

Die Magnetfeldüberlagerte Zentrifugation
Ein neues hybrides Trennverfahren zur Selektiven
Bioseparation

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

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

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Mathias Stolarski
aus Media

Referent: Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Matthias Franzreb
Tag der mündlichen Prüfung: 01. Juli 2011

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik in der Arbeitsgruppe „Verfahrenstechnische Maschinen“.

Zunächst möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl für die Möglichkeit zur Promotion in seiner Arbeitsgruppe danken. Insbesondere die Gelegenheit in einem internationalen Forscherteam tätig zu sein hat mir unglaublich viel Spaß gemacht und mich sowohl fachlich als auch persönlich bereichert. Durch viele Freiheiten, wie das Brauseminar, die regelmäßigen EU-Meetings und zahlreichen Konferenzbesuche haben Sie immer für ausreichend Motivation sorgen können. Das hat es einfach gemacht die gelegentlichen Fehlschläge zu überwinden. Auch für die Unterstützung meiner Praktikumspläne bei DuPont bin ich sehr dankbar.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Matthias Franzreb möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und die fachliche Begleitung durch viele Fragestellungen der Magnetseparation und die zahlreichen Kooperationsprojekte danken.

Die Zeit in der Arbeitsgruppe wird nicht nur aufgrund der geschlossenen Freundschaften dauerhaft in Erinnerung bleiben. Insbesondere das gesellige Miteinander während zahlreicher Themenabende, beim Wanderseminar, Diskussionsrunden und anderen Gelegenheiten wie dem Bierbrau-Praktikum ist da zu nennen.

Einen besonderen Dank möchte ich darüber hinaus den Technikern der Arbeitsgruppe aussprechen, durch deren Wissensschatz und exzellente Arbeit aus einer Idee erst Realität werden kann. Hans Guigas möchte ich in diesem Zusammenhang für die erstklassigen konstruktiven Lösungen beim Bau der Zentrifuge und Thomas Reutter für die hervorragende Fertigung in der mechanischen Werkstatt danken. Dipl.-Ing. Friedhelm Flügel bin ich für die jahrelange fachliche und freundschaftliche Begleitung durch Studienarbeit, Diplomarbeit und so manches Forschungsprojekt während der Promotionszeit dankbar. Auch bei Andreas Lumppp möchte ich mich für die vielen kleineren und größeren Konstruktionen im Bereich der Magnetseparation bedanken. Die Zusammenarbeit mit Euch war immer mit viel Spaß verbunden und ich hoffe, dass so wie ich auch noch viele andere Doktoranden und Studenten in diesen Genuss kommen.

Der mechanischen und elektrischen Werkstatt sowie Herrn Klaus Hirsch im Partikelmesstechniklabor bin ich für die jahrelange Unterstützung dankbar. Bei Frau Nadja Hafendörfer möchte ich mich für die Hilfe bei diversen Projektabrechnungen

und beim Sekretariat der Arbeitsgruppe „Verfahrenstechnische Maschinen“ für die administrative Unterstützung in den letzten Jahren bedanken.

Den Kollegen aus der „Magnetgruppe“ am Institut Dr.-Ing. Christian Eichholz und Dr.-Ing. Tobias Käppler bin ich zudem für die gute Zusammenarbeit bei einer Vielzahl von Projekten und Förderantragsstellungen als auch für viel Spaß an und bei der Arbeit dankbar.

Allen Studenten, die durch Studien- und Diplomarbeiten sowie durch Ihre Tätigkeit als Hilfwissenschaftler zum Abschluss meiner Dissertation beigetragen haben, möchte ich ebenfalls Dank sagen.

Zuallerletzt möchte ich meiner Familie danken: Meinen Eltern dafür, dass Sie mir so viele gute Dinge mit auf den Weg gegeben haben und für die liebevolle Unterstützung bei all meinen Entscheidungen, meinem Vater darüber hinaus, dass er mir die Verfahrenstechnik nah gebracht hat und meiner Frau Maria für die Freude im Leben, die Unterstützung und die Geduld während der Zeit bis zur Fertigstellung der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	7
1.1.	Ausgangssituation.....	7
1.2.	Zielsetzung der Arbeit.....	8
2.	Biotechnologische Produktionsprozesse.....	11
2.1.	Upstream – Processing.....	11
2.2.	Bioreaktion.....	12
2.3.	Downstream-Processing - Bioseparation.....	12
3.	Theoretische Grundlagen.....	17
3.1.	Selektive Magnetseparation.....	17
3.2.	Magnetfeld.....	22
3.2.1.	Definition von Grundgrößen.....	22
3.2.2.	Magnetische Materialeigenschaften.....	25
3.2.3.	Magnetkinetische Effekte.....	30
3.2.4.	DLVO Theorie.....	32
3.2.5.	Magnetische Feldlinien.....	38
3.2.6.	Magnetfelderzeugung.....	38
3.3.	Magnetseparation.....	41
3.3.1.	OGMS.....	41
3.3.2.	HGMS-Filter.....	42
3.3.3.	Übersicht relevanter Trennapparate.....	47
3.4.	Zentrifugation.....	53
3.4.1.	Sedimentation im Erdschwerefeld.....	53
3.4.2.	Sedimentation im Zentrifugalfeld.....	54
3.4.3.	Strömungsprofile in Rohrzentrifugen.....	55
3.5.	Simulationsprogramme.....	59
3.5.1.	Strömungsmechanische Grundlagen.....	59
3.5.2.	Simulation des Magnetfeldes.....	62
4.	Materialien.....	65
4.1.	Drahtmatrix.....	65
4.2.	Paramagnetische und Ferrimagnetische Partikel.....	66
4.3.	Superparamagnetische Partikel.....	68
4.4.	Bioprodukte.....	71
4.5.	PEG zur Erhöhung der Viskosität.....	72
5.	Versuchsapparaturen.....	75
5.1.	Hochgradienten-Rotor Apparatur.....	75
5.2.	Magnetfeldüberlagerte Zentrifuge.....	77
6.	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion.....	83
6.1.	Voruntersuchungen zur Maschinenkonstruktion.....	83

6.1.1.	HG - Rotorapparatur	83
6.2.	Voruntersuchungen HG-Zentrifuge	88
6.2.1.	Grenzflächenparabel	88
6.2.2.	Tintenversuche	89
6.2.3.	Magnetfeld im Bereich der Drahtmatrix	92
6.2.4.	Abgrenzung der Separationsmechanismen	97
6.3.	Vorgänge an der Draht-Matrix	99
6.4.	Trennversuche und ihre Einflussparameter an der HG-Zentrifuge	105
6.4.1.	Einfluss der Drehzahl auf die Abtrennung	105
6.4.2.	Einfluss der Feldstärke auf die Abtrennung	105
6.4.3.	Einfluss der Konzentration auf die Abtrennung	111
6.4.4.	Einfluss des Volumenstroms auf die Abtrennung	117
6.4.5.	Einfluss der Anzahl der Matrix-Ebenen	119
6.4.6.	Einfluss der Drahtstärke	121
6.4.7.	Einfluss einer Rotordifferenzdrehzahl	122
6.5.	Applikation im Bereich der Bioseparation	125
6.5.1.	Abtrennung magnetischer Trägerpartikel aus Hefesuspension	125
6.5.2.	Abtrennung magnetischer Trägerpartikel aus Fermentationsbrühe ..	129
6.5.3.	Gewinnung von Protease durch Selektive Magnetische Separation .	130
7.	Strömungsmechanische Simulation	133
7.1.	Phasenverteilung	133
7.2.	Tangentialgeschwindigkeits- und Druckverteilung	134
7.3.	Verteilung der Axialgeschwindigkeit	136
7.4.	Umströmung der Matrix	144
8.	Berechnung der Abscheidung	147
8.1.	Zentrifugation	147
8.1.1.	Euler-Lagrange Particle Tracking mittels CFD	147
8.1.2.	Bestimmung der Trennkorngröße mittels Bewegungsgleichung	149
8.2.	Magnetseparation	151
8.3.	Kombination Zentrifugation und Magnetseparation	152
9.	Weiterführende Überlegungen	157
9.1.	Zulaufgeometrie	157
9.2.	Drahtmatrix	158
9.3.	Differenzdrehzahl	159
9.4.	Feldstärke	159
9.5.	Bechergeometrie	159
9.6.	Austrag der magnetischen Trägerpartikel	160
9.7.	Integration in die Prozesskette	161
9.8.	Abtrennung sub-mikroner Partikel	161
10.	Zusammenfassung und Ausblick	163

11.	Literatur.....	171
12.	Symbolverzeichnis.....	181
13.	Anhang	185
14.	Abbildungsverzeichnis	191
	Lebenslauf und Publikationsliste	198

1. Einleitung

1.1. Ausgangssituation

Biologisch erzeugte Materialien, stellen eine der wichtigsten Quellen für neue High-Tech-Lebensmittel- und Pharma-Produkte dar. Grund dafür ist ihre genau kontrollierbare Struktur, biofunktionale Eigenschaften und das Potenzial für kostengünstige und nachhaltige Produktion. Die jüngsten Fortschritte in verschiedenen Bereichen der Biotechnologie, von der Systembiologie zu Bioreaktor-Technologie, haben eine industrielle Produktion von anspruchsvollen neuen Biomolekülen möglich gemacht. Jedoch können die Kosten für die Herstellung dieser viel versprechenden neuen Materialien momentan noch negative Auswirkungen auf die industrielle Umsetzung haben. Insbesondere die sich an Upstream-Prozess und Bioreaktion anschließende Trennung und weitere Verarbeitung des Zielproduktes verursacht schnell bis zu 80% der gesamten Produktionskosten. Die in der heutigen Bioseparation verwendeten Technologien sind in ihren Grundsätzen vor über 70 Jahren entwickelt worden. Verbesserungen sind in allen Teilen der Prozesskette notwendig, von der Vorbehandlung der Rohstoffe, der fermentativen Produktion selbst und bei der späteren Reinigung und Modifizierung. Ziel muss es sein, die Zielproduktausbeute bei verbesserter Nachhaltigkeit zu steigern.

Funktionelle magnetische (Nano-)Partikelkomposite haben das Potenzial, durch angepasste physikalische und chemische Eigenschaften die Effizienz der Trennprozesse zu erhöhen. Diese (Nano-)Partikel stellen extrem hohe spezifische Oberflächen, schnelle Bindekinetiken und einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften zur Verfügung. So erlauben diese Trägerpartikel das selektive Abtrennen einer bestimmten Stoffkomponente, z.B. eines Zielproduktes oder aber auch Schadproduktes aus einem komplexen Stoffgemisch, wie einer Fermentationsbrühe. Allerdings ist die Handhabung der magnetischen Adsorbentien vor allem in komplexen Bioprozessen, insbesondere bei kleinen Gewinnmargen - also bei Massenprodukten, eine große Herausforderung.

Die beiden wichtigsten Hindernisse für den Einsatz magnetischer Partikel und Komposite in der Bioprocessindustrie sind die sichere und effiziente großtechnische Herstellung von funktionalisierten superparamagnetischen Trägerpartikeln, und das Fehlen von Prozesstechnologie für die großtechnische Verarbeitung, speziell um diese aus Produktionsströmen abzutrennen. Mit der Entwicklung und Untersuchung eines geeigneten Trennapparates durch Kombination magnetischer Abscheidemechanismen und zentrifugaler Abreinigung beschäftigt sich diese Arbeit. Die möglichen Auswirkungen der selektiven magnetischen Separation auf zukünftige Produktionsprozesse in Biotech-, Lebensmittel- und Pharma-Märkten können dabei signifikant sein.

Magnetische Separationsprozesse haben als Schwerstgerät ihren Ursprung in der Bergbauindustrie. Viele der heute in der selektiven magnetischen Bioseparation eingesetzten Apparate wenden identische Funktionsprinzipien an. Der Einsatz beschränkte sich bis vor wenigen Jahren aber auf analytische Probemengen. Aufgrund der hohen Leistungsfähigkeit bei der Abtrennung kleiner Partikel mit geringer Magnetisierung dringt die sog. Hochgradienten Magnetseparation (HGMS), die bei weitem das höchste treibende Abscheidepotenzial unter den Magnetseparatoren aufweist, seit einigen Jahren in den Bioseparationsmarkt vor. Der Anwendbarkeit vor allem bei großen Produktionsströmen sind aber durch die diskontinuierliche Funktion des HGMS-Verfahrens Grenzen gesetzt. Die Abscheidung erfolgt dabei magnetisch an einer gradientenerzeugenden magnetisierten Drahtmatrix, die nach einer Phase der Abscheidung ihre Aufnahmekapazität schließlich erreicht und abgereinigt werden muss.

Das hier vorgestellte neue Verfahren der Magnetfeldüberlagerten Zentrifugation wendet ebenfalls das Konzept der Hochgradienten Magnetseparation an, löst aber die einschränkende Diskontinuität durch das simultane Abreinigen der Matrix durch Zentrifugalkräfte.

Verschiedenste Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der Entwicklung neuer Trägerpartikel mit hoher Kapazität, mit der kostengünstigen Gestaltung ihrer Produktionsprozesse und mit den physikalischen und chemischen Wechselwirkungsmechanismen, die zu einer möglichst selektiven Bindung und vollständigen Elution der Biomoleküle an den funktionellen Oberflächen führen. In diesen Bereichen konnten in den letzten Jahren deutliche Fortschritte gemacht werden, sodass der großtechnische Einsatz von dieser Seite deutlich greifbarer geworden ist.

1.2. Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es den ersten Prototypen der Magnetfeldüberlagerten Zentrifuge verfahrenstechnisch zu charakterisieren und wesentliche Funktionsmerkmale, die für eine Skalierung von apparatetechnischer Seite zu berücksichtigen sind, zu identifizieren. Auf die Konstruktionsphase der Zentrifuge wird in dieser Arbeit nur am Rande eingegangen.

Zur Einordnung des neuen Verfahrens soll im Anschluss ein kurzer Überblick über die Bioprozesskette gegeben werden. Insbesondere wird Augenmerk auf die Bioseparation gelegt und deren Kostenintensivität betrachtet, um Chancen und Möglichkeiten der Selektiven Magnetischen Separation aufzuzeigen.

Insbesondere das Strömungsfeld, so haben Voruntersuchungen gezeigt, ist von Bedeutung für die Trennfunktion der Zentrifuge. Übermäßige hydrodynamische Widerstandskräfte können eine zuverlässige Abscheidung der Partikel an der

magnetisierten Matrix stören. Konstruktiv handelt es sich bei der Zentrifuge um eine sog. Überlaufzentrifuge. Bei dieser Bauart kommt es zur Ausbildung einer Schichtenströmung, die ein Klassieren des eintretenden Partikelstromes ermöglicht. Dies kann sich positiv auf die Selektivität der Trennung auswirken, führt aber auch zu deutlich höheren Strömungsgeschwindigkeiten und zum Rückgang der Abscheideeffizienz. Zum besseren Verständnis der Grundvorgänge werden zur ersten Charakterisierung der Betriebseigenschaften der neuartigen Zentrifuge Anfärbversuche durchgeführt, die ersten Aufschluss über die Strömungsbildung geben sollen. Unterstützt werden diese Untersuchungen durch Computational Fluid Dynamics (CFD).

