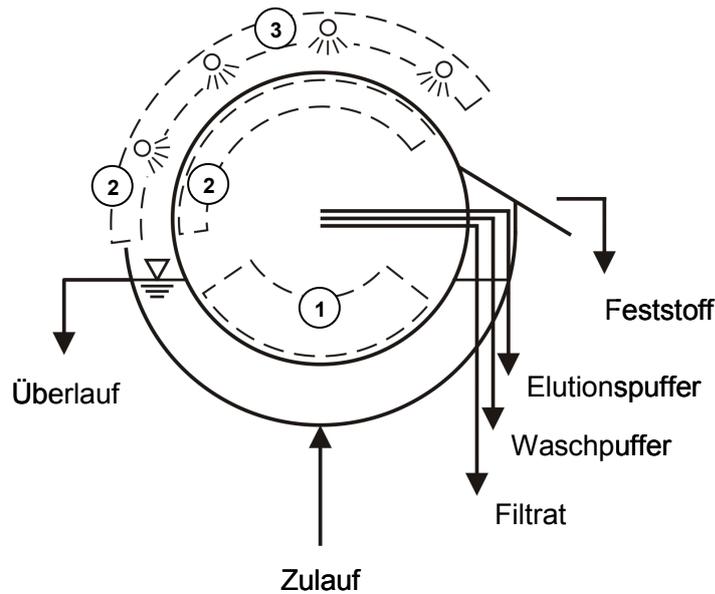


Abb.9.1: Schematische Darstellung des Magnet-Trommelfilters zur kontinuierlichen, magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration mit Funktionentrennung: 1: Magnetsystem zur Kuchenbildung, 2: Magnetsystem zur Umstrukturierung, 3: Wasch- und Elutionsdüsen

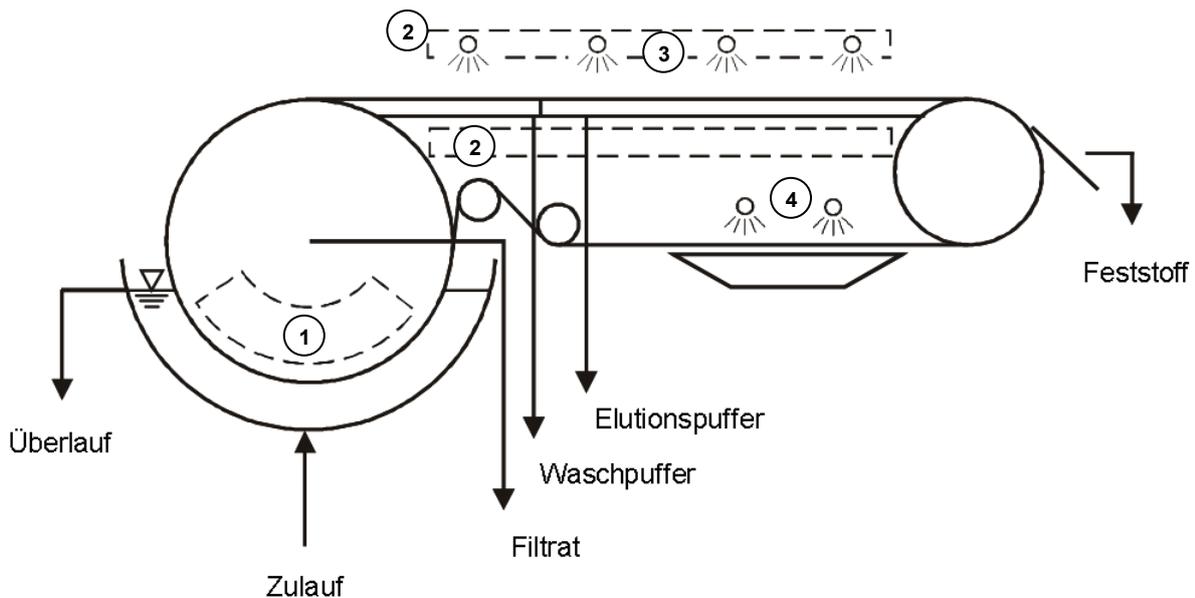


Abb.9.2: Schematische Darstellung des Magnet-Band/ Trommelfilters zur kontinuierlichen, magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration mit Funktionentrennung: 1: Magnetsystem zur Kuchenbildung, 2: Magnetsystem zur Umstrukturierung, 3: Wasch- und Elutionsdüsen, 4: Reinigungsdüsen

In der Drucknutsche wäre eine Kuchenbildung in oberer Position mit anschließender Weiterbehandlung des Filterkuchens in oberer oder mittlerer Position denkbar. Bei kontinuierlicher Umsetzung sollten verschiedene Bereiche der Feldüberlagerung vorgesehen werden.

Zwei mögliche Ansätze zur Umsetzung der geschilderten Funktionentrennung sind in Abb.9.1 und Abb.9.2 als Magnet-Trommelfilter und Magnet-Band/ Trommelfilter dargestellt. Im Bereich der Kuchenbildung (1) kommen Magnete mit hohem Gradienten zum Einsatz. Die Feststoffanlagerung wird stark beschleunigt. Gleichzeitig ist dieser Schritt selektiv hinsichtlich der magnetischen Komponente, die unmagnetische verlässt das System über den Überlauf. Das zweite Magnetsystem im Bereich der Kuchenwaschung (2) besteht aus mehreren Magneten, die so angeordnet sind, dass sich ein annähernd homogener Feldverlauf ergibt. In diesem Bereich sind auch die Düsensysteme zum Aufbringen der Waschflüssigkeiten (3) positioniert. Die Realisierung der Funktionentrennung auf einem Bandfilter hat zusätzlich den Vorteil, dass die Zonen der Kuchenbildung, -waschung und – im Fall von Bioproduktaufarbeitungsprozessen – der Elution unabhängig voneinander einzustellen sind. Zusätzlich ist eine einfache Reinigung des Filtermediums integrierbar (4).

iii) Die magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration lässt sich in unterschiedlichen Anwendungsbereichen implementieren.

Auch die untersuchten Anwendungsfelder zeigen das Potential der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration. Für eine Bewertung ist im Vorfeld die zu optimierende Zielgröße zu definieren.

- Eisenoxidaufbereitung

Wird beispielsweise bei der Filtration von Tailingponds im Bergbau auf eine möglichst geringe Restfeuchte abgezielt, so scheint diese trotz der veränderten Kuchenstruktur nicht erreichbar zu sein. Für eine Durchsatzsteigerung bei untergeordneter Relevanz der Restfeuchte ist das Verfahren aber durchaus geeignet. So lässt sich durch die Feldüberlagerung die Filtration von ferromagnetischem Eisenoxid signifikant verbessern. Auf dem Trommelfilter wird der Feststoffmassendurchsatz des Pigments E8706 und des natürlichen Eisenoxids M40-LST um das 1,5- bis 2-fache gesteigert. Ob die klassische Filtration tatsächlich als Vergleichsbasis dienen kann oder eher Sedimentationsverfahren in Konkurrenz zur magnetfeldüberlagerten Filtration stehen, wird an dieser Stelle nicht weiter geprüft. Die Pressfiltration zeigt bei geringer Beladung die stärkste Verbesserung hinsichtlich des Feststoffdurchsatzes, allerdings sollte zur Reduzierung der Restfeuchte auf eine Membranpresse gewechselt werden. Andererseits kann gerade der lockerere Filterkuchen für eine Waschung bei geringerem Durchströmungswiderstand genutzt werden.