Zur Untersuchung der Trennung in der magnetfeldüberlagerten Zentrifuge stehen magnetische Trägerpartikel zur Verfügung, die in Wasser dispergiert werden. Neben den wichtigsten Parametern Drehzahl und magnetische Feldstärke liegen zum Beispiel auch Differenzdrehzahl von Hauptrotor und magnetischer Matrix, Konzentration sowie Durchsatz im Fokus der Arbeit. Aus den Untersuchungen geht ein theoretischer Ansatz zur Beschreibung der Trennwirkung hervor, der die beiden konkurrierenden Abscheidemechanismen Hochgradienten-Magnetseparation und Zentrifugation vereint. Zum Einen stützt sich dieser auf die durchgeführten CFD-Simulationen für die Beschreibung der Zentrifugalabscheidung, zum Anderen auf die klassische analytische Beschreibung der Magnetseparation.

Der Einsatz der Zentrifuge zur Separation von Trägerpartikeln aus Biosuspensionen wird sowohl unter Verwendung von Modelbiosuspension als auch tatsächlicher Fermentationsbrühe mit selektiver Bindung von Zielbioprodukt erprobt. Als biologische Modellsuspension dient zunächst eine Suspension aus Bäckerhefe, der magnetische Partikel zugegeben werden. Für diese Untersuchungen wird auf eine tatsächliche Bindung eines Stoffwechselproduktes verzichtet. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Zentrifuge aber auch in einem integrierten Bioprozess eingesetzt und zur Abtrennung von proteasebeladenen Trägerpartikeln benutzt.

Zusammenfassend soll die Arbeit mit der Entwicklung der Magnetfeldüberlagerten Zentrifugation dazu beitragen die Selektive Magnetseparation als zukünftiges Trennverfahren im großtechnischen Maßstab zu etablieren. Insbesondere das Erarbeiten der Grundlagen zum Verständnis und zur Optimierung des Prozesses steht bei diesem industriell getriebenen Projekt im Vordergrund.

2. Biotechnologische Produktionsprozesse

Biotechnologische Herstellungsprozesse können in drei Bereiche unterteilt werden: Upstream, Bioreaktion und Downstream. Das Upstream-Processing vor der Bioreaktion beschäftigt sich mit dem produzierenden Organismus, dessen Stoffwechsel und Genetik. Im Bereich der Bioreaktion sind insbesondere das Reaktordesign, die Medienzusammensetzung und die Prozessführung zu nennen. Insbesondere in diesen zwei Bereichen haben zahlreiche Entwicklungen in der System-Biotechnologie und bei den Bioreaktoren zu sehr effizienten Prozessen geführt und eine Vielzahl an neuen Produkten ermöglicht. Andererseits haben diese Fortschritte auch erhöhte Ansprüche an die sich nach der Bioreaktion anschließende Bioseparation oder den Downstream nach sich gezogen. Die drei Bereiche sollen im Folgenden kurz näher erläutert werden. Detaillierte Informationen sind in (Posten 2008), (Hausmann 2006) und (Stieß 1994) zu finden.

2.1. Upstream – Processing

Unter Upstream-Processing versteht man vor allem die Untersuchung und die Durchführung der notwendigen genetischen Modifikation des Organismus, das „Metabolic or Genetic Engineering“. Ziel dieser Modifikation ist es einen bestimmten metabolischen Vorgang zu betonen bzw. einen neuen Metabolismus in das Genom der Zelle zu implementieren, um die Bildung eines Stoffwechselproduktes zu hemmen oder zu verstärken. Allgemeine Vorgehensweise dabei ist (1) Isolation der betreffenden Gene (2) Einfügen der Gene in einen Transfervektor (3) Transfer dieses Vektors in den zu modifizierenden Organismus (4) Transformation der Zellen des Organismus und (5) Abtrennung der erfolgreich modifizierten Zellen von den nicht modifizierten. Für die genauen Techniken, die dabei zum Einsatz kommen, soll an dieser Stelle auf (Nicholl 2008) verwiesen werden. Gängige industriell genutzte Organismen sind in Tabelle 2–1 aufgeführt.

Tabelle 2–1: Auswahl biotechnisch verwendeter Mikroorganismen

Organismus	Produkt	Anwendungsfeld
Bakterien, pflanzliche und tierische Zellkulturen	Aromastoffe, Duft und Farbstoffe	Lebensmittelindustrie, Kosmetische Industrie
Bakterien und Pilze	Enzyme: Amylasen, Glucose-Isomerasen, Lipasen, Proteasen, Chymosin	Lebensmittelindustrie, Chemische Industrie, Waschmittelindustrie, Pharmazeutische Industrie
<i>Sacchromyces cerevisiae</i>	Alkoholhaltige Getränke	Lebensmittelindustrie
<i>Corynebacterium</i> spp.	Aminosäuren	Futtermittelindustrie

(HamburgerBildungsserver 2008)

2.2. Bioreaktion

Die Bioreaktion oder auch Fermentation bezeichnet die Umsetzung von Materialien mit Hilfe von Bakterien, Pilzen, Enzymen oder Zellkulturen. Dabei lässt sich eine ganze Reihe von Produkten herstellen, die auf rein chemischem Wege nur schwer zu synthetisieren sind. Großtechnisch durch Bioreaktion hergestellte Produkte sind unter anderem die in Tabelle 2–2 dargestellten. Die Vorteile der biotechnologischen Darstellung liegen dabei in den direkteren und mildereren Synthesewegen, der Synthese aus nachwachsenden Rohstoffen, der Vermeidung von Neben- und Abfallstoffen und auch der Nachhaltigkeit des Prozesses.

Tabelle 2–2: Biotechnologisch gewonnene Produkte nach Weltproduktion und Marktpreis 2004

	Jährliche Weltproduktion Tonnen	Weltmarktpreis €/kg
Bio – Ethanol	45.000.000*	0,40
L-Glutamat (MSG)	1.500.000*	1.50
Zitronensäure	1.000.000	0.80
L-Lysin	700.000*	2
Milchsäure	250.000	2
Vitamin C	80.000	4
Gluconsäure	50.000	1.50
Antibiotika (Massenprodukte)	30.000	150
Antibiotika (Spezialprodukte)	5.000	1.500
Xanthan	20.000	8
L-Hydroxyphenylamine	10.000	10
Dextran	200	80
Vitamin B12	10	25.000

(BACAS 2004; Braun, Teichert et al. 2006; Antranikian 2008)

2.3. Downstream-Processing - Bioseparation

Die Bioseparation umfasst eine ganze Reihe an komplexen Aufreinigungsprozessschritten und kann als der entscheidende Schritt im sogenannten Downstream-Processing angesehen werden. Nach dem Zellaufschluss, sofern es sich um ein intrazelluläres Produkt handelt, wird das Produkt von der Biosuspension abgetrennt, aufkonzentriert und gereinigt. Anschließend wird es durch entsprechende Konfektionierung lagerstabil und transportfähig gemacht.

Die das Ausgangsprodukt der Bioseparation bildende Suspension setzt sich aus Medium, Wertprodukt und anderen Stoffwechselprodukten zusammen. Die tatsächlichen Inhaltsstoffe werden im Upstream-Processing und der Bioreaktion festgelegt und können auch nur dort verändert werden. Möglichst flexible Aufbereitungsprozesse können dadurch zu einem wirtschaftlichen Vorteil führen. Neben gängigen Anforderungen an Prozesse aus der Industrie, wie hohe Ausbeute, hoher Durchsatz und hohe Selektivität, sind es vor allem die schwankend niedrigen Ausgangskonzentrationen der Zielprodukte in der Biosuspension, die komplexe

Aufbereitungsverfahren notwendig machen. Erschwerend kommt noch hinzu, dass immer ein Gemisch aus einer Vielzahl von Stoffwechselprodukten vorliegt und das eigentliche Wertprodukt oft nicht die höchste Konzentration aufweist.

Die zum Einsatz kommenden Separationstechniken müssen einerseits in der Lage sein das Zielprodukt aufzukonzentrieren und aufzureinigen, müssen aber andererseits für Schwankungen in der Zusammensetzung und Konzentration unempfindlich sein. Berücksichtigt werden muss dabei zusätzlich die produktabhängige Empfindlichkeit gegenüber Temperatur- und pH-Wert-Änderungen. Auch hohe Scherraten, aggressive Chemikalien und zelleigene Proteasen können Biomoleküle während des Aufreinigungsprozesses schädigen oder zerstören. Für biopharmazeutische Produkte bzw. Produkte aus der Lebensmittelindustrie gelten zusätzlich strengste Qualitätsanforderungen bezüglich Reinheit und Prozessführung.

Stand der Technik ist die Nutzung von chromatographischen Verfahren im Downstream-Processing. Die am häufigsten verwendeten chromatographischen Verfahren sind Kombinationsschaltungen der Ionenaustauschchromatographie, Gelpermeationschromatographie und Reverse Phase Chromatographie. Diese chromatographischen Verfahren haben verschiedene Anforderungen an den Prozessstrom. Unter anderem sind diese Festbettchromatographien generell nicht in der Lage Feedströme mit Feststoffen zu verarbeiten. Es kommt dann zu Verstopfungen der Säulen, die nur noch durch einen kostspieligen Wechsel der Adsorbenspartikel behoben werden können. Daher ist der Chromatographie eine aufwendige Produktisolierung vorgeschaltet.

Produktisolierung und Zwischenreinigung

Die Produktisolierung schließt sich direkt an die Bioproduktion bzw. nach dem Zellaufschluss, falls das Produkt intrazellulär vorliegt, an. Sie dient dazu, das Zielmolekül aus der feststoffhaltigen Fermentationsbrühe zu entfernen und es in ein Milieu zu überführen, in dem die biologische Aktivität gesichert ist. Oftmals ist zusätzlich noch eine mehrstufige Zwischenreinigung vorgesehen, in der verschiedene Kontaminationen wie DNA, Viren und Endotoxine vom Produkt abgetrennt werden. Diese Stufe soll die gewünschte Produktsicherheit für den Verbraucher garantieren.

Während der Produktisolierung und der Zwischenreinigung kommen Grundprozesse wie Fällung, (Ultra-)Zentrifugation, Filtration, Flüssig-Flüssig-Extraktion und Membranverfahren zum Einsatz. Es steht hierbei vor allem das Erreichen einer hohen Ausbeute im Vordergrund, eine hohe Selektivität wird in der darauf folgenden Endreinigung gefordert.

Endreinigung

In der Endreinigung werden durch Adsorptionsverfahren und Chromatographie minimale molekulare Verunreinigungen wie Fremdmoleküle, Produktheterogenitäten und Strukturvarianten des Zielmoleküls entfernt. Industriell kommen etablierte Chromatographiemethoden wie Gelpermeationschromatographie, Ionenaustauschchromatographie, hydrophobe Interaktionschromatographie und Affinitätschromatographie zum Einsatz. Je nach Art der Chromatographie sind die Trennmechanismen stark verschieden. Bei der Gelpermeationschromatographie erfolgt die Auftrennung nach der Größe. Bei der Ionenaustauschchromatographie wechselwirken die komplexen Biomoleküle aufgrund ihres Oberflächenladungszustandes mit den Chromatographiekörpern und werden dadurch in der Säule „aufkonzentriert“. Bei der Affinitätschromatographie erfolgt dies durch hochspezifische kovalente Interaktionen zwischen Bioprodukt und stationärer Adsorbensphase. Nach einem Waschschrift, der Verunreinigungen aus der Chromatographiesäule ausspült, werden die Bindungen zwischen Zielmolekül und Adsorptionsmedium mit einem Elutionsmittel gelöst und der Wertstoff aus der Chromatographiesäule ausgewaschen. Diese Methoden besitzen eine hohe Selektivität, erfordern aber, wie dargelegt, auch eine aufwendige Produktkonditionierung.

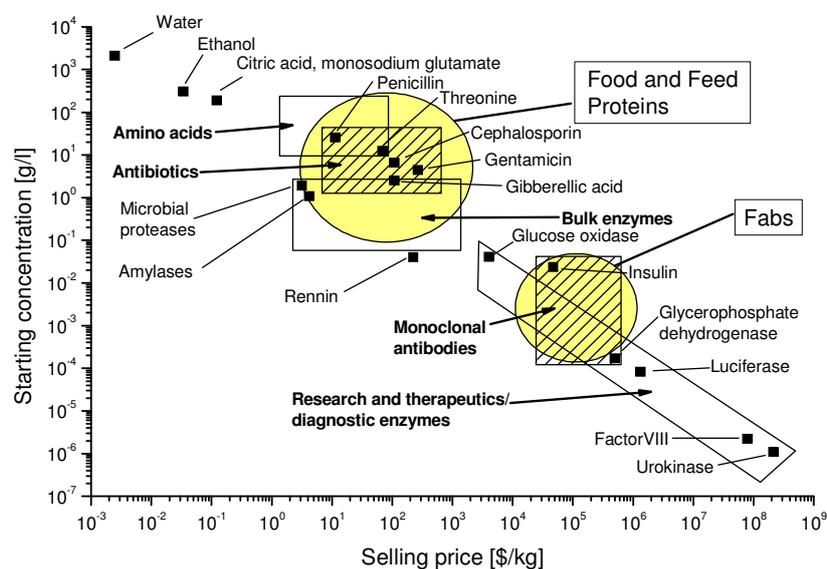


Abbildung 2-1: Bioprodukte nach Konzentration vor der Aufbereitung und Verkaufspreis [nach (Singh und Tatla 1995)]

Abbildung 2-1 zeigt eine Auswahl an Produkten aus dem Bereich der Proteine und pharmazeutischen Wirkstoffe geordnet nach ihrem Verkaufspreis und der Anfangskonzentration vor der Produktaufreinigung. Je geringer die anfänglich vorliegende Konzentration ist, desto teurer ist das Produkt. Die Kosten für die Aufarbeitung von Bioprodukten können je nach Anzahl der benötigten

Aufreinigungsschritte dabei einen erheblichen Anteil an den Gesamtproduktionskosten des Herstellungsprozesses verursachen. Selbst wenn jeder Prozess der Verfahrenskette mit einer Effizienz von 95% funktioniert, addiert sich der Produktverlust in Mehrschritt-Verfahren zu einem nicht zu vernachlässigenden Kostenfaktor. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 2-2 die prozentuale Ausbeute nach jedem Aufreinigungsschritt dargestellt. Bei fünf Aufreinigungsschritten und einer Ausbeute von 80% je Reinigungsschritt ergibt sich eine Gesamtausbeute von nur 40% bezogen auf die anfängliche Produktmenge.

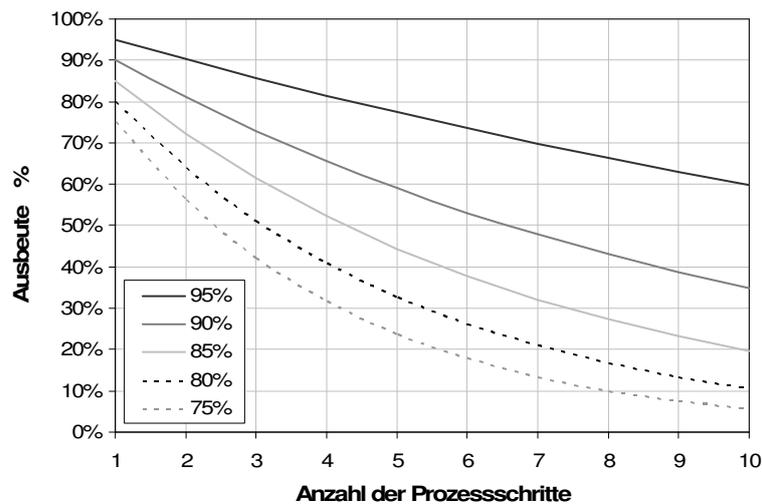


Abbildung 2-2: Rückgang der Ausbeute in Abhängigkeit der Anzahl der Aufbereitungsschritte

Hinzu kommen enorme Kosten für das Reinigen der gesamten Prozesskette beim meist batchweisen Betrieb der biotechnologischen Produktion. Im Allgemeinen fließen bei der biotechnologischen Herstellung von Lösungsmitteln ungefähr 20% der Herstellungskosten in die Produktaufarbeitung, bei der Antibiotikaproduktion werden 20 - 60% der Kosten für die Aufarbeitung benötigt und bei der Herstellung von humanen Immunglobulinen sogar bis zu 80%(Gosh 2006).