- selektive Filtration

Die selektive Filtration in der Drucknutsche zeigt den großen Einfluss der Produkteigenschaften auf die Selektivität. Um eine hohe Selektivität zu erzielen, ist ein deutlicher Unterschied in der Partikelgröße bei geringer Überlappung der Größenverteilung notwendig, damit die unmagnetische Komponente durch das Filtermedium hindurchtritt. Auf dem Magnettrommelfilter zeigt die kontinuierliche Umsetzung in dieser Hinsicht Vorteile, da die genannten Anforderungen an die Stoffsysteme und das Filtermedium entfallen.

- Bioproduktaufarbeitung

Wie schon zu Beginn dargestellt, dienen die Versuche zur Bioproduktaufarbeitung zur Überprüfung der Anwendbarkeit der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration im Downstream Processing. Die Einzelschritte des gesamten Aufreinigungszyklus – spezifische Adsorption, selektive Trennung, Waschung, Elution und Rückgewinnung der Magnetbeads – wurden erfolgreich umgesetzt. Neben der prinzipiellen Machbarkeit in der Drucknutsche zeigen die Versuche mit der Verdünnungs- und Verdrängungswäsche alternative Prozessstrategien auf. Vor allem im Hinblick auf den Übergang zu kontinuierlichem Betrieb ist die Verdrängungswäsche zu bevorzugen. Mit Modellsystemen werden in weiteren Versuchen die einzelnen Prozessphasen des kontinuierlichen Betriebs nachgestellt. Es scheint eine Trennung der Funktionen, wie sie in Abb.9.1 und Abb.9.2 skizziert ist, am vielversprechendsten. Zusätzlich haben die Fragestellung des Hygienic Design und der Reinigbarkeit des Filtermediums herausragende Bedeutung zur Verhinderung von Querkontamination (Stahl et al. 2007a; Stahl et al. 2007b). Bei apparativen Neuentwicklungen sollten die auf diesem Gebiet gewonnen Erkenntnisse in Zukunft mit einfließen. Daneben hat sich gezeigt, dass weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf bei der Partikelsynthese und -funktionalisierung hinsichtlich Selektivität, Langzeitstabilität und Scale-Up der Synthese besteht. Sowohl in diskontinuierlicher als auch kontinuierlicher Betriebsweise ist die magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration eine geeignete Alternative zur herkömmlichen Bioproduktaufarbeitung. Belastbare Aussagen über eine erzielbare Verbesserung der Aufreinigung können allerdings nur anhand eines konkreten Anwendungsfalls mit optimierten Magnetbeads und optimierter apparativer Umsetzung getätigt werden.

10 Literaturverzeichnis

- Aceves, E., 2009. The Bioeconomy to 2030 - Designing a Policy Agenda. Paris, OECD, 322
- Aharoni, A., 1976. Traction Force on Paramagnetic Particles in Magnetic Separators. *IEEE Transactions on Magnetics* 12(3), 234-235
- Alles, C., 2000. Prozeßstrategien für die Filtration mit kompressiblen Kuchen. Dissertation. Universität Karlsruhe (TH), 190
- Alles, C., Anlauf, H., 2003. Filtration mit kompressiblen Kuchen: Effiziente Konzepte für eine anspruchsvolle Trennaufgabe. *Chemie Ingenieur Technik* 75(9), 1221-1230
- Anhalt, M., Weidenfeller, B., Mattei, J., 2008. Inner Demagnetization Factor in Polymer-bonded Soft Magnetic Composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320(20), E844-E848
- Apostolou, K., Hrymak, A., 2008. Discrete Element Simulation of Liquid-particle Flows. *Computers & Chemical Engineering* 32(4-5), 841-856
- Arica, M., Denizli, A., 2000. Performance of Different Metal-dye Chelated Affinity Adsorbents of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) in Lysozyme Separation. *Separation Science and Technology* 35(14), 2243-2257
- Beeman, D., 1976. Some Multistep Methods for Use in Molecular-Dynamics Calculations. *Journal of Computational Physics* 20(2), 130-139
- Beiser, M., 2005. Sedimentationsverhalten submikroner Partikeln in Abhängigkeit physikalisch-chemischer Einflüsse und ihr Separationsverhalten in Dekantierzentrifugen. Aachen, Shaker Verlag, 219
- Berensmeier, S., 2006. Magnetic Particles for the Separation and Purification of Nucleic Acids. *Applied Microbiology and Biotechnology* 73(3), 495-504
- Böhm, D., Voß, H., 1999. Einsatz von magnetischen Mikropartikeln in der chemischen Technik. *Chemie Ingenieur Technik* 71(1-2), 43-51
- Bolto, B., 1996. Magnetic Particle Technology: Desalination and Water Reuse Applications. *Desalination* 106(1-3), 137-143
- Buschnakowski, S., 2004. Alternatives Antriebs- und Auswerteverfahren für die Mikrosystemtechnik. Dissertation. Universität Chemnitz, 158
- Butler, R., Banerjee, S., 1975. Theoretical Single-Domain Grain-Size Range in Magnetite and Titanomagnetite. *Journal of Geophysical Research* 80(29), 4049-4058
- Chantrell, R., Bradbury, A., Popplewell, J., Charles, S., 1982. Agglomerate Formation in a Magnetic Fluid. *Journal of Applied Physics* 53(3), 2742-2744
- Charles, S., 1988. Aggregation in Magnetic Fluids and Magnetic Fluid Composites. *Chemical Engineering Communications* 67, 145-180
- Chen, F., 2009. Magnetically Enhanced Centrifugation for Continuous Biopharmaceutical Processing. Dissertation. Massachusetts Institute of Technology
- Chin, C., Yiacoymi, S., Tsouris, C., 2001. Probing DLVO Forces Using Interparticle Magnetic Forces: Transition from Secondary-minimum to Primary-minimum Aggregation. *Langmuir* 17(20), 6065-6071
- Chin, C., Yiacoymi, S., Tsouris, C., Relle, S., Grant, S., 2000. Secondary-minimum Aggregation of Superparamagnetic Colloidal Particles. *Langmuir* 16(8), 3641-3650