Aus Tabelle 2–3 wird deutlich, dass eine Reduktion der Aufbereitungsschritte im Downstream Processing aus wirtschaftlichen Betrachtungen heraus zwingend erforderlich ist.

Tabelle 2–3: Produkte mit anteiligen Bioseparationskosten

Produkt	Bioseparationskosten (%)
Lösungsmittel	15-20
Zellen	20-25
Rohzelleextrakte	20-25
Organische Säuren	30-40
Vitamine und Aminosäuren	30-40
Polymere (PDO, PHB, PE, PLA)	40-50
Antibiotika	20-60
Industrielle Enzyme	40-65
Nicht-rekombinante therapeutische Proteine	50-70
r-DNA Produkte	60-80
Monoklonale Antikörper	50-70
Nukleinsäure basierte Produkte	60-80
Plasma Produkte	70-80

3. Theoretische Grundlagen

3.1. Selektive Magnetseparation

Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Downstream Processing ist die selektive Magnetseparation (Abbildung 3-1). Dabei werden spezielle sog. Magnetbeads mit einer auf das Zielprodukt abgestimmten Oberflächenfunktionalisierung als Trägerpartikel eingesetzt. Durch diese Oberflächenfunktionalisierung ist es möglich – analog zu Chromatographieverfahren – das Zielprodukt selektiv zu binden. Die Gewinnung des Zielprodukts erfolgt dann durch die Abtrennung des magnetischen Trägermaterials und anschließende Elution des Zielproduktes direkt aus der Ausgangsbiosuspension. Das Verfahren, auch unter dem Namen „magnetic fishing“ bekannt, hat sich vor allem im Labormaßstab zur Diagnostik und Analytik als Standardverfahren (Uhlen 1989; Häfeli, Schütt et al. 1997) gemäß Abbildung 3-1 etabliert.

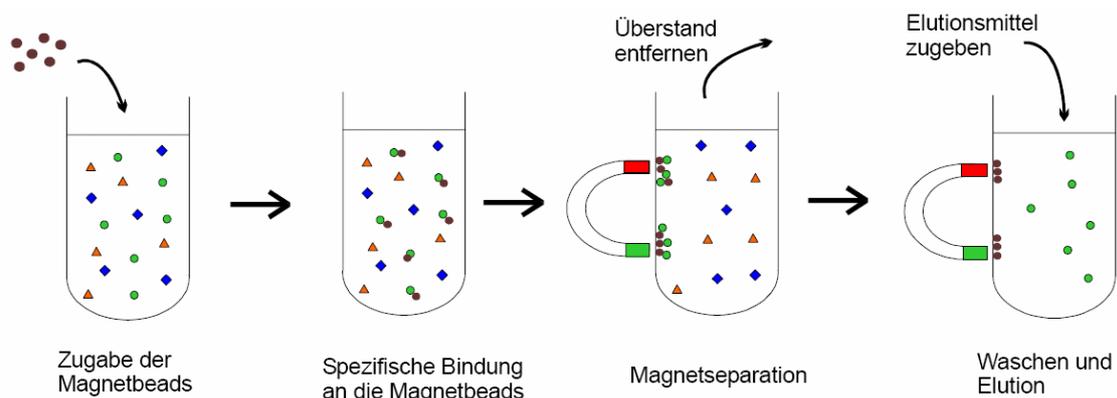


Abbildung 3-1: Prinzip der selektiven Magnetseparation (Franzreb 2001)

Durch das „magnetic fishing“ werden, bis auf wenige Wasch- und Elutionschritte, viele Verfahrensschritte zur Produktisolierung und Zwischenreinigung ersetzt. Dadurch wird zum einen die Produktausbeute gesteigert, zum anderen werden Abfallströme signifikant reduziert, was zu einer deutlich besseren Rohstoffnutzung und kostengünstigeren Verfahren führt.

Auf dem Markt sind eine ganze Reihe von sog. „Protein Purification Kits“ kommerziell für den Epi-Maßstab erhältlich. Je nach Funktionalisierung können die Preise zwischen 100 €/g für einfache Ionenaustauschpartikel und bis über 4000 €/g für hochspezifische Antikörper (Franzreb, Siemann-Herzberg et al. 2006) liegen. Die Probenmengen sind aber dabei so gering, dass einfache Permanentmagnete zur magnetischen Separation mehr als ausreichend sind. Für Mengen, die darüber hinausgehen und als Labormaßstab bezeichnet werden können, ist eine effiziente

Abtrennung der magnetischen Trägerpartikel von beispielsweise der Fermentationsbrühe mit einfachen Permanentmagneten nicht mehr möglich.

Die hohen Preise für die magnetischen Sorbentien sind vor allem durch diskontinuierliche Synthesestrategien und die vornehmliche Nachfrage nach kleinen Mengen begründet. So ergeben sich bereits bei Bestellmengen ab einigen Gramm mitunter deutliche Kaufpreisreduktionen. Die Batchgrößen können in einzelnen Fällen bis zu 100g unfunktionalisierter Partikel betragen. In aller Regel liegen diese aber im Bereich um 30g.

Das Verfahren konnte sich zur biotechnologischen Produktion noch nicht durchsetzen, da bislang weder kostengünstige Trägerpartikel noch effiziente Prozessapparate mit großtechnischen Ambitionen zur Verfügung standen. Neben eventuellen wissenschaftlich, technischen Hindernissen ist zudem eine Reserviertheit der Industrie gegenüber der Einführung neuer Verfahren in Sektoren mit etablierten Standardverfahren spürbar und verständlich. Diese Hemmschwelle muss erst durch geeignete Demonstrationsprojekte überwunden werden. Bei relevanten Produkten handelt es sich oft auch um Substanzen aus der pharmazeutischen bzw. Lebensmittelindustrie, die aufwendigen Zulassungsprozeduren unterliegen.

Magnetische Trägerpartikel - Magnetbead

Bereits heute werden in der chemischen Industrie Mikropartikel aufgrund ihrer hohen spez. Oberfläche zur Katalyse eingesetzt. Besondere Vorteile können Partikel bieten, die zusätzlich zu ihren chemischen Eigenschaften auch eine schaltbare Eigenschaft, wie die Magnetisierbarkeit aufweisen. Diese kann genutzt werden, um die Partikel in ihrer Bewegung zu beeinflussen, z.B. um sie zu separieren und im Kreislauf einer regelmäßigen Regeneration zu unterziehen. Weitere Anwendungsfelder sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 3–1: Anwendungsbereiche magnetischer Mikropartikel (Häfeli, Schütt et al. 1997; Voß und Böhm 1999)

Trennprozesse Chromatographie Kontinuierliche Chromatographie Verteilungsverfahren Adsorption Affinitätsseparation Zelltrennung	Lebensmitteltechnik Entfärbung Entsalzung Schwermetallabscheidung Adsorption von Bitterstoffen
Stoffaustausch Magn. stabilisierte Wirbelschicht	Magnetische Filtration z. B. Kohleentschwefelung
Biokatalyse Träger für Enzyme Zellimmobilisation Heterogene Katalyse z.B. Oxidation chlorierter Kohlenwasserstoffe	Analytik Enzymimmunoassays Radioimmunoassays Adsorptiv-Fermentation Filterhilfsmittel Wasserreinigung
Klinische Anwendungen Drug Delivery Hyperthermie	

Die magnetischen Sorbentien können durch verschiedene Verfahren synthetisiert werden. Man unterscheidet zwischen Einkapselung, Infiltration, Coating-Methoden und Kombinationen daraus zur Herstellung eines magnetischen Trägerpartikels (Silvestre 2009). Beim Coating wird ein magnetisches Kernmaterial mit Polymeren oder anorganischen Materialien beschichtet. Unter Infiltration versteht man hingegen das Eindringen magnetischer Nanopartikel in ein poröses Grundmaterial. Zu den am häufigsten verwendeten Verfahren zählt jedoch die Einkapselung von magnetischen Feinstpartikeln in Gele, Polymere, Gläser oder Mikrokapseln. Die Grundmaterialien, die dem Verbund magnetischen Charakter verleihen, sind z.B. Nickel, Eisen, Kobalt, Eisenoxide oder Ferrite ($\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Letztere, vor allem das Ferrit Magnetit ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ bzw. Fe_3O_4), werden aufgrund ihrer großen Verfügbarkeit bzw. ihrer kostengünstigen chemischen Synthese am häufigsten verwendet.

Zur Synthese von Magnetitnanopartikeln werden dazu Eisen(II)Chlorid- und Eisen(III)Chloridlösungen unter Rühren in einer ammoniakinduzierten Fällungsreaktion verarbeitet. Als Produkt fällt nahezu reines Magnetit aus. Zur Stabilisierung der Nanopartikel werden diese mit sterischen Molekülen (z.B. Ölsäure) gecoatet. Die sterische Hinderung vermeidet effektiv eine Coagulation.

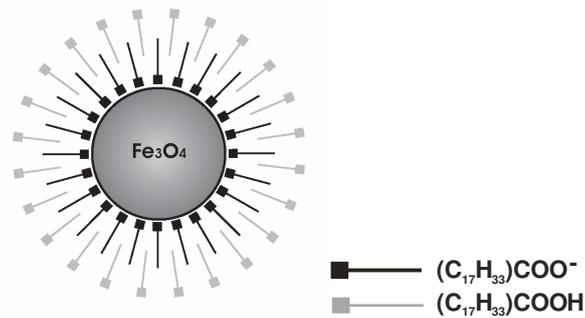


Abbildung 3-2: Stabilisierung der Magnetitnanopartikel durch Ölsäurecoating (Goertz 2006)

Zur Herstellung stabilisierter Magnetitnanopartikel sind zwar weitere Verfahren, wie z.B. Laser-Pyrolyse bekannt, aber bei weitem nicht so kostengünstig.

Diese Nanopartikel können auch direkt als Sorbentien genutzt werden, sofern sie eine ausreichende Oberflächenmodifikation erfahren haben. Durch die hohe spezifische Oberfläche können besonders hohe Produktbeladungen erzielt werden, allerdings wird die Abtrennung mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser immer problematischer.

Um magnetische Partikel im μm – Bereich herzustellen, wird oft eine Dispersionspolymerisation durchgeführt. Hierbei wird eine Suspension aus magnetischen Partikeln und einem flüssigen Monomer in einer unmischbaren zweiten Phase emulgiert. Durch die ablaufende Polymerisation im Monomer erhärten die Tröpfchen mit den eingelagerten magnetischen Partikeln. Es entstehen magnetische Mikrosorbentien auf Polymerbasis mit eingebetteten magnetischen Feinstpartikeln.

Die polymere Oberfläche verfügt vor allem über ungesättigte C-C Bindungen, die als Andockstellen für Liganden genutzt werden können. Abhängig vom jeweiligen Liganden können aber auch Spacer und weitere Coatings notwendig sein. Auf die Herstellungsmethoden wird im Detail in (Tartaj, Morales et al. 2003) eingegangen.

Funktionalisierung

Je nach Funktionalisierung und Wertmolekül kommen sowohl klassische Adsorptionsmechanismen mit hydrophoben/hydrophilen, ionischen oder anderen unspezifischen Wechselwirkungen in Frage als auch spezifische Mechanismen wie Enzym-Substrat- oder Antikörper-Antigen-Wechselwirkungen. Auf die verschiedenen Bindungsmechanismen zwischen Wertstoff und Partikel und deren Funktionalisierung soll nicht weiter eingegangen werden. Detaillierte Arbeiten dazu sind unter anderem bei (Safarik, Safarikova et al. 1995; Safarik und Safarikova 1999; Heeboll-Nielsen, Choe et al. 2003; Safarik und Safarikova 2004; Franzreb, Siemann-Herzberg et al. 2006; Lattuada und Hatton 2007; Silvestre 2009) zu finden. Prinzipiell stehen alle aus

Der Einsatz solcher thermoresponsiven Oberflächen ist dabei nicht nur für die Magnetseparation interessant, sondern eröffnet auch immenses Potenzial bei der klassischen Chromatographie.

3.2. Magnetfeld

3.2.1. Definition von Grundgrößen

Feldstärke und Kraft am stromdurchflossenen Leiter

Für ein Magnetfeld, das durch einen unendlich langen, geraden Leiterstrom I in der radialen Entfernung a erzeugt wird, gilt

$$B = \frac{\mu_0 \cdot I}{2\pi \cdot a} \quad \text{Gl. 3-1}$$

B nennt man Betrag der magnetischen Flussdichte (Bergmann, Schäfer et al. 1999). Auf einen geraden stromdurchflossenen Leiter, dem orthogonal ein homogenes Magnetfeld überlagert ist, wirkt eine Kraft F , gegeben durch

$$F = I \ell \times B. \quad \text{Gl. 3-2}$$

Die Kraft F berechnet sich demnach aus dem Vektorprodukt von Leiterlänge ℓ und der magnetischen Flussdichte B multipliziert mit der Stromstärke I . Es muss gelten, dass alle drei Vektoren ein Rechtsdreiein („Drei-Finger-Regel“) bilden.

Wenn ein Leiter der Länge $\ell = 1 \text{ m}$ mit einem Strom der Stärke $I = 1 \text{ A}$ durchflossen wird und in einem Magnetfeld die Kraft $F = 1 \text{ N}$ erfährt, so hat das Magnetfeld die Stärke $B = 1 \text{ Tesla}$.

Magnetische Flussdichte und magnetische Feldstärke

Die magnetische Flussdichte oder auch magnetische Induktion innerhalb eines Stoffes wird hervorgerufen durch die magnetische Feldstärke. Innerhalb einer stromdurchflossenen Spule mit der Windungszahl n und der Länge L berechnet sich die magnetische Feldstärke H nach folgender Gleichung.

$$H = \frac{n}{L} I \quad \text{Gl. 3-3}$$

Betrachtet man nun ein Spulenfeld mit Vakuum im Kern der Spule, so besteht für die magnetische Flussdichte B und die magnetische Feldstärke H folgender Zusammenhang.

$$B_0 = \mu_0 H_0 \quad \text{Gl. 3-4}$$

Bringt man in den Kern der Spule eine Materie ein, so verändert sich die magnetische Flussdichte innerhalb der Materie von anfänglich B_0 im Vakuum zu einem $B_{Materie}$. Obige Gleichung ergänzt sich dann um die Permeabilitätszahl μ_r , die für Vakuum den Wert $\mu_r = 1$ hat. Sie beschreibt den verstärkenden oder abschwächenden Einfluss der Materie innerhalb des Spulenkerns auf das Magnetfeld.

$$B_{Materie} = \mu_0 \mu_r H \quad \text{Gl. 3-5}$$

Je nach Größe der Permeabilitätszahl werden Stoffe in mehrere Gruppen unterteilt: Paramagnetisch und ferromagnetisch nennt man Stoffe, die das äußere Magnetfeld lokal verstärken ($\mu_r > 1$ bzw. $\mu_r \gg 1$). Diamagnetisch nennt man Stoffe, die das äußere Magnetfeld lokal schwächen ($\mu_r < 1$). Auf die Unterteilung in die einzelnen Stoffgruppen soll an späterer Stelle nochmals eingegangen werden.