- Chu, K., Yu, A., 2008. Numerical Simulation of Complex Particle-fluid Flows. *Powder Technology* 179(3), 104-114
- Cundall, P., Strack, O., 1979. Discrete Numerical-Model for Granular Assemblies. *Geotechnique* 29(1), 47-65
- Cussler, E., Ding, H., 1995. *Bioseparation Processes in Foods*. IFT Basic Symposium Series. New York, Marcel Dekker, 10, 488
- Deen, N., Annaland, M., Van der Hoef, M., Kuipers, J., 2007. Review of Discrete Particle Modeling of Fluidized Beds. *Chemical Engineering Science* 62(1-2), 28-44
- Deryagin, B., Landau, L., 1941. Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solution of Electrolytes. *Acta Physicochimica URSS* 14, 633-663
- Desert, C., Guerin-Dubiard, C., Nau, F., Jan, G., Val, F., Mallard, J., 2001. Comparison of Different Electrophoretic Separations of Hen Egg White Proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49(10), 4553-4561
- DexterMagneticTechnologiesInc., 2005. Nd-Fe-B Curves and Properties Table. 52
- Dong, K., Yang, R., Zou, R., Yu, A., Roach, G., Jamieson, E., 2003. Simulation of the Cake Formation and Growth in Sedimentation and Filtration. 3rd International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, Melbourne, Australia, 189-194
- Dunnill, P., Lilly, M., 1974. Purification of Enzymes Using Magnetic Bio-Affinity Materials. *Biotechnology and Bioengineering* 16(7), 987-990
- Ebner, N., 2006. Einsatz von Magnettrenntechnologie bei der Bioproduktaufarbeitung. Dissertation. Universität Karlsruhe (TH), 212
- Eichholz, C., Silvestre, M., Franzreb, M., Nirschl, H., 2010. Recovery of Lysozyme from Hen Egg White by Selective Magnetic Cake Filtration. *Engineering in Life Sciences (angenommen)*
- Eichholz, C., Stolarski, M., Fuchs, B., Nirschl, H., 2007. Magnetfeldüberlagerte Pressfiltration. *Chemie Ingenieur Technik* 79(4), 416-420
- Eichholz, C., Stolarski, M., Goertz, V., Nirschl, H., 2008a. Magnetic Field Enhanced Cake Filtration of Superparamagnetic PVAc-particles. *Chemical Engineering Science* 63(12), 3193-3200
- Eichholz, C., Stolarski, M., Nirschl, H., 2008b. A new filter apparatus for selective bio separation. AFS Conference 2008, Valley Forge, 1-6
- Eichholz, C., Stolarski, M., Nirschl, H., 2008c. Selektive Filtration - Eine Sortierung im Magnetfeld. *Chemie Ingenieur Technik* 80(10), 1551-1555
- Eichholz, C., Stolarski, M., Nirschl, H., 2008d. Selektive Magnetseparation - Eine Revolution in der Bioseparationstechnik? *CHEManager* 6, 50-51
- Eiden, F., 2009. Weiße Biotechnologie. Vorlesungsskript. Fachhochschule Gelsenkirchen
- Ervens, W., Wilmesmeier, H., 2005. Magnetic Materials. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 1-54
- Flaschel, E., Sell, D., 2005. Charme und Chancen der Weißen Biotechnologie. *Chemie Ingenieur Technik* 77(9), 1298-1311
- Fonnum, G., Johansson, C., Molteberg, A., Morup, S., Aksnes, E., 2005. Characterisation of Dynabeads by Magnetization Measurements and Mossbauer Spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 293(1), 41-47
- Franzreb, M., 2005. Bioproduktaufarbeitung II. Vorlesungsskript. Universität Karlsruhe (TH)

- Franzreb, M., 2003. Magnetetechnologie in der Verfahrenstechnik wässriger Medien. Habilitation. Universität Karlsruhe (TH), 212
- Franzreb, M., Siemann-Herzberg, M., Hobleby, T., Thomas, O., 2006. Protein Purification Using Magnetic Adsorbent Particles. *Applied Microbiology and Biotechnology* 70(5), 505-516
- Frenkel, D., Smit, B., 2002. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. Computational Science Series. San Diego, Academic Press, 2, 638
- Fuchs, B., 2005. Die Magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration - Ein neues hybrides Separationsverfahren. Aachen, Shaker Verlag, 203
- Fuchs, B., Stolarski, M., Stahl, W., Nirschl, H., 2006. Magnetic Field Enhanced Cake Filtration. *Filtration* 6(4), 333-339
- Gear, C., 1971. Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations. Prentice-Hall Series in Automatic Computation. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 7, 253
- Gebhart, P., Rubbeling, H., Kroh, A., Renken, E., Sell, D., 2004. Einsatz von Magnetetechnologie bei der Biokatalyse und Bioproduktaufreinigung. Dechema e.V., 48
- Ghosh, R., 2006. Principles of Bioseparations Engineering. Singapur, World Scientific Publishing Co., 265
- Glick, B., Pasternak, J., 2003. Molecular Biotechnology: Principles and Applications of Recombinant DNA. Washington DC, American Society for Microbiology, 3, 760
- Gondret, P., Lance, M., Petit, L., 2002. Bouncing Motion of Spherical Particles in Fluids. *Physics of Fluids* 14(2), 643-652
- Gösele, W., Alt, C., 2005. Filtration. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 66
- Gregory, J., 1975. Interaction of Unequal Double-Layers at Constant Charge. *Journal of Colloid and Interface Science* 51(1), 44-51
- Guerin-Dubiard, C., Pasco, M., Hietanen, A., del Bosque, A., Nau, F., Croguennec, T., 2005. Hen Egg White Fractionation by Ion-exchange Chromatography. *Journal of Chromatography A* 1090(1-2), 58-67
- Häfeli, U., Schütt, W., Teller, J., Zborowski, M., 1997. Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers. New York, Plenum Publishing Corporation, 652
- Hamaker, H., 1937. The London-van der Waals Attraction between Spherical Particles. *Physica* IV 10, 1058-1072
- Harris, L., Goff, J., Carmichael, A., Riffle, J., Harburn, J., St Pierre, T., Saunders, M., 2003. Magnetite Nanoparticle Dispersions Stabilized with Triblock Copolymers. *Chemistry of Materials* 15(6), 1367-1377
- Heebøll-Nielsen, A., 2002. Support Functionalisation and Application for Protein Recovery from Unclarified Bioprocess Liquors. Dissertation. Technical University of Denmark
- Hertz, H., 1881. Über die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 171(92), 156-171
- Heuser, J., 2003. Filterkuchenwaschprozesse unter besonderer Berücksichtigung physikalisch-chemischer Einflüsse. *Berichte aus der Verfahrenstechnik*. Aachen, Shaker Verlag, 243
- Hieke, M., Ruland, J., Anlauf, H., Nirschl, H., 2009. Analysis of the Porosity of Filter Cakes Obtained by Filtration of Colloidal Suspensions. *Chemical Engineering Technology* 32(7), 1095-1101

- Hoffmann, C., 2003. Einsatz magnetischer Separationsverfahren zur biotechnologischen Produktaufarbeitung. Dissertation. Universität Karlsruhe (TH), 188
- Holleman, A., Wiberg, E., 2007. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin, de Gruyter, 102, 2149
- Holschuh, K., Schwämmle, A., 2005. Preparative Purification of Antibodies with Protein A - An Alternative to Conventional Chromatography. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 293(1), 345-348
- Hölzer, A., 2007. Bestimmung des Widerstands, Auftriebs und Drehmoments und Simulation der Bewegung nichtsphärischer Partikel in laminaren und turbulenten Strömungen mit dem Lattice-Boltzmann-Verfahren. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 128
- Horak, D., Babic, M., Mackova, H., Benes, M., 2007. Preparation and Properties of Magnetic Nano- and Microsized Particles for Biological and Environmental Separations. *Journal of Separation Science* 30(11), 1751-1772
- Hubbich, J., Matthiesen, D., Hoble, T., Thomas, O., 2001. High Gradient Magnetic Separation versus Expanded Bed Adsorption: A First Principle Comparison. *Bioseparation* 10(1-3), 99-112
- Iskakova, L., Zubarev, A., 2002. Effect of Interaction between Chains on their Size Distribution: Strong Magnetic Field. *Physical Review E* 66(4), 7
- Israelachvili, J., 1998. Intermolecular and surface forces. London, Academic Press, 2, 450
- Johnson, K., 2003. Contact Mechanics. Cambridge, Cambridge University Press, 9, 452
- Johnson, K., Greenwood, J., 1997. An Adhesion Map for the Contact of Elastic Spheres. *Journal of Colloid and Interface Science* 192(2), 326-333
- Käppler, T., 2009. Prozessintensivierung durch feldunterstützte Bioseparation, Elektrofiltration und in situ Magnetseparation. Karlsruhe, Universitätsverlag Karlsruhe, 205
- Käppler, T., Cerff, M., Ottow, K., Hoble, T., Posten, C., 2009. In Situ Magnetic Separation for Extracellular Protein Production. *Biotechnology and Bioengineering* 102(2), 535-545
- Kaulitzky, J., 1999. Untersuchungen zur Regeneration herkömmlicher und neuartiger Filtermaterialien zur Tiefenfiltration trübstoffbelasteter Wässer. Dissertation. Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, 170
- Kim, A., Hoek, E., 2002. Cake Structure in Dead-end Membrane Filtration: Monte Carlo Simulations. *Environmental Engineering Science* 19(6), 373-386
- Kraume, M., 2004. Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik. Berlin, Springer Verlag, 613
- Kruggel-Emden, H., Sturm, M., Wirtz, S., Scherer, V., 2008. Selection of an Appropriate Time Integration Scheme for the Discrete Element Method (DEM). *Computers & Chemical Engineering* 32(10), 2263-2279
- Kuehner, D., Engmann, J., Fergg, F., Wernick, M., Blanch, H., Prausnitz, J., 1999. Lysozyme Net Charge and Ion Binding in Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions. *Journal of Physical Chemistry B* 103(8), 1368-1374
- L.U.M.GmbH, 2005. Manual Stability Analyser LUMiFuge. Berlin
- Lagaly, G., Schulz, O., Zimehl, R., 1997. Dispersionen und Emulsionen. Darmstadt, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, 1, 560
- Langston, P., Tuzun, U., Heyes, D., 1995. Discrete Element Simulation of Granular Flow in 2d and 3d Hoppers - Dependence of Discharge Rate and Wall Stress on Particle Interactions. *Chemical Engineering Science* 50(6), 967-987

- Lattuada, M., Hatton, T., 2007. Functionalization of Monodisperse Magnetic Nanoparticles. *Langmuir* 23(4), 2158-2168
- Laurila, E., 1961. On the Magnetic Permeability of Mixtures Containing Ferromagnetic Particles and Porous Ferromagnetic Materials. *Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia Annales Academiae Scientiarum Fennicae* 4(70), 1-13
- Lee, W., Jovanovic, G., Kim, H., 1999. The Effect of Interparticle Forces on Fluidization Regimes in the Magnetized Fluidized Beds. *Korean Journal of Chemical Engineering* 16(3), 362-370
- Legendre, D., Zenit, R., Daniel, C., Guiraud, P., 2006. A Note on the Modelling of the Bouncing of Spherical Drops or Solid Spheres on a Wall in Viscous Fluid. *Chemical Engineering Science* 61(11), 3543-3549
- Lembke, U., Hoell, A., Kranold, R., Müller, R., Schüppel, W., Goerigk, G., Gilles, R., Wiedenmann, A., 1999. Formation of Magnetic Nanocrystals in a Glass Ceramic Studied by Small-angle Scattering. *Journal of Applied Physics* 85(4), 2279-2286
- Lindner, J., Wagner, K., Eichholz, C., Nirschl, H., 2010. Efficiency Optimization and Prediction in High Gradient Magnetic Centrifugation. *Chemical Engineering Technology (eingereicht)*
- Linsenbühler, M., 2005. Herstellung und Charakterisierung funktionalisierter Composite-Partikel. Dissertation. Universität Erlangen-Nürnberg, 262
- Lungfiel, A., 2002. Ermittlung von Belastungsgrößen mittels der Diskrete-Elemente-Methode für die Auslegung von Sturzmühlen. Dissertation. Technische Universität Bergakademie Freiberg, 107
- Mannhardt, B., 2008. Was ist Biotechnologie? Berlin, BIOCOM Projektmanagement GmbH, 09.09.2009, <http://www.biotechnologie.de>
- Mattei, J., Le Floch, M., 2003. Percolative Behaviour and Demagnetizing Effects in Disordered Heterostructures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 257(2-3), 335-345
- Melerski, R., 2007. Entwicklung und Charakterisierung neuartiger Hochgradienten-Magnetseparationsverfahren unter Einsatz einfacher Permanentmagnetsysteme. Dissertation. Universität Karlsruhe (TH), 168
- Michalowsky, L., 1993. *Magnetetechnik: Grundlagen und Anwendungen*. Leipzig, Fachbuchverlag, 356
- Michov, B., 1996. *Elektrophorese: Theorie und Praxis*. Berlin, de Gruyter, 405
- Mishra, B., Murty, C., 2001. On the Determination of Contact Parameters for Realistic DEM Simulations of Ball Mills. *Powder Technology* 115(3), 290-297
- Möller, A., 2000. Modellierung der Dispergierbarkeit nanokristalliner Al₂O₃- und ZrO₃-Pulver. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 119
- Müller, R., 1996. *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*. Paperback APV. 37. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 254
- Nickel, W., 1996. *Recycling-Handbuch: Strategien - Technologien - Produkte*. Düsseldorf, VDI-Verlag, 2, 526
- Oberteuffer, J., 1973. High Gradient Magnetic Separation. *IEEE Transactions on Magnetics* 9(3), 303-306
- Pamme, N., 2006. Magnetism and Microfluidics. *Lab on a Chip* 6(1), 24-38
- Paranjpe, R., Elrod, H., 1986. Stability of Chains of Permeable Spherical Beads in an Applied Magnetic-Field. *Journal of Applied Physics* 60(1), 418-422