Polarisation und Suszeptibilität

Die Differenz aus magnetischer Flussdichte im Vakuum und in der Materie wird magnetische Polarisation J genannt.

$$J = B_{Materie} - B_0 \quad \text{Gl. 3-6}$$

$$J = \mu_r \mu_0 H - \mu_0 H = \chi \mu_0 H \quad \text{Gl. 3-7}$$

$$\chi = \mu_r - 1 \quad \text{Gl. 3-8}$$

Dieser Proportionalitätsfaktor χ heißt magnetische Suszeptibilität. Im weitesten Sinne kann sie als Maß für die Magnetisierbarkeit eines Stoffes oder als magnetische Leitfähigkeit verstanden werden (Stolarski 2004). Damit lässt sich für die Unterteilung in paramagnetische, diamagnetische und ferromagnetische Stoffe ergänzen:

Paramagnetisch: $\mu_r > 1$ bzw. $\chi > 0$

Diamagnetisch: $\mu_r < 1$ bzw. $\chi < 0$

Ferromagnetisch: $\mu_r \gg 1$ bzw. $\chi \gg 0$

Im Allgemeinen bezeichnet die experimentell mittels AGM (Alternating Gradient Magnetometer) oder VSM (Vibrating Sample Magnetometer) (Princeton-Measurements-Corporation 2009) bestimmte Suszeptibilität eine experimentelle Größe in die neben der intrinsischen Suszeptibilität über den Demagnetisierungsfaktor die geometrischen Eigenschaften des Partikels (Tabelle 3–2) eingehen. Als intrinsische Suszeptibilität ist dabei die aus dem Material hervorgehende Suszeptibilität ohne Berücksichtigung eines etwaigen Streufeldes

durch geometrische Anisotropie zu verstehen. Der Zusammenhang zwischen experimenteller und intrinsischer Suszeptibilität lautet wie folgt:

$$\chi_{\text{exp}} = \frac{M}{H_0} = \frac{M}{H_i + D_m M} = \frac{\chi_i}{1 + D_m \chi_i} \quad \text{Gl. 3-9}$$

$$H_i = H_0 - D_m M \quad \text{Gl. 3-10}$$

Tabelle 3–2: Demagnetisierungsfaktoren für verschiedene Partikelformen (Franzreb 2001)

Länge/Durchmesser	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

Magnetische Kraft

In Magnetfeldern werden alle Stoffe magnetisch polarisiert, d.h. es bilden sich magnetische Momente parallel oder antiparallel zur Richtung des äußeren Feldes aus. Eine parallele Ausrichtung wird man bei paramagnetischen Substanzen, eine antiparallele bei diamagnetischen Substanzen beobachten können. Bringt man z.B. eine stabförmige Probe eines Paramagnetika in ein Magnetfeld, so wirkt eine Kraft, resultierend aus den magnetischen Momenten, derart auf die Probe, dass sich der Stab im Magnetfeld parallel zu den Feldlinien ausrichtet. Im Gegensatz dazu bilden sich bei einem Diamagnetika antiparallele Momente aus und der Stab richtet sich senkrecht zur Richtung des äußeren Magnetfeldes aus. Weitere Informationen zu magnetischen Feldlinien sind in Kapitel 3.2.5 zu finden.

Anders ausgedrückt, ergibt sich für paramagnetische und ferromagnetische Stoffe eine Kraft in Richtung des stärkeren Feldes und für diamagnetische Stoffe eine Kraft in Richtung des schwächeren Feldes. Nach (Svoboda 1987) gilt für die Kraft auf ein Partikel mit dem Volumen V_p und der Magnetisierung M_p in einem äußeren magnetischen Feld der Stärke H :

$$\vec{F}_{\text{mag}} = \mu_0 V_p \vec{M}_p \nabla \vec{H} \quad \text{Gl. 3-11}$$

$$\vec{M}_p = \chi \vec{H} \quad \text{Gl. 3-12}$$

Setzt man die Ableitung von Gl. 3-5 ein, so erhält man die Magnetkraft in Abhängigkeit des Feldgradienten von B und der Magnetisierung der Partikel.

$$\vec{F}_{mag} = V_p \vec{M}_p \nabla \vec{B} \quad \text{Gl. 3-13}$$

Zum Vergleich dazu lautet die Formel für die Kraft hervorgerufen durch ein elektrisches Feld folgendermaßen.

$$\vec{F}_{el} = \epsilon_0 \epsilon_r \zeta \cdot x \cdot \vec{E} \quad \text{Gl. 3-14}$$

3.2.2. Magnetische Materialeigenschaften

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt, erfolgt eine Einteilung nach magnetischen Eigenschaften in der Regel in die drei Hauptgruppen – diamagnetisch, paramagnetisch und ferromagnetisch. Zwar besteht jede dieser Gruppen wiederum aus Untergruppen, im Rahmen dieser Arbeit soll aber nur auf die wichtigsten näher eingegangen werden.

Diamagnetismus

Wie bereits beschrieben sind Stoffe mit einer Suszeptibilität $\chi < 0$ in der Gruppe der diamagnetischen Stoffe zusammengefasst. Zu dieser Gruppe gehören beispielsweise auch die Edelmetalle, Ionenkristalle, Van-der-Waals-Kristalle, kovalente Kristalle, Molekülkristalle sowie Typ I - und Typ II – Supraleiter. Die Typ I – Supraleiter stellen dabei mit der niedrigsten volumetrischen Suszeptibilität von $\chi = -1$ einen diamagnetischen Extremfall dar (Meisner-Ochsenfeld-Effekt) (Bergmann, Schäfer et al. 1999). Auch die meisten lebenden Organismen sind diamagnetisch.

Die Ursachen für Magnetismus im Allgemeinen sind auf Vorgänge in atomarer Ebene zu suchen. So reicht beim Diamagnetismus die klassische Vorstellung von Kern umkreisenden Elektronen für dessen Verständnis aus. Dabei kann ein Elektron, das auf einer bestimmten Bahn einen Atomkern umkreist als Stromschleife betrachtet werden und entspricht damit einem magnetischen Bahnmoment. Aufgrund der Masse des Elektrons wird somit ein Bahndrehimpuls definiert. In einem äußeren Magnetfeld B wird auf das magnetische Bahnmoment ein Drehmoment ausgeübt. Da das magnetische Bahnmoment und die Bewegung um den Kern, also der Bahndrehimpuls, gekoppelt sind, verursacht das Drehmoment eine Präzisionsbewegung um die Feldrichtung des Feldes B. Diese Präzisionsbewegung entspricht einem induzierten Strom, der nach dem Lenzschen Gesetz (Bergmann, Schäfer et al. 1999) ein Magnetfeld erzeugt, das dem äußeren Magnetfeld B entgegengerichtet ist. Der atomare Präzisionseffekt und damit auch die diamagnetische Suszeptibilität sind temperaturunabhängig.

Wegen der entgegengesetzten Richtung der Felder kommt es zu einer lokalen Schwächung des Magnetfeldes und zur bereits erwähnten resultierenden Kraft auf

die diamagnetische Substanz in Richtung des schwächeren Magnetfeldes. Zur Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität dient folgende Formel.

$$\chi_{dia} = - \left[\frac{\mu_0 n Z e^2}{6 m_e} \right] \langle r^2 \rangle \quad \text{Gl. 3-15}$$

Hierbei ist n die Atomdichte, Z die Zahl der Elektronen pro Atom, e die Elementarladung, m_e die Masse eines Elektrons und $\langle r^2 \rangle$ der Mittelwert über die Elektronenbahnradialquadrate.

Paramagnetismus

Stoffe mit einer Suszeptibilität $0 < \chi < 10^{-4}$ werden als paramagnetische Stoffe bezeichnet. Im Gegensatz zum Diamagnetismus handelt es sich beim Paramagnetismus um ein temperaturabhängiges Phänomen, d.h. die Suszeptibilität des Stoffes fällt mit steigender Temperatur ab. Ähnlich dem Diamagnetismus kann der Paramagnetismus nur beobachtet werden, wenn die stärker magnetischen Effekte nicht vorhanden sind, also die Stoffe nicht ferromagnetisch sind. Zur Gruppe der Paramagnetika gehören die Metalle der 1., 2. und 3. Gruppe, die Übergangsmetalle, Seltenerdmetalle und die Antiferromagnetika.

Verantwortlich für den Paramagnetismus sind drehimpulsgekoppelte, nicht-kompensierte Bahn- und Spinmomente, die vorwiegend antiparallel zum äußeren Feld angeordnet sind und daher ein magnetisches Moment verursachen, das parallel zum äußeren Feld ausgerichtet ist. Die magnetischen Momente können sich allerdings nicht uneingeschränkt ausrichten, weil daran Drehimpulse gekoppelt sind, für die nach der Quantenmechanik nur bestimmte Orientierungen (bzw. diskrete Energieniveaus) zulässig sind. Diese Energieniveaus sind nicht unabhängig vom äußeren Magnetfeld.

Mit zunehmender Temperatur werden die Unterschiede in der Besetzung kleiner. Bei sehr kleinen Temperaturen und hohen Feldstärken kann auch ein Sättigungszustand erreicht werden. Bei Zimmertemperatur und einer Feldstärke \ll Sättigungsfeldstärke gilt:

$$\chi_{Para} = \frac{n \mu_0 \mu_{eff}^2}{3kT} \quad \text{Gl. 3-16}$$

Durch die parallele Ausrichtung des in der Substanz erzeugten Feldes zu dem äußeren Magnetfeld, kommt es zu einer lokalen Verstärkung des Magnetfeldes. Daraus resultiert eine Kraft auf den Stoff in Richtung des stärkeren Feldes.

Ferromagnetismus

Wenn im Umgangssprachlichen von Magnetismus gesprochen wird, dann ist meist ausschließlich der Ferromagnetismus gemeint, da nur dieser in seiner Erscheinungsform auch deutlich beobachtet werden kann. Der Ferromagnetismus stellt ein seltenes temperaturabhängiges Festkörperphänomen dar, das nur bei den Übergangsmetallen Eisen, Kobalt, Nickel und bei einigen Lanthanoiden, sowie deren Kombinationen mit anderen Stoffen und Legierungen auftritt. Die Suszeptibilität dieser inzwischen vielseitig einsetzbaren Magnetwerkstoffe ist in den meisten Fällen viel größer als eins und kann bis zu einem Wert von 10^5 ansteigen und grenzt sich dadurch deutlich von dem wesentlich schwächeren Diamagnetismus bzw. Paramagnetismus ab.

Ein nicht-magnetisierter Stoff besitzt eine statistische Verteilung der Richtung der magnetischen Momente, sodass er nach außen hin als „magnetisch neutral“ erscheint. Kommt es zu einer Parallelausrichtung der magnetischen Momente auf den Gitterplätzen, also einer statistischen Ungleichverteilung, dann ist der Stoff magnetisiert. Bleibt die Magnetisierung auch nach Abschalten eines Erregerfeldes erhalten, spricht man von Remanenz. Da diese Magnetisierung auch ohne Erregerfeld auftritt, nennt man sie spontane Magnetisierung. Charakteristisch für Ferromagnetika ist dabei das Auftreten einer magnetischen Sättigung. Eine weitere parallele Ausrichtung der Spinmomente ist nicht mehr möglich. Das heißt aber nicht, dass bereits alle Spinmomente aller Atome gleichgerichtet wurden, da die Spinrichtungen nicht unabhängig von der anisotropen Gitterstruktur sind. Es können bestimmte Spinrichtungen bevorzugt sein.

Zur Erklärung wurden im Jahre 1907 von Pierre Weiss die sog. Weiss'schen Bezirke eingeführt. Diese Bereiche haben oft Abmessungen von nur ca. $10\mu\text{m}$ und sind durch Blochwände voneinander abgegrenzt. Innerhalb dieser Bezirke sind die magnetischen Momente parallel zueinander ausgerichtet. Allerdings wechselt die Momentenrichtung nicht schlagartig an den Blochwänden, sondern eher gleitend über 5 – 50nm hinweg.

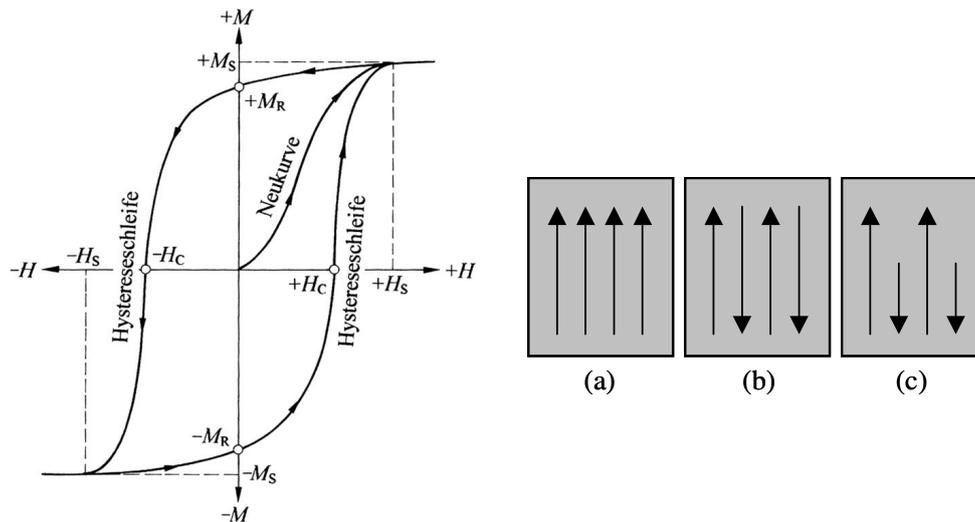


Abbildung 3-4: links: Hysteresekurve eines Ferromagnetikums (Holleman und Wiberg 1995), rechts: Schematische Anordnung der magnetischen Momente unterhalb der Curie-Temperatur: (a) Ferromagnetismus, (b) Antiferromagnetismus, (c) Ferrimagnetismus

In Abbildung 3-4links ist eine für ferromagnetische Substanzen charakteristische Hysteresekurve dargestellt. Ausgehend vom Ursprung, also einem gänzlich unmagnetisierten Zustand (statistische Verteilung), beginnt die Magnetisierung mit steigendem äußeren Feld H zuzunehmen, um dann zur Sättigungsmagnetisierung M_S hin abzuflachen (gleichgerichtete Momente). Verringert man nun wiederum die Feldstärke H , so wird bei einem remanenten Produkt die Magnetisierung für $H=0$ nicht wieder auf 0 absinken. Der entsprechende y-Achsen-Abschnitt entspricht der sog. remanenten Magnetisierung M_r . Um nun die Probe zu entmagnetisieren ist eine negative (umgepolte) Koerzitiv-Feldstärke H_C aufzusteuern.

Zwei wichtige Untergruppen des Ferromagnetismus sind der Antiferromagnetismus und der Ferrimagnetismus (Abbildung 3-4rechts). Im Vergleich zum Ferromagnetismus sind die Elektronenspins in zwei verschiedenen Teilgittern antiparallel ausgerichtet. Bei gleich großen Momenten handelt es sich um Antiferromagnetismus, sind diese ungleich ist es Ferrimagnetismus.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich beim Ferromagnetismus um ein temperaturabhängiges Phänomen. Mit wachsender Temperatur nimmt die spontane Magnetisierung aufgrund der Brownschen Molekularbewegung, die der Ordnung der spontanen Magnetisierung entgegenwirkt, ab, um bei Erreichen der Curie-Temperatur T_C ganz zu verschwinden. Oberhalb von T_C wird eine Ordnung nur noch durch ein äußeres Feld erreicht, d.h. der ferromagnetische Stoff verhält sich oberhalb von T_C wie ein paramagnetischer.