- Posten, C., 2007. Integrierte Bioprozesse. Vorlesungsskript. Universität Karlsruhe (TH)
- Raith, W., 2006. Elektromagnetismus. Lehrbuch der Experimentalphysik. 2. Berlin, de Gruyter, 9, 976
- Raveendran, P., Amirtharajah, A., 1995. Role of Short-Range Forces in Particle Detachment during Filter Backwashing. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 121(12), 860-868
- Rosensweig, R., 1985. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge, Cambridge University Press, 1, 344
- Rosensweig, R., Jerauld, G., Zahn, M., 1981. Structure of Magnetically Stabilized Fluidized Solids. *Conference of Continuum Models of Discrete Systems*, Stockholm, Schweden 4, 137-144
- Ruslim, F., 2008. *Flow Phenomena in Cake Washing Driven by Mass Forces*. Göttingen, Cuvillier Verlag, 189
- Ruslim, F., Fleischer, J., Nirschl, H., Peuker, U., 2006. Filterkuchenwäsche zur Aufreinigung löslicher kristalliner Feststoffpartikel. *Chemie Ingenieur Technik* 78(6), 715-719
- Ruth, B., Montillon, G., Montonna, R., 1933. *Studies in Filtration - II. Fundamental Axiom of Constant-Pressure Filtration*. *Industrial and Engineering Chemistry* 25(2), 153-161
- Safarik, I., Safarikova, M., 2004. Magnetic Techniques for the Isolation and Purification of Proteins and Peptides. *BioMagnetic Research and Technology* 2(7)
- Safarik, I., Safarikova, M., 2002. *Magnetic Nanoparticles and Biosciences*. *Monatshefte Für Chemie* 133(6), 737-759
- Safarikova, M., Safarik, I., 2001. The Application of Magnetic Techniques in Biosciences. *Magnetic and Electrical Separation* 10, 223-252
- Sato, A., Chantrell, R., Coverdale, G., Kamiyama, S., 1998. Stokesian Dynamics Simulations of Ferromagnetic Colloidal Dispersions in a Simple Shear Flow. *Journal of Colloid and Interface Science* 203(2), 233-248
- Schubert, H., Heidenreich, E., Liepe, F., Neeße, T., 1990. *Mechanische Verfahrenstechnik*. Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 3, 407
- Sellmyer, D., 2006. *Advanced Magnetic Nanostructures*. New York, Springer Verlag, 508
- Serayssol, J., Davis, R., 1986. The Influence of Surface Interactions on the Elastohydrodynamic Collision of 2 Spheres. *Journal of Colloid and Interface Science* 114(1), 54-66
- Sidorenko, V., Gerasimenko, I., Kretinin, E., Zhelamsky, M., Bondarchuk, E., Rodin, I., Muratov, V., 1996. The Design of the Drum Separator with Superconducting Magnets. *IEEE Transactions on Magnetics* 32(4), 2695-2698
- Silvestre, M., 2009. *Synthese und Anwendung funktioneller magnetischer Mikro- und Nanopartikel zur Aufreinigung von Biomolekülen*. Dissertation. Universität Karlsruhe (TH), 174
- Simsek, E., Wirtz, S., Scherer, V., Kruggel-Emden, H., Grochowski, R., Walzel, P., 2008. An Experimental and Numerical Study of Transversal Dispersion of Granular Material on a Vibrating Conveyor. *Particulate Science and Technology* 26(2), 177-196
- Sorrentino, J., 2002. *Advances in Correlating Filter Cake Properties with Particle Collective Characteristics*. Aachen, Shaker Verlag, 233
- Souci, S., Fachmann, W., Kraut, H., 2000. *Food Composition and Nutrition Tables*. Stuttgart, Medpharm Scientific Publ., 6, 1182
- Spurr, A., 1969. A Low-Viscosity Epoxy Resin Embedding Medium for Electron Microscopy. *Journal of Ultrastructure Research* 26(1-2), 31-43

- Stahl, S., Ruland, J., Nirschl, H., 2007a. Prozessstrategien zur optimalen Reinigungsfähigkeit am Beispiel des Titus-Zentrifugentrockners TZT 400. *Chemie Ingenieur Technik* 79(11), 1959-1968
- Stahl, S., Siggelkow, S., Nirschl, H., 2007b. A Microbiological Test Method to Determine the Cleanability of Filter Media in Solid-liquid-separation Applications. *Engineering in Life Sciences* 7(2), 136-142
- Stahl, W., 2004. Fest-Flüssig-Trennung. Vorlesungsskript. Universität Karlsruhe (TH)
- Stieß, M., 2008. *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. Berlin, Springer Verlag, 3, 498
- Stieß, M., 1994. *Mechanische Verfahrenstechnik 2*. Berlin, Springer Verlag, 407
- Stöcker, H., 2007. *Taschenbuch der Physik : Formeln, Tabellen, Übersichten*. Frankfurt am Main, Deutsch Verlag, 5, 1022
- Stolarski, M., 2010. Die Magnetfeldüberlagerte Zentrifugation - Ein neues hybrides Verfahren zur selektiven Bioseparation. (persönliche Mitteilung)
- Stolarski, M., Eichholz, C., Fuchs, B., Nirschl, H., 2007a. Sedimentation Acceleration of Remanent Iron Oxide by Magnetic Flocculation. *China Particuology* 5(1-2), 145-150
- Stolarski, M., Eichholz, C., Nirschl, H., 2007b. Playing tag with bioproducts. *Tce - The Chemical Engineer*(789), 33-35
- Stolarski, M., Fuchs, B., Kassa, S., Eichholz, C., Nirschl, H., 2006. Magnetic Field Enhanced Press-filtration. *Chemical Engineering Science* 61(19), 6395-6403
- Storhas, W., 2003. *Bioverfahrensentwicklung*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 759
- Suslick, K., Fang, M., Hyeon, T., 1996. Sonochemical Synthesis of Iron Colloids. *Journal of the American Chemical Society* 118(47), 11960-11961
- Svarovsky, L., 1981. *Solid-liquid Separation*. Butterworths Monographs in Chemistry and Chemical Engineering. London, Butterworth, 2, 556
- Svoboda, J., 2004. *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 642
- TeraAnalysis, 2009. *Quickfield User's Guide*. Svendborg
- Tsouris, C., Scott, T., 1995. Flocculation of Paramagnetic Particles in a Magnetic-Field. *Journal of Colloid and Interface Science* 171(2), 319-330
- Tsuji, Y., Kawaguchi, T., Tanaka, T., 1993. Discrete Particle Simulation of 2-Dimensional Fluidized-Bed. *Powder Technology* 77(1), 79-87
- Verwey, E., Overbeek, J., 1948. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. New York, Elsevier, 205
- Visser, J., 1976. Adhesion of Colloidal Particles. *Surface and Colloid Science*. 8, John Wiley & Sons, 3
- Visser, J., 1972. On Hamaker Constants: A Comparison between Hamaker Constants and Lifshitz-van der Waals Constants. 3, *Advances in Colloid and Interface Science*, 331-363
- Watson, J., 1973. Magnetic Filtration. *Journal of Applied Physics* 44(9), 4209-4213
- Watson, J., Li, Z., 1999. Application of Magnetic Forces to Disk Vacuum Filtration in the Laboratory and Plant. *Minerals Engineering* 12(10), 1253-1262
- Watson, J., Wang, Y., 1989. Multi-Stage, Multi-Force Dewatering of Steelmaking Sludges. *Powder Technology* 58(1), 49-53

- Weber, K., 2002. Untersuchungen zum Einfluss eines Elektrischen Feldes auf die kuchenbildene Pressfiltration. Dissertation. Universität Karlsruhe (TH), 199
- Weidenfeller, B., Anhalt, M., Riehemann, W., 2008. Variation of Magnetic Properties of Composites Filled with Soft Magnetic FeCoV Particles by Particle Alignment in a Magnetic Field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320(14), E362-E365
- Wolff, I., 2007. Strömungsfelder, Magnetfelder, Wellenfelder. *Maxwellsche Theorie*. 2, Verlagsbuchhandlung Dr. Wolff, 5, 348
- Young, H., Freedman, R., Ford, A., 2008. *University Physics: with Modern Physics*. San Francisco, Pearson/Addison-Wesley, 12, Getr. Zählung
- Yu, A., Feng, C., Zou, R., Yang, R., 2003. On the Relationship between Porosity and Interparticle Forces. *Powder Technology* 130(1-3), 70-76
- Yukawa, H., Kobayashi, K., Hakoda, M., 1980. Study on Performance of Electrokinetic Filtration Using Rotary Drum Vacuum Filter. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 13(5), 390-396
- Yukawa, H., Kobayashi, K., Tsukui, Y., Yamano, S., Iwata, M., 1976. Analysis of Batch Electrokinetic Filtration. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 9(5), 396-401

11 Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bezeichnung
a	-	normierte Häufigkeit
a	-	Parameter in Gl.3.20
a	m	Abstand
a	m/s ²	Beschleunigung
a	s/m ⁶	Konstante in Gl.2.70 und 2.71
a_1	T/m ³	Konstante in Gl.4.1
a_2	m	Konstante in Gl.4.1
A	-	Absorption
A	m	Kantenlänge
A	m ²	Fläche
A	T·m	magnetisches Vektorpotential
b	-	Parameter in Gl.3.20
b	m	Breite
b	s/m ³	Parameter in Gl.2.70 und 2.72
B	m	Kantenlänge
B	T	magnetische Flussdichte
c	-	Dämpfungsfaktor in Gl.3.10
c	-	Parameter in Gl.3.20
c	-, g/l	Konzentration
c_1	kg·m/T ²	Konstante in Gl.6.1
c_2	m/T ²	Konstante in Gl.6.1
C	-	Permeabilitätskonstante
C	-	Zentrifugalwert
c_W	-	Widerstandsbeiwert
CF	-	Aufkonzentrierungsfaktor
d	-	Durchmesser, Größe
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
D	s/kg	Mobilität
D_M	-	Demagnetisierungsfaktor
e	-	Restitutionskoeffizient
E	J	Energie, Potential
E	V/m	elektrische Feldstärke
E_G	-	Energierate
E_S	-	Strukturparameter
F	N	Kraft
h	m	Höhe

H	A/m	magnetische Feldstärke
H	J	Hamakerkonstante
I	A	Stromstärke
I	$\text{kg}\cdot\text{m}^2$	Flächenträgheitsmoment
J	T	magnetische Polarisation
k	N/m	Federkonstante
k_0	-	Formfaktor
K	-	Strukturkoeffizient zum Konzentrationsbeiwert in Gl.7.1 und 7.3
K	-	Gewichtungsfaktor in Gl.3.24
K	mol^2/l^2	molare Dissoziationskonstante
K_D	-	volumetrische Dissoziationskonstante
l	m	Länge
L	m	Länge
m	A/m	magnetisches Moment
m	kg	Masse
\dot{m}	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$	spezifischer Massendurchsatz
M	A/m	volumenspezifische Magnetisierung
M	$\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$	massenspezifische Magnetisierung
M	Da	Molmasse
M	$\text{N}\cdot\text{m}$	Moment
\dot{M}	kg/s	Massendurchsatz
n	-	Einheitsnormalenvektor
n	s^{-1}	Drehzahl
N	-	Anzahl
N	-	Windungszahl
p	Pa	Druck
P	-	Reinheit
P	m^2	Permeabilität
P	W	Leistung
PF	-	Aufreinigungsfaktor
q	-, $\text{g}_{\text{lys}}/\text{g}_{\text{bead}}$	Beladung
Q_3	-	Partikelgrößenverteilung
r	m	Radius
r	m^{-2}	höhenspezifischer Widerstand
R	m	Hebelarm
R	m^{-1}	Durchströmungswiderstand
Re	-	Reynoldszahl
RF	-	Restfeuchte
S	-	Sättigung
St	-	Stokeszahl

S_V	m^{-1}	spezifisches Porenvolumen
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
T	$N \cdot m$	Moment
u	J/m^2	oberflächenbezogene Potentialdichte
U	V	Spannung
v	m/s	Geschwindigkeit
V	m^3	Volumen
w	J/m^3	Energiedichte
w	m	Maschenweite
x	-	Anteil
x	m	charakteristische Länge
x	m	Porendurchmesser
Y	-	Ausbeute
z	-	Ionenwertigkeit

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α	grad	Winkel
γ	-	Parameter in Gl.2.32 und 2.33
δ	-	Waschverhältnis
δ	grad	Benetzungswinkel
δ	m	Durchdringungstiefe, Überlappung
δ	m	Stoßparameter in Gl.2.34
ε	-	Porosität
ε_r	-	relative Dielektrizitätskonstante
ζ	V	Zetapotential
η	-	Trenngrad
η	$Pa \cdot s$	dynamische Viskosität
η	s^{-1}	Dämpfungskonstante
κ	-	Debye-Hückel-Parameter
κ	-	Konzentrationsbeiwert
λ	m	Debye-Länge
λ	m	Wellenlänge
μ	-	Reibkoeffizient
μ	$V \cdot s \cdot A^{-1} \cdot m^{-1}$	Permeabilität
μ_r	-	relative Permeabilität
ρ	kg/m^3	Dichte
σ	N/m	Oberflächenspannung
σ	S/m	Leitfähigkeit
τ	-	Tortuosität

φ	-	Porositätsfunktion
Φ	-	Strukturkoeffizient zum Filtrationswiderstand in Gl.7.1 und 7.2
Φ	A	magnetisches skalares Potential
χ	-	Suszeptibilität
ω	s ⁻¹	Winkelgeschwindigkeit, Rotationsgeschwindigkeit

Naturkonstanten

Symbol	Zahlenwert		Bezeichnung
e_0	$1,602177 \cdot 10^{-19}$	C	Elementarladung
g	9,806	m/s ²	Erdbeschleunigung
k	$1,38066 \cdot 10^{-23}$	J/K	Boltzmannkonstante
N_A	$6,02214 \cdot 10^{23}$	mol ⁻¹	Avogadrozahl
ϵ_0	$8,85419 \cdot 10^{-12}$	C ² ·J ⁻¹ ·m ⁻¹	Dielektrizitätskonstante
μ_0	$4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$	V·s·A ⁻¹ ·m ⁻¹	Permeabilitätskonstante

Indices

Symbol	Bezeichnung
*	Gleichgewicht
0	Bezugszustand
1	Kuchenbildung
2	Entfeuchtung
50	Mittelwert
A	Anisotropie
A	Auftrieb
Agg	Agglomerat
aq	in Wasser gelöst
b	bulk
bead	Magnetbead
Born	Born'sche Abstoßung
c	Filterkuchen
C	Koerzitiv
c	kritisch
char	charakteristisch
D	Dissoziation
d	Kugel
dip	Dipol
dyn	dynamisch
eff	effektiv
el	elektrisch
elu	Elution
end	Endzustand
ext	extern
F	Filter
g	Gravitation
G	Grundsicht
geo	geometrisch
ges	gesamt