Superparamagnetismus

Eine für die Anwendung in der Bioseparation sehr wichtige Unterart des Ferromagnetismus ist der Superparamagnetismus. Der superparamagnetische Effekt tritt bei sehr kleinen ferro- bzw. ferrimagnetischen Teilchen auf und bezeichnet die Eigenschaft auch unterhalb der Curie-Temperatur nach Abschalten des externen Magnetfeldes keine remanente Magnetisierung zu besitzen. (Suslick, Fang et al. 1996; Cornell und Schwertmann 2003). Hierfür muss die thermische Energie ausreichend groß sein, damit die magnetischen Spinmomente schnell und spontan zwischen ihren Zuständen hin und her wechseln können und sich wieder statistisch im Raum verteilen. Die Partikeldurchmesser müssen daher kleiner als eine Weiss'sche Domäne sein. Bei nanoskaligem Magnetit tritt Superparamagnetismus unterhalb von 10-15nm auf.

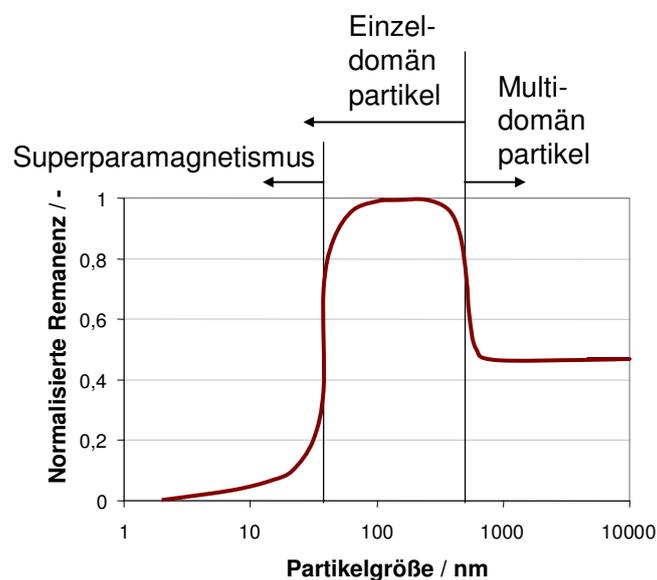


Abbildung 3-5: Schematischer Remanenzverlauf als Funktion der Partikelgröße

Um eine spontane Coagulation der Nanopartikel zu vermeiden, wodurch der Superparamagnetismus verloren gehen würde, werden die Teilchen meist sterisch stabilisiert, z.B. durch ein Ölsäurecoating (siehe Abbildung 3-2).

Durch die Verwendung superparamagnetischer Partikel bei der Selektiven Magnetseparation lassen sich die Partikel gut redispergieren und haften nicht an magnetischen Oberflächen nach Abschalten des Feldes. Außerdem sollten die Trägerpartikel folgende Anforderungen erfüllen:

Tabelle 3–3: Anforderung an magnetische Trägerpartikel (Franzreb, Siemann-Herzberg et al. 2006; Silvestre 2009)

Eigenschaft	Anforderung	Grund
Partikelgröße (Komposit)	> 500 nm	Gute Abtrennbarkeit bei moderaten Feldstärken
Spez. Oberfläche	50 – 100 m ² /g	Gewährleistung hoher Bindekapazitäten
Kapazität	min. 100 – 200 mg/g	Je höher die Kapazität, desto konkurrenzfähiger ist das Verfahren
Sättigungsmagnetisierung	> 35 Am ² /kg	Gute Abtrennbarkeit bei moderaten Feldstärken

3.2.3. Magnetokinetische Effekte

In der Elektropressfiltration (Weber 2002) wird die elektrophoretische Mobilität (Gl. 6.3-2) berechnet, in die vor allem die Oberflächenladung (Zetapotenzial) eingeht, um die Mobilität eines geladenen Partikels im elektrischen Feld zu charakterisieren.

$$u_{\text{Sink}} = \mu_{\text{el}} \cdot E \quad \text{Gl. 3-17}$$

$$\mu_{\text{el}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{6\pi\eta_l} \quad \text{Gl. 3-18}$$

Leitet man eine analoge Größe, die magnetophoretische Mobilität (Fuchs 2005), aus Widerstandskraft und magnetischer Kraft her, so erhält man:

$$u_{\text{Sink}} = \mu_{\text{mag}} \cdot H \nabla H \quad \text{Gl. 3-19}$$

$$\mu_{\text{mag}} = \frac{x^2 \chi}{\eta_l} \quad \text{Gl. 3-20}$$

Vergleicht man beide Mobilitäten über der Partikelgröße (Abbildung 3-6), so ist zu erkennen, dass ab einer Partikelgröße von ca. 0.1 µm die magnetisch angeregte Beweglichkeit gegenüber der elektrischen größer ist. Das hier gezeigte Beispiel orientiert sich an üblichen Werten für Magnetfeld, elektrischem Feld und einem Superparamagnetika ähnlich den hier verwendeten. Für den Einzelfall muss dieser Vergleich aber neu erstellt werden.

Die Berechnung einer magnetophoretische Mobilität bietet demnach die Möglichkeit zur Entscheidung ob ein Magnetseparationsverfahren, das auf der Magnetkraft als Trennmerkmal beruht, sinnvoll ist oder nicht.

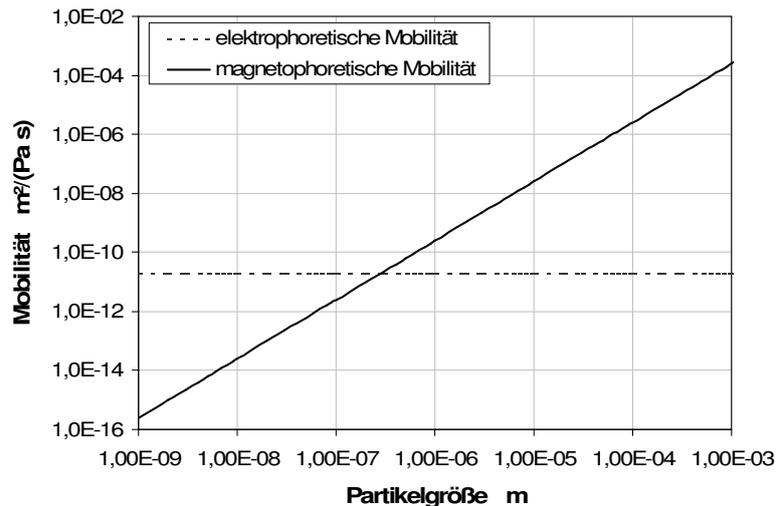


Abbildung 3-6: Vergleich der elektrophoretischen und magnetophoretischen Mobilitäten in Abhängigkeit von der Partikelgröße ($\chi=1$; $\zeta=40\text{mV}$; $E=4000\text{V/m}$)

Beim Vergleich der Magnetkraft (hier exemplarisch mit konservativem Feldgradienten) in Abbildung 3-7 wird deutlich, dass die Magnetkraft auch bei relativ kleinen Feldgradienten klassische Kräfte im Betrag übersteigt. Magnetische Kräfte sind demnach nicht nur in der Lage im Erdschwerefeld Gewichtskräften, sondern auch im Zentrifugalfeld Zentrifugalkräften entgegenzuwirken. Es ist zu beachten, dass die magnetische Kraft mit der dritten Potenz der Partikelgröße steigt (Gl. 3-13), wohingegen die Abhängigkeit bei der elektrischen nur linear ist (Gl. 3-14). Daraus ergibt sich zwangsläufig ein Schnittpunkt beider Geraden. Dieser kann aber durchaus in einem Partikelgrößenbereich liegen, der weder für die Magnetseparation noch für die Elektrofiltration attraktiv ist, da andere Separationsverfahren wirtschaftlicher zu betreiben sind.

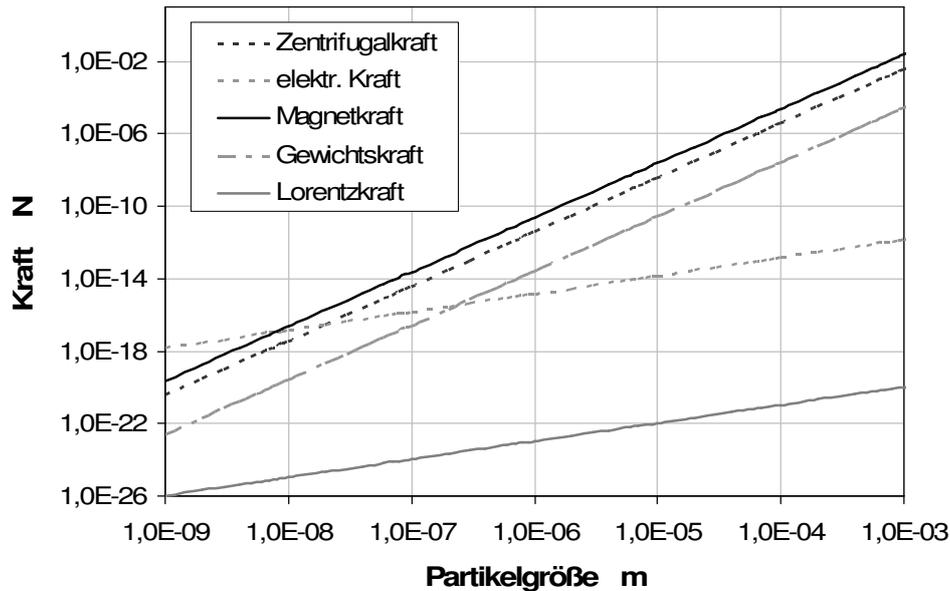


Abbildung 3-7: Vergleich der Magnetkraft mit klassischen Kräften ($Z=140$; $B=1T$, $\Delta B=100T/m$; $M=90Am^2/kg$; $\zeta=40mV$; $E=4000V/m$)

3.2.4. DLVO Theorie

Die elektrochemische Doppelschicht

In einer Suspension kommt es aufgrund von spezifischer Adsorption (Chemisorption) von Anionen bzw. Kationen oder Dissoziation von Molekülen an der Phasengrenze zu einer vom Inneren des Feststoffes und der Flüssigkeit abweichenden Verteilung der Ladungen. Daraus resultiert eine Grenzflächenladung. Diese zieht entgegengesetzt geladene Ladungsträger, z.B. Ionen, aus der Lösung an und es kommt zur Ausbildung einer sog. elektrochemischen Doppelschicht. Sie stellt einen Gleichgewichtszustand zwischen Diffusion und Anziehung bzw. Abstoßung dar, der zur Minimierung der freien Energie führt.

Zur Beschreibung der Doppelschicht existieren verschiedene Modelle, auf die nicht näher eingegangen werden soll. Für nähere Informationen soll auf (Weber 2002), (Israelachvili 2006), (Müller 1996) verwiesen werden.

Klassische DLVO-Theorie

In verdünnten Suspensionen wirken zwischen sich annähernden Partikeln abstandsabhängige Kräfte. Diese Kräfte werden durch die Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) – Theorie beschrieben (Verwey und Overbeek 1948), (Derjaguin und Landau 1941).

In die Berechnung des interpartikulären Potentials V_{ges} gehen nach der klassischen DLVO-Theorie elektrostatische V_{el} und London-van der Waals- Potenziale V_{vdW} ein.

$$V_{ges} = V_{vdW} + V_{el} \quad \text{Gl. 3-21}$$

Elektrostatisches Potential

Die elektrostatische Kraft ist eine abstoßend wirkende Kraft, die in den Wechselwirkungen der elektrischen Doppelschichten der sich annähernden, gleichgeladenen Partikel begründet ist. Charakteristische Größe dieses Wechselwirkungspotentials ist das Zetapotenzial.

Derjaguin-Approximation

Für sehr kleine Doppelschichtdicken $x < 36 \text{ nm}$ schlägt (Derjaguin und Landau 1941) eine Näherungsgleichung vor, die er durch Anwendung seines Ansatzes auf unendlich dünne parallele Schalen um die Partikel erhalten hat (Hogg, Healy et al. 1965).

$$V_{el} = \frac{\epsilon_r r_i r_j (\zeta_{0i}^2 + \zeta_{0j}^2)}{4(r_i + r_j)} \left[\frac{2\zeta_{0i}\zeta_{0j}}{\zeta_{0i}^2 + \zeta_{0j}^2} \log \left\{ \frac{1 + \exp(-\kappa l)}{1 - \exp(-\kappa l)} \right\} + \log \{1 - \exp(-2\kappa l)\} \right] \quad \text{Gl. 3-22}$$

Für Partikel mit identischem Zetapotenzial $\zeta_0 = \zeta_{0i} = \zeta_{0j}$ folgt:

$$V_{el} = \frac{\epsilon_r r_i r_j \zeta_0^2}{r_i + r_j} \log \{1 + \exp(-\kappa l)\} \quad \text{Gl. 3-23}$$

Die Dicke der elektrischen Doppelschicht entspricht der Debye-Länge $1/\kappa_D$:

$$x = \frac{1}{\kappa_D} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{e^2 \sum_i c_{ai} z_{ai}^2}} \quad \text{Gl. 3-24}$$

Hier ist c_{ai} die Ionenkonzentration außerhalb der Doppelschicht und z_{ai} deren Ladungszahl.

London-Van der Waals Potential

Zur Beschreibung der anziehenden van der Waals-Kräfte wird häufig die von Hamaker entwickelte Gleichung benutzt (Hamaker 1937).

$$V_{vdW} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2r_i r_j}{a^2 - (r_i + r_j)^2} + \frac{2r_i r_j}{a^2 - (r_i - r_j)^2} + \log \left\{ \frac{a^2 - (r_i + r_j)^2}{a^2 - (r_i - r_j)^2} \right\} \right] \quad \text{Gl. 3-25}$$

Die Hamakerkonstante A ist eine stoffsystemspezifische Größe und berechnet sich aus dem Dispersionskraftansatz von Lifshitz, der auch die Wechselwirkung mit

anderen Molekülen berücksichtigt (Lifshitz 1956; Bowen und Jenner 1995). Auf eine detaillierte Herleitung wird an dieser Stelle verzichtet.

Um andere Kräfte mit kurzer Reichweite berücksichtigen zu können, wird zu Gl. 3-21 ein weiterer Potentialterm V_s addiert.

$$V_{ges} = V_{vdW} + V_{el} + V_s \quad \text{Gl. 3-26}$$

Dieses zusätzliche Potential kann z.B. durch eine abstoßende Hydrathülle, durch anziehende hydrophobe Effekte oder durch anziehende magnetische Kräfte erzeugt werden.

Die Erweiterte DLVO-Theorie

Magnetisches Potential

Das magnetische Wechselwirkungspotential zwischen zwei Partikeln ist gegeben durch (Tsouris und Scott 1995; Tsouris und Yiacomou 1997).

$$V_{mag} = \frac{\left(\frac{1}{6}\pi x_i^3 \chi_i B\right)\left(\frac{1}{6}\pi x_j^3 \chi_j B\right)}{4\pi r^3 \mu_0} \times [(\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j) - 3(\hat{\mu}_i \cdot \hat{a})(\hat{\mu}_j \cdot \hat{a})] \quad \text{Gl. 3-27}$$

mit $\hat{\mu}_i$ dem Einheitsvektor des magnetischen Moments und \hat{a} dem Abstandsvektor von Zentrum zu Zentrum. Ein effektives Wechselwirkungspotential erhält man durch Integration über alle Partikelorientierungen im Magnetfeld. (Svoboda 1982) führt eine vereinfachte Approximationsfunktion für identische Partikel mit Radius r_i und Abstand r an, die auch im Rahmen dieser Arbeit für die Berechnung des Wechselwirkungspotentials in Abbildung 3-8 benutzt wird.

$$V_s = V_{mag} \cong -\frac{32\pi^2 r_i^6 \chi^2 B^2}{9\mu_0 r^3} \quad \text{Gl. 3-28}$$

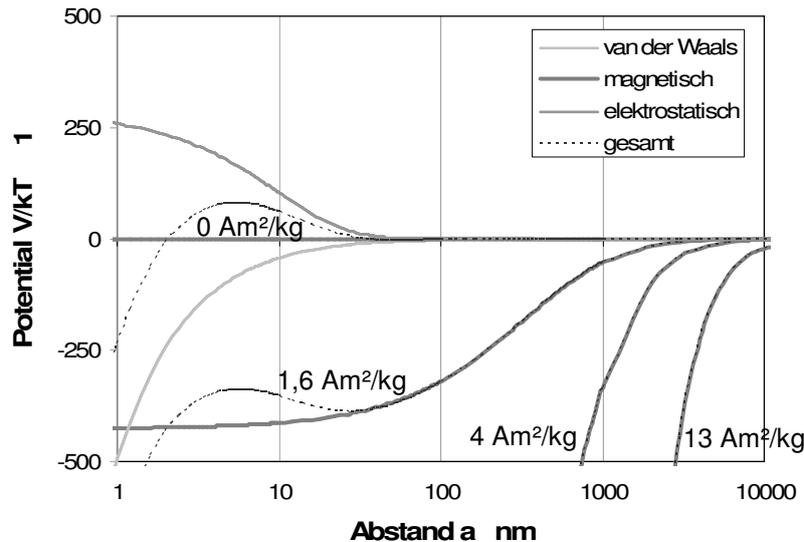


Abbildung 3-8: Potentialverlauf für Bayoxide E8709 bei verschiedenen Magnetisierungen zwischen $M=0$ und $M=13 \text{ Am}^2/\text{kg}$

In Abbildung 3-8 sind beispielhafte Potentialverläufe dargestellt, mit und ohne Berücksichtigung des magnetischen Potentials. Es ist erkennbar, dass bereits bei geringen Magnetisierungen das magnetische Potential die interpartikulären Wechselwirkungen weitestgehend dominiert. Die Reichweite der attraktiven Wechselwirkungen übersteigt dabei die klassischen Potentiale um mehrere Zehnerpotenzen und lässt damit bei ausreichend hoher Konzentration eine starke Agglomeration magnetisierter Partikel erwarten. Bei kleinen Konzentrationen bilden sich nur kleine Flocken. Dies wird insbesondere durch den mittleren Abstand zwischen den Partikeln und der Turbulenz der Strömung beeinflusst. Detailliertere Arbeiten bzgl. der erweiterten DLVO-Theorie sind von (Chantrell, Bradbury et al. 1982; Svoboda 1982; Svoboda 1987; Tsouris und Scott 1995; Yiacoumi, Rountree et al. 1996; Tsouris und Yiacoumi 1997; Chin, Yiacoumi et al. 2001) durchgeführt worden.

Der mittlere statistische Abstand ergibt sich aus der Anzahlverteilung der Partikel pro Volumeneinheit nach folgender Gleichung.

$$a_m = \sqrt[3]{\frac{0,74048 \cdot V_n}{\frac{1}{6} \pi \cdot n}}$$

Gl. 3-29

(Maryuta, Mladetski et al. 1974) gibt auch eine empirische Näherungsgleichung an.

$$a_m = 8,75 \cdot x_{50,0} \cdot c_V^{-0,65} \quad \text{Gl. 3-30}$$

Aus Smoluchowski (Gl. 3-31) folgt die zeitlich abhängige Anzahl Partikel als Funktion der Anfangszahl unter der Voraussetzung, dass jede Kollision zur Aggregation führt.

$$n = \frac{n_0}{1 + k_f n_0 t} \quad \text{Gl. 3-31}$$

$$k_f^{-1} = n_0 t_{1/2} = \frac{1}{8\pi a D_0} = \frac{3\eta}{4k_B T} \quad \text{Gl. 3-32}$$

Hydrodynamische Wechselwirkungen werden im Allgemeinen durch Anpassung des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. Geht man von ähnlichen Strömungsbedingungen und Wechselwirkungen aus, folgt die Abnahme der Flockungsrate mit abnehmender Partikelanzahl bzw. Konzentration (Urbina-Villalba, Toro-Mendoza et al. 2004). Dies führt zu kleineren Flocken und schwächeren Magnetkräften.

Außerdem gibt (Maryuta, Mladetski et al. 1974) eine Gleichung zur Berechnung eines kritischen Abstandes an, dessen Unterschreitung erforderlich ist, um Flockung herbeizuführen. Dabei wird auch eine Differenzgeschwindigkeit der Partikel berücksichtigt.

$$a_k = \frac{8}{3} \frac{L x_{50} \rho_P \mu_0 \chi}{18u\eta} H_0^2 \chi^2 \frac{x_{50}^6}{(x_{50} + 2a_m)^7} \quad \text{Gl. 3-33}$$

Mit u als Relativgeschwindigkeit der Partikel und L als Länge der Separationstrecke.

Monte Carlo Simulation

Aufbauend auf diesen Wechselwirkungspotentialen kann mittels einer Monte Carlo Simulation unter Nutzung des Metropolis-Algorithmus (Metropolis, Rosenbluth et al. 1953) die Konsequenz aus den einzelnen Potentialverläufen auf die Partikelkonfiguration in einem Kontrollraum dargestellt werden. Dabei werden die komplexen Vorgänge zwischen wechselwirkenden Partikeln, die sonst nur durch aufwändige DEM-Simulationen (Diskrete Elemente Methode) wiedergegeben werden könnten, auf ein stochastisches Problem reduziert (Castro, Silva et al. 2005). Das Ergebnis ist ein statistischer Mittelwert, der vom Ausgangszustand unabhängig ist.

Die Vorgehensweise ist die Folgende:

1. Ein zufälliger Zustand x_0 als Startzustand wird im Zustandsraum bzw. in der Zustandsfläche erzeugt und die Energie dieses Zustandes $E(x_0)$ wird mittels Gl. 3-26 errechnet. Dabei werden die Wechselwirkungen aller Partikel mit allen anderen Partikeln berücksichtigt.
2. Ein neuer Zustand y wird durch das Verändern der Position eines Partikels erzeugt. Es gilt $y = x_i + (2r - 1)\delta$, wobei r eine Zufallszahl zwischen null und eins und δ ein fest gewählter Abstand ist (Kim und Hoek 2002). Dies bedeutet, dass ein neuer Ort zufällig in einer festen Umgebung gewählt wird, wobei die verschiedenen Komponenten der räumlichen Dimensionen nicht notwendigerweise gleich sein müssen. Das zu verrückende Partikel wird entweder zufällig ausgewählt oder als Resultat einer vorgegebenen Reihenfolge.
3. Es wird nun die Energie des neuen Zustandes y berechnet und die Energiedifferenz zwischen den Zuständen y und x_i bestimmt, $\Delta E = E(y) - E(x_i)$. Zusätzlich wird die Wahrscheinlichkeit p_A berechnet, die aus der Boltzmann-Verteilung folgt (Metropolis, Rosenbluth et al. 1953): $p_A = \min\left(1, \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right)$.
4. Ist $\Delta E \leq 0$, so wird y als neuer aktueller Zustand akzeptiert. Ist $\Delta E \geq 0$, so wird y noch nicht verworfen, sondern wird mit der Wahrscheinlichkeit p_A als neuer aktueller Ort akzeptiert. Dazu wird eine gerade ermittelte Zufallszahl zwischen null und eins mit p_A verglichen und y nur dann akzeptiert, falls die Zufallszahl kleiner als p_A ist. Dabei beschreibt T die *Temperatur* des Systems und k stellt die Boltzmannkonstante dar. Durch diese Vorgehensweise soll vermieden werden, dass lokale Energiesenken als absolute Gleichgewichtszustände interpretiert werden. Falls der Zustand nicht akzeptiert wird, so bleibt der ursprüngliche Wert von x erhalten: $x_{i+1} = x_i$.
5. Die Simulation durchläuft alle Partikel mehrfach der Reihe nach oder zufällig bis ein Gleichgewichtszustand gefunden ist. Dieser ist durch die Anzahl der Verrückungen ohne Änderung des Zustandes charakterisiert.

Anwendung dieser Simulationsmethode auf die magnetische Flockung (Stolarski, Eichholz et al. 2007) werden von (Chantrell, Bradbury et al. 1982; Elimelech, Williams et al. 1998) beschrieben. (Skvarla und Zelenák 2003) zeigen eine Korrelation zwischen den Ergebnissen einer Monte Carlo Simulation (MCS) und experimentellen Untersuchungen auf Basis der integralen Form des magnetischen Wechselwirkungspotentials Gl. 3-28 nach (Svoboda 1982). Im Rahmen dieser Arbeit wird in der MCS das tatsächliche gerichtete magnetische Potential Gl. 3-27 nach (Tsouris und Scott 1995; Tsouris und Yiacoymi 1997) verwendet.

3.2.5. Magnetische Feldlinien

Eine einfache und leicht verständliche Form Magnetfelder zu charakterisieren, stellen die magnetischen Feldlinien dar. Hierbei wird die Richtung des Feldes durch die „Richtung“ der Feldlinien und die Intensität durch die „Dichte“ der Linien dargestellt, wie es in Abbildung 3-9 gezeigt wird.

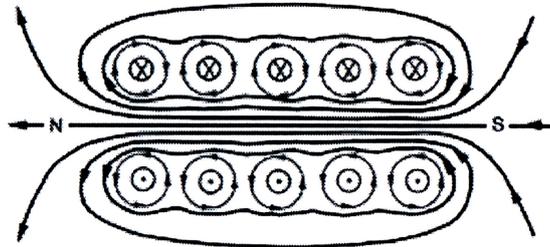


Abbildung 3-9 : Solenoidspule mit Feldlinien (SchulzentrumUtbremen/SekII 2007)

Die Pfeile an den Feldlinien geben die Krafrichtung auf einen magnetischen Nordpol einer Magnetnadel an. Der Ort, an dem die Feldlinien den Magneten bzw. eine stromdurchflossene Spule verlassen, wird als Nordpol, der Eintrittsort als Südpol bezeichnet. Zu erkennen ist, dass magnetische Feldlinien in sich geschlossen sind und damit weder Anfang noch Ende haben.

Längs der Feldlinie wirkt dabei eine Zugkraft, quer zur Feldlinie eine Druckkraft. Daraus folgt, dass sich Feldlinien nicht überkreuzen und ein Gleichgewicht zwischen Kräften darstellen.

3.2.6. Magnetfelderzeugung

Für die Erzeugung von magnetischen Feldern stehen heute verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Die älteste Art der Magnetfelderzeugung ist der natürlich vorkommende Permanentmagnet, der zu Beginn des 20. Jahrhunderts aber nur zur Separation von Trockenprodukten, wie z.B. Eisenteile aus Abfall, genutzt wurde. Mit der Entwicklung leistungsfähiger Permanentmagnetmaterialien und starker Elektromagneten hat deren Anwendung aber auch in der Fest-Flüssig-Trennung immer mehr an Bedeutung gewonnen.

Permanentmagnete

Der Vorteil der Permanentmagneten liegt in der Erhaltung der Magnetisierung ohne weitere Energiezufuhr, dabei ist die Langzeitstabilität der remanenten Magnetisierung bei modernen Magnetwerkstoffen sehr hoch. Demgegenüber steht allerdings die nicht regelbare, temperaturabhängige und im Vergleich zu

Elektromagneten und Supramagneten geringe Feldausdehnung und Inhomogenität des Feldes. Eine Ausnahme bilden schaltbare Permanentmagneten in Rückschlussrahmenbauweise (Abbildung 3-10). Im Einschaltzustand wird der magnetische Schluss über den langen Weg über Rückschlussrahmen und Spalt gewährleistet, während in der Ausschaltposition die Pole direkt auf kurzem Weg über den Rückschlussrahmen verbunden sind.

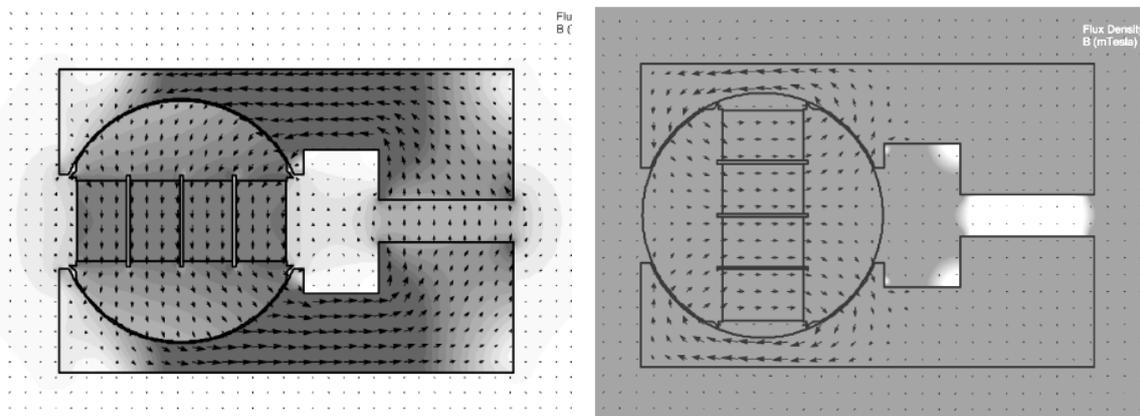


Abbildung 3-10: Magnetfeldverlauf eines schaltbaren Permanentmagneten (dunkel: starkes Feld, hell: schwaches Feld) - links: Zustand ein, rechts Zustand aus (Hoffmann 2003)

Zur Herstellung von Hartferrit-Magneten werden Sinterwerkstoffe aus Metalloxiden ($\text{BaO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$) verwendet. Eine weitere Gruppe der Permanentmagneten sind die AlNiCo-Magnete und die Seltenerd-magnete (Samarium-Kobalt, Neodym-Eisen-Bor) mit besonders hohem Energieprodukt.

Elektromagnet

Die Elektromagneten bieten eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Magnetfeldern, die vor allem bei der Homogenität des Feldes und beim Produkt von Stärke und Volumen den Permanentmagneten überlegen sind. Wie bereits in 3.2.1 beschrieben, erzeugt ein stromdurchflossener Leiter ein Magnetfeld. Die durch eine ungekühlte Luftspule erzeugte Flussdichte ist allerdings relativ schwach. Einflussnahme auf die Wärmeentwicklung ist nur durch die Variation des Ohmschen Widerstandes über die Drahtdicke möglich.