<i>H</i>	Hohlraum
<i>h</i>	hydraulisch
<i>hyd</i>	hydrodynamisch
<i>hydrat</i>	Hydratation
<i>hyp</i>	hypothetisch
<i>i</i>	innen, intrinsisch
<i>i</i>	Zählvariable
<i>interpart</i>	interpartikulär
<i>Ion</i>	Ion
<i>Ion⁺</i>	Kation
<i>j</i>	Zählvariable
<i>k</i>	Kapillare
<i>l</i>	liquid
<i>L</i>	Lorenz
<i>lys</i>	Lysozym
<i>m</i>	Filtermedium
<i>m</i>	magnetisch
<i>m</i>	massenbezogen
<i>max</i>	Maximum
<i>min</i>	Minimum
<i>n</i>	normal
<i>n</i>	Zählvariable
<i>p</i>	Partikel
<i>pot</i>	potentiell
<i>r</i>	radial
<i>r</i>	relativ
<i>R</i>	Remanenz
<i>rel</i>	relativ
<i>res</i>	resultierend
<i>rot</i>	Rotation
<i>S</i>	Sättigung
<i>s</i>	Sauter
<i>s</i>	solid
<i>sls</i>	solid-liquid-solid
<i>ss</i>	solid-solid
<i>St</i>	Stokes
<i>stat</i>	statisch
<i>Susp</i>	Suspension
<i>t</i>	tangential
<i>T</i>	Tod
<i>v</i>	Volumen
<i>vdW</i>	van der Waals
<i>W</i>	Widerstand
<i>Wasch</i>	Waschung
<i>x</i>	Raumrichtung
<i>y</i>	Raumrichtung
<i>z</i>	Raumrichtung

Abkürzungen

#	Anzahl
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
Ads	Adsorption
AGM	Alternating Gradient Magnetometer
BET	Brunauer, Emmet, Teller
CCD	Charge-Coupled Device
DEM	Diskrete Elemente Methode
DLVO	Deryagin, Landau, Verwey, Overbeek
DMAE	Dimethylaminoethanol
DNA	Deoxyribonucleic Acid
EBA	Expandes Bed Adsorption
ED	Einschaltdauer
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
El	Elution
FEM	Finite Elemente Methode
HEW	Hühnereiweiß
HGMF	High Gradient Magnetic Fishing
HGMS	Hochgradientenmagnetseparation
HGMZ	Hochgradientenmagnetzentrifugation
IFG	Institut für funktionelle Grenzflächen
IgG	Immunglobuline G
ISMS	Insitu-Magnetseparation
Lys	Lysozymlösung
M	Motor, Antrieb
MD	Molekulardynamik
MG	Magnetfeldgröße
MVM	Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik
N	Nordpol
NIR	Nahes Infrarot
NSA	Nonenylbernsteinsäureanhydrid
NY	Nylon
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
OGMS	offene Gradientenmagnetseparation
OZ	Ordnungszahl
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PGV	Partikelgrößenverteilung
pI	isoelektrischer Punkt
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PVA	Polyvinylalkohol
PVAc	Polyvinylacetat
PVC	Polyvinylchlorid
r	rekombinant
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
RIPP	Recovery & Removal – Isolation – Purification – Polishing
S	Südpol

SDS-PAGE	Sodium Dodecylsulfate Polyacrylamide Gel Electrophoresis
SMB	Simulated Moving Bed
UV	Ultraviolett
VA	Edelstahl
VE	Vollentionisiert
VIS	Visible
Wasch	Waschung
WIR	Weight Integral Register
X	Regelgröße
Al	Aluminium
B	Bor
C	Kohlenstoff
Cl	Chlor
Co	Cobalt
Fe	Eisen
H	Wasserstoff
K	Kalium
Mn	Mangan
N	Stickstoff
Na	Natrium
Nb	Niob
Nd	Neodym
Ni	Nickel
O	Sauerstoff
P	Phosphor
S	Schwefel
Sm	Samarium
Sn	Zinn

12 Anhang

Anhang A: Bestimmung der unteren Magnetposition

Die Bestimmung der unteren Magnetposition (vgl. Kap.2.4.2) im Elektromagneten AME 60 13 16 So erfolgt anhand von Vorversuchen in der Edelstahl-Drucknutsche (vgl. Kap.4.2.4). Durch die Variation der axialen Position der Nutsche wirken unterschiedlich starke Magnetkräfte auf die Suspension. Der Filterkuchenwiderstand wird entsprechend stark beeinflusst. Als Versuchsprodukt dient das bereits von Fuchs untersuchte paramagnetische Eisenoxid F&S; die Stoffdaten sind der Arbeit von Fuchs zu entnehmen (Fuchs 2005). Aufgrund der geringen Magnetisierung bilden sich auch mit überlagertem Magnetfeld homogene Filterkuchen aus; eine Verhinderung der Kuchenbildung findet nicht statt. Auf diese Weise ist die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Positionen gewährleistet. Tab.12.1 fasst die Versuchsparameter zusammen.

Tab.12.1: Versuchsparameter zur Bestimmung der unteren Magnetposition im Elektromagneten

Produkt	F&S
Konzentration $c_v / -$	0,2
Suspensionsmenge V / cm^3	190
Differenzdruck $\Delta p / \text{bar}$	0,8
Flussdichte B / T	0,074

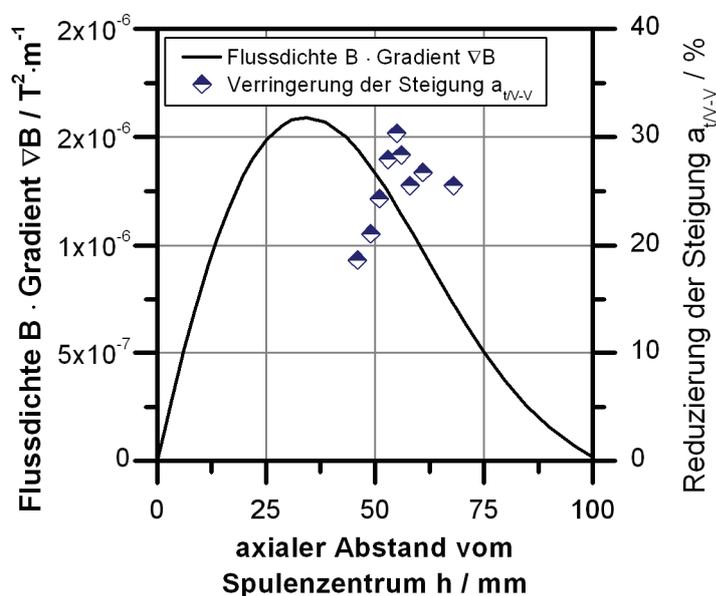


Abb.12.1: Positionsabhängigkeit des Magnetfeldeinflusses auf die Kuchenbildung. Versuchsparameter nach Tab.12.1

Bezogen auf die klassische Filtration bildet sich in Abhängigkeit der axialen Position der Nutsche ein Maximum der Reduzierung der Steigung der t/V - V -Kurven der entsprechenden Filtrationsverläufe aus (Abb.12.1). Bezugswert für die Position ist das Filtermedium. Anders

als es der Verlauf des Produkts aus magnetischer Flussdichte B und ihrem Gradienten ∇B – welches proportional zur externen Magnetkraft ist (Gl.2.27) – erwarten lässt, folgt aus den experimentellen Werten eine weiter außen liegende Position. Integral gesehen, wirkt während des Versuchs auf die gesamte Suspension die höchste Magnetkraft. Den Vorversuchen folgend wird die untere Position bei $h=53,6\text{mm}$ unterhalb des Spulenzentrums festgelegt. Für die gekühlte Bauweise gilt dieser Wert analog.