Zur weiteren Steigerung der Flussdichte kann auch eine Wasserkühlung zur Aufnahme der durch den elektrischen Widerstand des Leiters dissipierten Energie vorgesehen werden. Durch einfache Kühlung von außen können bereits erhebliche Steigerungen der Flussdichte erreicht werden. Eine aufwendigere aber auch deutlich effektivere Art der Kühlung erlaubt die Verwendung von kühlwasserdurchflossenen Hohlleitern.

Die höhere Leistung und bessere Regelbarkeit der Elektromagneten verglichen mit den Permanentmagneten erkauft man sich mit hohen Energie- und Anschaffungskosten.

In Abbildung 3-11 ist eine der hier verwendeten sog. Solenoidspulen oder Luftspulen mit Rückschlussrahmen gezeigt. Der Feldverlauf in der Bohrung ist ein Resultat der Überlagerung des eigentlichen Spulenfeldes und des Feldes des Rückschlussrahmens.

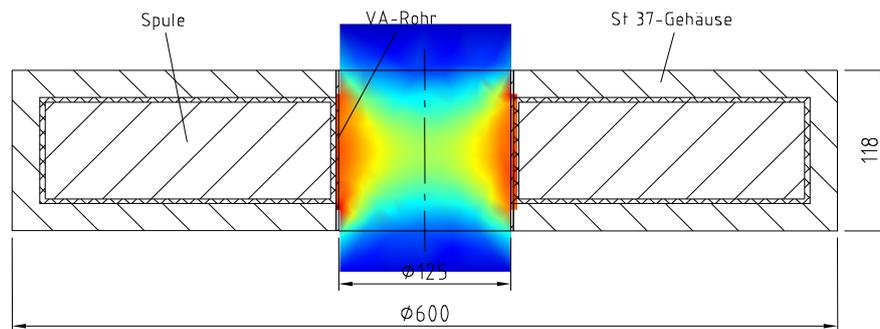


Abbildung 3-11: Feldverlauf in der Bohrung eines Steinert Elektromagneten in Rückschlussrahmenbauweise

Supraleitende Magnete

Die modernste Form der Magnetfelderzeugung konnte durch die Einführung der Supratechnik erreicht werden. Die Vorteile von supraleitenden Elektromagneten liegen im geringen spez. Energieverbrauch des Systems, der sich hauptsächlich aus der zur Kühlung auf Tiefsttemperaturen (ca. 4,2 K) benötigten Energie ergibt. Mit Flussdichten von über 20T sind sie den Elektromagneten bei weitem überlegen. Bei dieser Technologie wird das Verhalten einiger spezieller Legierungen (NbTi, Nb₃Sn, V₃Ga) bei tiefen Temperaturen genutzt. Die Supraleitung ist ein makroskopisches Quantenphänomen, das auf der Überführung von Cooper-Elektronen-Paaren in den Grundzustand beruht. Im Grundzustand transportieren die Elektronen keine Entropie, daher geht der elektrische Widerstand von Supraleitern gegen null (BCS-Theorie) (Bergmann, Schäfer et al. 1999).

Die Schwierigkeiten bei der Drahtherstellung aus den spröden Ausgangsstoffen machen die supraleitenden Magneten allerdings im Vergleich zu den herkömmlichen Elektromagneten sehr teuer in der Anschaffung. Die Drähte in der Spule eines solchen Magneten bestehen aus sogenannten Filamenten (siehe Abbildung 3-12), die in einen Kupferdraht eingebracht sind. Bei Überschreiten der Sprungtemperatur, bei der Supraleitung in Normalleitung übergeht, übernimmt das Kupfer aufgrund des geringeren Widerstandes bei Normalleitung die Stromleitung.

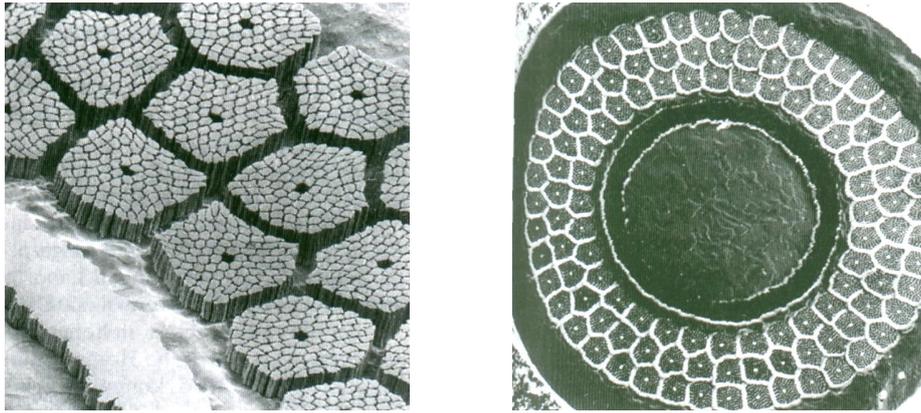


Abbildung 3-12: links: einzelne Filamente, rechts: supraleitender Draht (Bergmann, Schäfer et al. 1999)

Während bis vor wenigen Jahren flüssiges Helium zur Erzeugung der tiefen Temperaturen notwendig war, hat sich heute immer mehr die cryogenfreie Direktkühlung der Magnetspule im Vakuum durchgesetzt.

3.3. Magnetseparation

In der Magnetseparation werden zwei grundsätzliche Verfahren, die Offene-Gradienten-Magnet-Separation (OGMS) und die Hoch-Gradienten-Magnet-Separation (HGMS) unterschieden. Beide Verfahren sollen nun kurz erläutert werden.

3.3.1. OGMS

Bei der OGMS wird eine Abscheidung durch die auf das Partikel wirkende magnetische Kraft resultierend aus dem natürlichen Gradienten des Magnetfeldes erzielt. Diese liegen im Bereich einiger 10T/m. Die Partikel werden dabei durch die Magnetkraft in ihrer Bewegungsrichtung oder in der Geschwindigkeit der Bewegung beeinflusst. OGMS Systeme haben zwar in ihrer Wirkung meist eine größere Reichweite als HGMS Magnetsysteme sind aber durch den geringen Feldgradienten zur effizienten Abtrennung von feinsten Partikeln unterhalb 50µm nicht geeignet. Dennoch finden sie als sog. Aushebe- oder Trommelscheider vor allem in der Lebensmittelindustrie große Anwendung zum Schutz nachgeschalteter Verfahrensapparate vor abgefallenen Metallteilen, wie Schrauben bzw. vor magnetischen Metallteilen im Lebensmittel selbst (Abbildung 3-13a/b). Der klassische Trommelscheider (a) trennt die magnetischen Anteile eines Schüttgutes durch Ablenken. Beim Aushebescheider (b) wird das Rohgut unter der

Magnettrommel durchgeführt, die magnetischen Teilchen aus dem Schüttgut ausgehoben und über die Trommel abtransportiert.

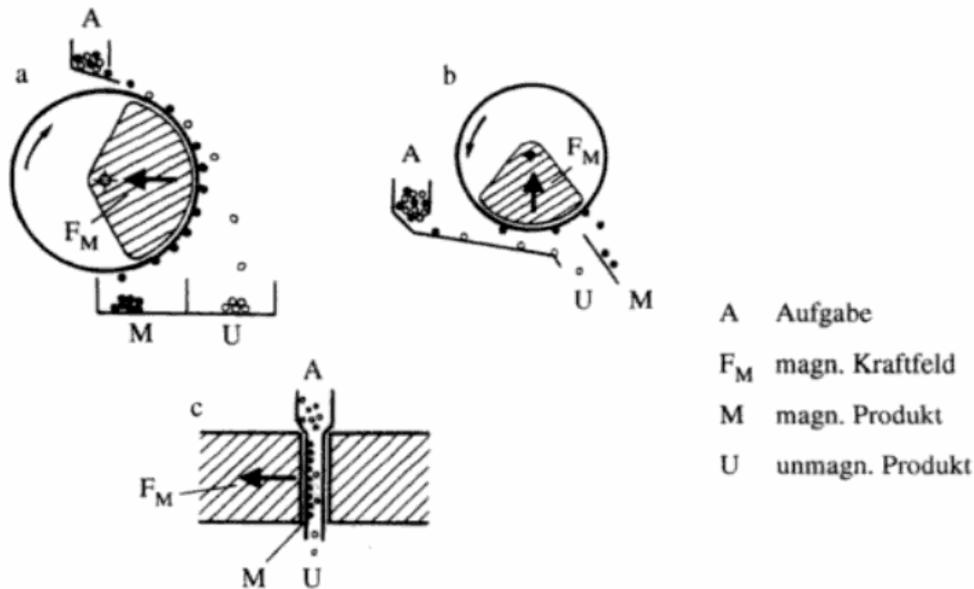


Abbildung 3-13: links: Prinzipien gängiger OGMS-Magnetscheider (a-Umlenken, b-Ausheben, c-Rückhalten) (Brauer 1995)

Auch der Betrieb als „Magnetische Barriere“ oder „Magnetische Falle“ im Bereich der Fest-Flüssig-Trennung nach dem Rückhalteprinzip ist bereits umgesetzt (Abbildung 3-13c).

Im Bereich der Bioseparation kommen OGMS-Verfahren bei fast allen käuflich zu erwerbenden Kit-Lösungen zur Proteinaufreinigung bzw. DNA-Isolierung (Uhlen 1989) zum Einsatz. Im Wesentlichen wird hier die magnetische Trennung durch das Anlegen eines Permanentmagneten an die Gefäßwand erreicht. Auch halb- und vollautomatische Systeme zur Verarbeitung einer großen Anzahl von Proben mit geringen Volumina arbeiten nach diesem Prinzip. Im Laboralltag werden zwar häufig große permanentmagnetische Platten zur Magnetbeadaufbereitung und -abtrennung im Maßstab bis ein Liter eingesetzt, es handelt sich aber dabei eher um eine Maßnahme zur Verringerung der Wartezeit, als um eine effiziente Abtrennung.

Für große Durchsätze und im Bereich sinnvoller Partikelgrößen für die selektive Magnetseparation sind OGMS-Verfahren nicht gut geeignet.

3.3.2. HGMS-Filter

Als besser geeignete Alternative zu den OGMS-Verfahren konnten sich zur Abtrennung kleiner Partikel bis unterhalb von $1\mu\text{m}$ Hoch-Gradienten-Magnet-Separationsverfahren im Bereich der Bergbauindustrie durchsetzen. In Abbildung

3-14 ist ein vereinfachtes Funktionsschema eines Hochgradientenmagnetseparators dargestellt.

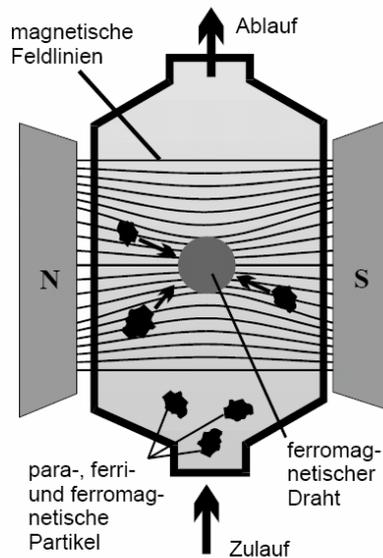


Abbildung 3-14: Prinzip der HGMS (Franzreb 2001)

Herzstück dieses Separationsverfahrens ist eine ferromagnetische Matrix, die in ein äußeres Magnetfeld eingebracht ist. Eine solche Matrix kann aus Drahtgeweben, gestanzten Blechen oder auch Metallkugeln bestehen. Die Matrix ist in Abbildung 3-14 als Einzeldraht im Querschnitt veranschaulicht. Der Draht wird durch das externe Feld magnetisiert und polarisiert. Dadurch wird das Hintergrundfeld stark verzerrt. Es kommt zur Ausbildung starker Gradienten, die nach Gl. 3-13 zu hohen Kräften auf die Partikel zur Matrix hin führen. Ähnlich einem Tiefenfilter ist die Aufnahmekapazität der Matrix limitiert. Zur Entfernung der abgeschiedenen Teilchen muss das Magnetfeld abgeschaltet und die Matrix gespült werden, was in der dargestellten Bauweise nur einen zyklischen Betrieb zulässt. Dies hat zur Folge, dass hohe Durchsätze, wie bei kontinuierlichen Verfahren nur schwer möglich sind. Durch HGMS-Verfahren können sehr hohe Abscheidegrade (Gerber und Birss 1983; Franzreb 2001) auch bei Partikelgrößen unterhalb $1\mu\text{m}$ erreicht werden. Die meisten Berechnungsverfahren für HGMS Systeme basieren auf dem Einzeldrahtmodell.

Einzeldrahtmodell

Die Magnetisierung eines zylindrischen Einzeldrahtes in einem homogenen Magnetfeld kann nach Gl. 3-34 berechnet werden (Watson 1973; Watson 1997).

$$M_d(H_0) = \begin{cases} \frac{H_0}{D_d} & \text{für } H_0 < D_d \cdot M_{d,satt} \\ M_{d,satt} & \text{sonst} \end{cases} \quad \text{Gl. 3-34}$$

Für den Fall, dass das externe Feld ausreichend stark ist, den Draht in die Sättigung zu magnetisieren, gelten folgende Gleichungen:

$$H_x(x_a, y_a) = M_d \frac{x_a \cdot y_a}{(x_a^2 + y_a^2)^2} \quad \text{Gl. 3-35}$$

$$H_y(x_a, y_a) = H_0 + \frac{M_d}{2} \frac{y_a^2 - x_a^2}{(x_a^2 + y_a^2)^2} \quad \text{Gl. 3-36}$$

$$H(x_a, y_a) = \sqrt{H_x^2 + H_y^2} \quad \text{Gl. 3-37}$$

Die Variablen x_a und y_a sind die auf eine systemcharakteristische Länge, meist den Drahtdurchmesser a , normierten Raumrichtungen senkrecht zur Drahtachse. Das Hintergrundfeld mit der Stärke H_0 verläuft in x-Richtung.

In den Polbereichen kommt es zur Überlagerung gleichgerichteter Felder, während zwischen den Polen die magnetischen Feldlinien entgegengesetzt ausgerichtet sind (siehe Abbildung 3-15). Dies führt zur Verstärkung des Feldes an den Polen des Drahtes und einer Schwächung des Feldes in den Bereichen zwischen den Polen.

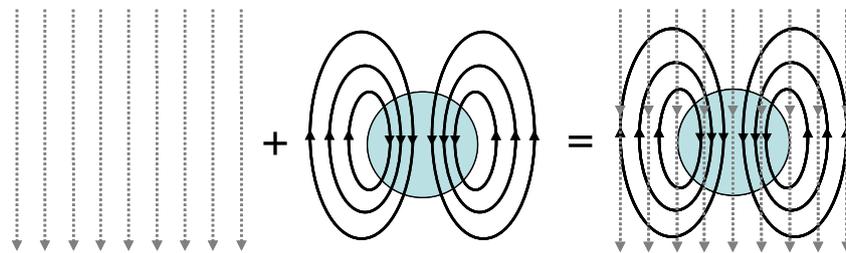


Abbildung 3-15: Überlagerung von Hintergrundfeld und Feld des magnetisierten Einzeldrahtes im Querschnitt

Berechnet man Isosfeldstärkelinien gemäß Abbildung 3-16 links, so erkennt man, dass die Niedrigfeldbereiche in ihrer Feldstärke unterhalb der Feldstärke des Hintergrundfeldes liegen. Es bildet sich also eine Feldsenke aus, die verhindert, dass sich ferro- bzw. paramagnetische Partikel dort abscheiden.