Anhang B: Anmerkungen zur Auswertung der Filtrationsversuche

Bei den in der Arbeit abgebildeten Versuchsergebnissen handelt es sich um Mittelwerte aus Mehrfachmessungen. Abb.12.2 zeigt die Filtratkurven von drei Versuchen mit PVAc C ohne überlagertes Magnetfeld in der Kunststoff-Drucknutsche (vgl. Kap.4.2.4). Aufgrund der geringen Abweichungen wird aus Gründen der Übersicht in den Diagrammen der Filtratkurven und der t/V - V -Kurven auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet (Fehler < 3%).

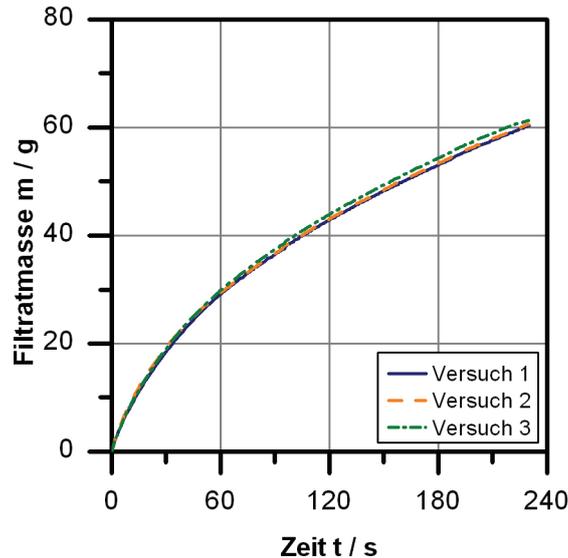


Abb.12.2: Reproduzierbarkeit der Filtrationsversuche. Produkt: PVAc C ($c_s=0,04$); $\Delta p=0,6\text{bar}$; $B=0$; $V_{\text{Susp}}=65\text{cm}^3$; Filtermedium K15

Wie in Kap.2.3.2 ausgeführt, werden bei der Bestimmung der Geradensteigung in den t/V - V -Kurven zum Ausgleich von Messungenauigkeiten eine so genannte Todzeit t_T und ein Todvolumen V_T eingeführt. Aus Gl. 2.70 leitet sich mit den Korrekturen Gl.12.1 her:

$$\frac{t - t_T}{V + V_T} = \frac{\eta_l \cdot r_c \cdot \kappa}{2 \cdot \Delta p \cdot A^2} \cdot (V + V_T) + \frac{\eta_l \cdot R_m}{\Delta p \cdot A} \quad (12.1)$$

Die Todzeit lässt sich durch die Verzögerung des Druckaufbaus in der Nutsche erklären. In den ersten Momenten der Filtration liegt der tatsächliche Druck unterhalb des angestrebten Sollwerts. Statt einer exakten Berücksichtigung des Druckverlaufs wird die tatsächliche Filtrationszeit reduziert und von Beginn an der Sollwert des Filtrationsdrucks angenommen. Zusätzlich werden Verzögerungen zwischen dem Aufgeben des Differenzdrucks und dem Öffnen des Filtratablaufs ausgeglichen.

Das Todvolumen berücksichtigt, dass trotz des flüssigkeitsgefüllten Filtratablaufsystems eine zeitliche Verzögerung zwischen dem Durchtritt des Wassers durch das Filtermedium und dem Auftreffen auf der Waage entsteht. Die Zahlenwerte von Todzeit und Todvolumen werden in einem realistischen Rahmen für den Versuch korrigiert, so dass der Anfangsbereich der Kurve durch eine Gerade angenähert werden kann (Abb.12.3).

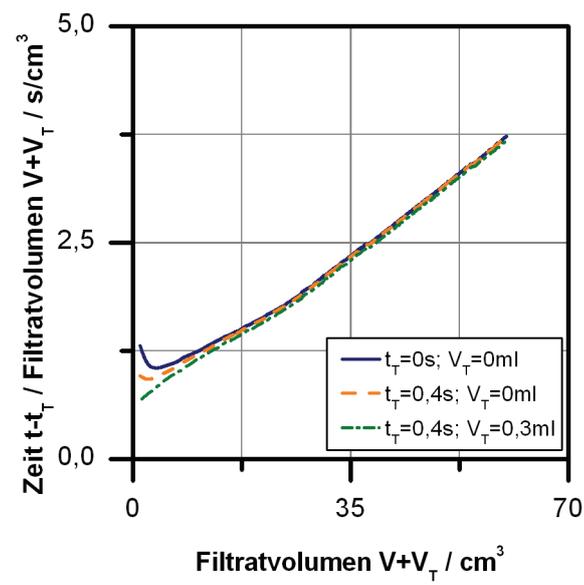


Abb.12.3: Korrektur des Kurvenverlaufs im t/V - V -Diagramm durch Anpassung von Todzeit t_T und Todvolumen V_T . Produkt: PVAc C ($c_v=0,04$); $\Delta p=0,6\text{bar}$; $B=0$; $V_{\text{Susp}}=65\text{cm}^3$; Filtermedium K15

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

- Name: Christian Eichholz
- Geburtsdatum: 26.01.1979
- Geburtsort: Düsseldorf
- Nationalität: deutsch
- Familienstand: verheiratet

SCHULABSCHLUSS

06/1998 Abitur: Lina-Hilger-Gymnasium, Bad Kreuznach (Abiturnote 1,8)

STUDIUM

10/1999-05/2005 Studium des Chemieingenieurwesens an der Universität Karlsruhe (TH), Studienabschluss als Diplomingenieur (Note 1,3)

BERUFSERFAHRUNG

- seit 03/2010** Entwicklungsingenieur bei der BASF SE, Ludwigshafen, Forschung und Entwicklung Chemikalien, Trocknungstechnik (GCP/TT)
- 08/2005-02/2010** wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotion am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Arbeitsgruppe Verfahrenstechnische Maschinen, Prof. Dr.-Ing. H. Nirschl, Universität Karlsruhe (TH)/ Karlsruher Institut für Technologie
- 11/2003-12/2004** studentische Hilfskraft am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Arbeitsgruppe Fest-Flüssig-Trennung, Universität Karlsruhe (TH)
- 05/2000-08/2001** studentische Hilfskraft am Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe (TH)
- 08/1998-12/2001** Rettungssanitäter und Ausbilder für die Breitenausbildung beim Arbeiter-Samariter-Bund Bad Kreuznach

AUSLANDSAUFENTHALTE

- 02/2008-05/2008** Forschungsaufenthalt am Department of Chemical Engineering, Prof. T. A. Hatton, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA
- 11/2002-06/2003** Studienarbeit am Department of Chemical Engineering, Gas Hydrate Research Group, Prof. P. R. Bishnoi, University of Calgary, Kanada

PREISE/ STIPENDIEN

- 02/2008-05/2008** Förderung des Forschungsaufenthalts am Massachusetts Institut of Technology durch das Karlsruhe House of Young Scientists des Karlsruher Institut für Technologie
- 11/2002-04/2003** Stipendium der Ernest Solvay Stiftung im Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft für Forschungstätigkeit im Ausland im Rahmen der Studienarbeit
- 06/1998** Preis des Fonds der Chemischen Industrie
- 03/1996** Musikpreis des Lina-Hilger-Gymnasiums Bad Kreuznach

SPRACHKENNTNISSE

Deutsch, Englisch, Katalanisch/ Spanisch, Französisch, Latein