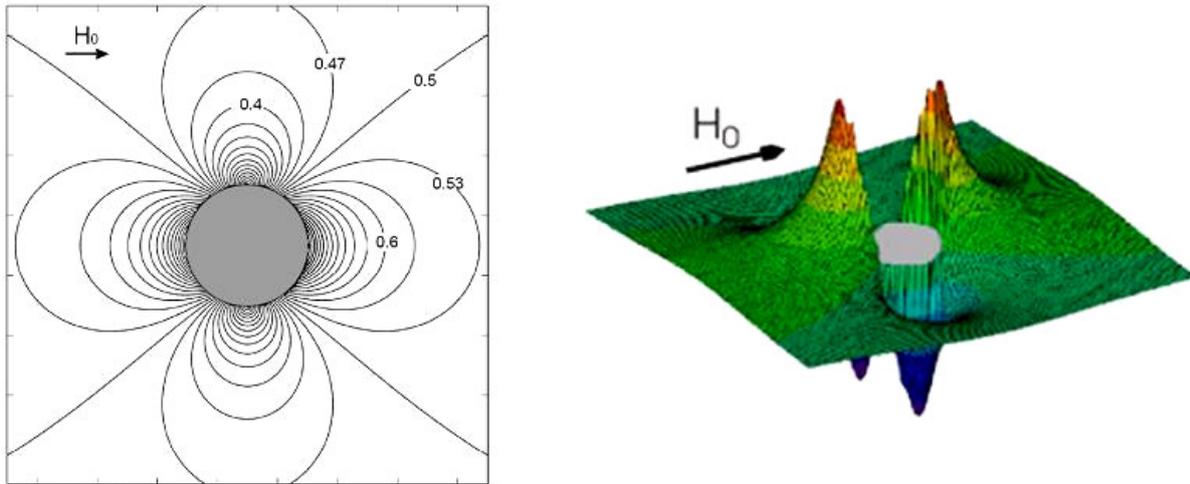


Abbildung 3-16: Feldverlauf um einen Einzeldraht im externen Feld der Stärke H_0 - links: Darstellung mit Isofeldstärkelinien, rechts: Darstellung in 3D (Hoffmann 2003)

Damit erhöht sich der Gradient des Feldes in der Nähe des Drahtes. Nach Gl. 3-13 wirkt eine magnetische Kraft auf ferro- bzw. paramagnetische Partikel zu den Hochfeldregionen und auf diamagnetische Partikel zu den Niedrigfeldregionen hin. Aufgrund der geringen Suszeptibilität reicht allerdings dieser Abscheidemechanismus zur direkten Abscheidung von diamagnetischen Bioprodukten nicht aus. Mit der Nutzung der magnetischen Trägerpartikel stehen mehrere Zehnerpotenzen stärkere Magnetkräfte zur Verfügung.

(Stekly und Minervini 1976; Wagner, Stolarski et al. 2009) beschreiben auch den Einfluss der Drahtform auf den Feldverlauf und die Abscheiderate. Mittels moderner Simulationsprogramme wie Comsol Multiphysics™ und Terra Analysis Quickfield™ ist es möglich, den Verlauf der Magnetfelder bei bekannten Magnetisierungseigenschaften sehr genau zu berechnen.

Je nach Strömungsrichtung werden longitudinale, transversale und axiale Anordnung unterschieden. Daraus ergeben sich auch Unterschiede in Art und Form der Partikelanlagerungen. Bei senkrechter Anströmung des Drahtes, parallel zu H_0 , lagern sich die Partikel um den Staupunkt auf der Drahtoberfläche an. Ist die Anströmrichtung senkrecht zu H_0 und der Drahtachse, lagern sich die Partikel im Bereich der höheren Stromliniendichte seitlich des Drahts an.

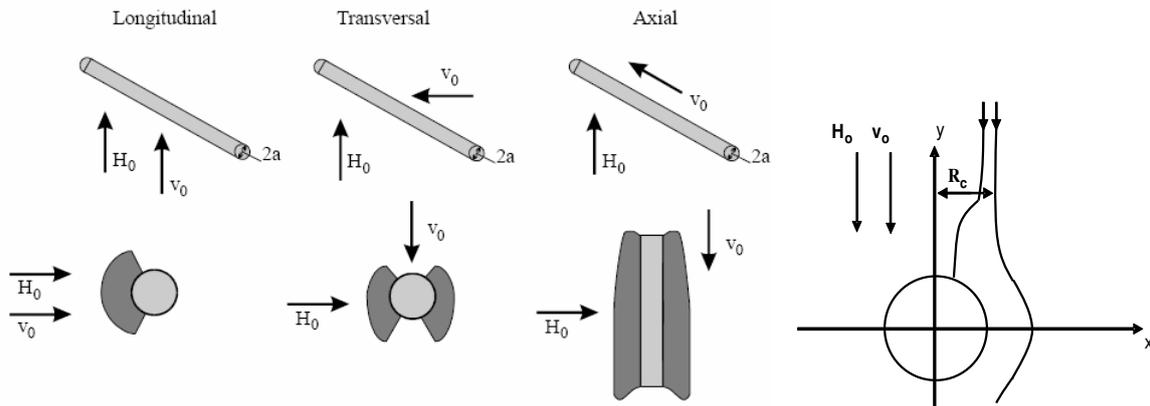


Abbildung 3-17: links: Einfluss der Anströmrichtung und Feldrichtung auf die Partikelanlagerung, rechts: Definition des Einfangradius bei longitudinaler Anordnung

Die Stromlinie auf der sich ein Partikel dem Draht nähert und mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gerade noch abgeschieden wird, nennt man Grenzstromlinie. Für ein Partikel auf der Grenzstromlinie gleichen sich Strömungskräfte und Magnetkraft aus. Zur Verdeutlichung dieses Grenzfalles wird in Abbildung 3-17rechts der Einfangradius R_c eingeführt.

Der Einfangradius R_c beschreibt den Abstand senkrecht zur Anströmrichtung der Grenzstromlinie. Nach (Franz und Franzreb 1998) ist mit Gl. 3-38 R_{ca} in Abhängigkeit von der Anströmgeschwindigkeit, dem Drahtradius a , der Stärke des äußeren Feldes, Partikelgröße b und Magnetisierung für schleichende Zylinderumströmung näherungsweise berechenbar.

$$R_{c_a} \cong \frac{3}{4} \sqrt{3} \left(\left| \frac{v_m}{v_0} \right| \right)^{\frac{1}{3}} \left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{v_m}{v_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \right] \quad \text{Gl. 3-38}$$

$$v_m = \frac{2}{9} \mu_0 \cdot \Delta \kappa \cdot M_D H_0 \frac{b^2}{a \eta} \quad \text{Gl. 3-39}$$

Berechnung der Abscheideeffizienz von HGMS-Filtern

Ausgehend von einer statistischen Verteilung der Partikel über den Leerrohrquerschnitt kann nun die Abscheideeffizienz als Quotient aus durch Einfangradius aufgespannter Einfangfläche und Leerrohrquerschnitt berechnet werden.

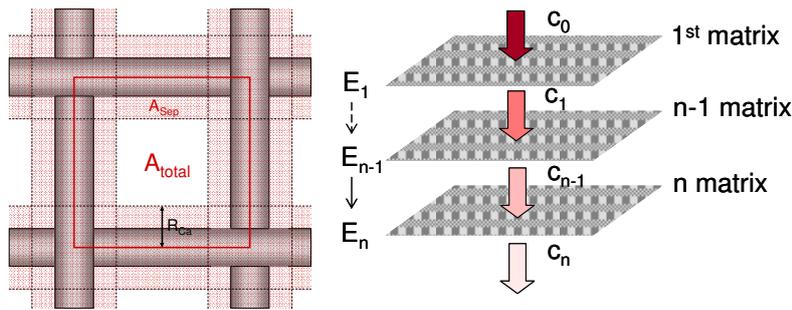


Abbildung 3-18: links: Schematische Darstellung der Berechnung des Einfangradius einer Einheitsmasche, rechts: Serienschaltung von Drahtmatrizen

$$E_{\text{single}} = \frac{A_{\text{sep}}(R_{Ca})}{A_{\text{total}}} \quad \text{Gl. 3-40}$$

Für mehrschichtige geordnete HGMS-Matrizen resultiert der Abscheidegrad aus Reihenschaltung der Einzelemente. Entsprechend ergibt sich für die Berechnungsvorschrift folgendes:

$$E_n = E_{\text{single}} \cdot \sum_{i=0}^{n-1} (1 - E_{\text{single}})^i \quad \text{Gl. 3-41}$$

Auf die Berechnung ungeordneter Matrizen, z.B. Stahlwolle, soll im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Informationen hierzu sind in (Gerber und Birss 1983; Svoboda 1987) zusammengefasst.

Experimentell folgt der Gesamttrenngrad aus der gravimetrischen Analyse der eingehenden und der austretenden Ströme. Nach Bestimmung der Konzentrationen folgt für den Abscheidegrad:

$$E = \frac{(1 - c_{\text{aus}})}{c_{\text{ein}}} \quad \text{Gl. 3-42}$$

3.3.3. Übersicht relevanter Trennapparate

Die folgenden Abschnitte stellen verschiedene Magnetscheider vor, die im Bereich der Bioseparation bereits einen Einsatz finden oder zumindest aufgrund ihres Konzeptes geeignet dazu wären.

Starkfeldmagnetscheider - Bauart Jones

Der Magnetscheider nach Jones (Kellerwessel 1991) geht aus einer Kombination von starken Magnetfeldern mit magnetisierbaren Matrizen (Frantz 1937) hervor. In der ersten 1955 vorgestellten Konstruktion bestanden die Matrizen aus geriffelten Platten, die im äußeren Magnetfeld hohe Gradienten erzeugen.

Der Abscheider arbeitet quasikontinuierlich. Erreicht wird dies durch einen Rotor, der in verschiedene Trennkammern unterteilt ist. Jede Trennkammer durchläuft schrittweise Zonen, in denen magnetisch abgeschieden, gewaschen und gespült wird.

Steinert HGF

Der Steinert Hochgradientenfilter HGF ist in verschiedenen Baugrößen erhältlich und vor allem zur Entfettungsbadaufreinigung in der Automobilindustrie entwickelt worden. Es existiert aber auch ein Prototyp zum Einsatz in der selektiven Magnetseparation zur Verarbeitung von Biosuspensionen (Meyer, Hansen et al. 2005; Schultz, Syldatk et al. 2007).

Die Matrix besteht aus rechteckigen gewobenen Drahtmatrizen, die in einem Strömungskanal zwischen den Polen eines magnetischen Rückschlussrahmens platziert sind. Besonders erwähnenswert ist die Erzeugung des Magnetfeldes. Dieses wird durch einen schaltbaren Permanentmagneten erzeugt. Die Drehung des Magneten erfolgt über einen Elektromotor (Abbildung 3-19).

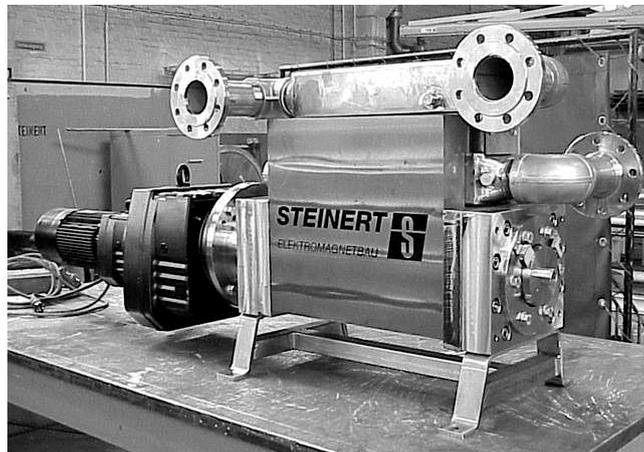


Abbildung 3-19: Steinert HGF mit Einsatzmöglichkeit im Bereich der Magnetseparation für Bioprodukte

Rotor-Stator HGMS

Beim sog. RSMS findet die Filtration ähnlich wie bei herkömmlichen HGMS Filtern an ferromagnetischen Drahtmatrizen statt. Wenn die Kapazität des Filters erreicht ist,

erfolgt die Abreinigung nun aber nicht allein durch Spülen des Filters, sondern zusätzlich wird die Abscheidematrix in Rotation versetzt (Franzreb und Reichert 2005). Um ein Mitrotieren der Flüssigkeit zu vermeiden und dadurch ein Höchstmaß an hydrodynamischen Scherkräften zur Partikelentfernung zu erzeugen, ist der Abreinigungsmechanismus nach dem Rotor-Stator Prinzip aufgebaut.

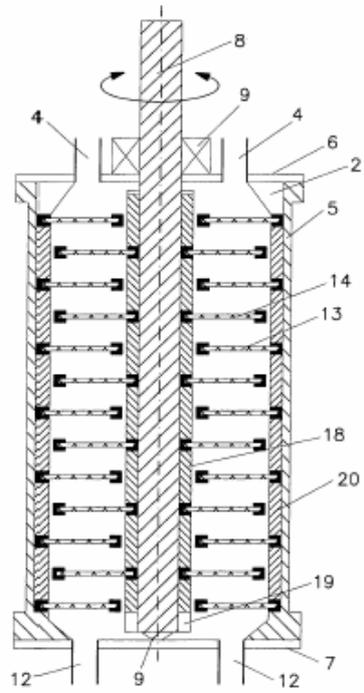


Abbildung 3-20: Rotor-Stator-HGMS für Bioseparation (Franzreb und Reichert 2005)

Magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration

Bei der magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration wird der klassischen Kuchenfiltration ein homogenes oder inhomogenes Magnetfeld überlagert. Dadurch ergeben sich neue Freiheitsgrade für den Filtrationsprozess, die auch in der Bioseparation (Eichholz, Stolarski et al. 2008) genutzt werden können. Das Verfahren ist vor allem für höhere Adsorbenskonzentrationen entwickelt worden. Als Konsequenz aus den höheren Konzentrationen und der Überlagerung mit einem Magnetfeld treten interpartikuläre magnetische Wechselwirkungen nach Gl. 3-26 und externe Magnetkraft nach Gl. 3-13 auf (Abbildung 3-21).

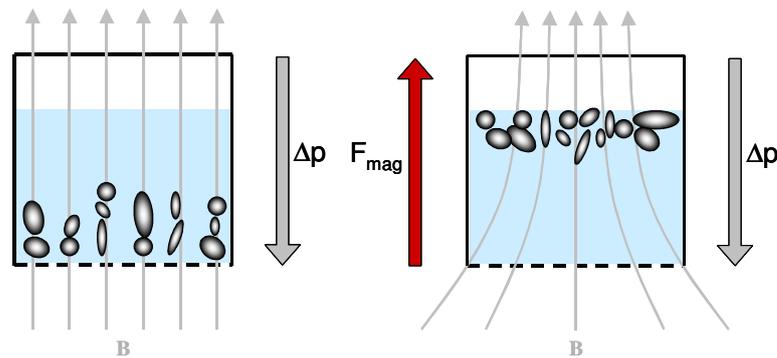


Abbildung 3-21: Verhinderung der Kuchenbildung durch externe magnetische Kräfte

Durch die Strukturierung des Filterkuchens entsprechend Abbildung 3-21links wird der Durchströmungswiderstand reduziert und daher die Kuchenfiltration beschleunigt (Fuchs, Stolarski et al. 2006). Ist die externe Kraft der Druckkraft entgegengerichtet verzögert sich die Kuchenbildung. Hierdurch strebt der spezifische Kuchenwiderstand r_c zu Beginn der Filtration einen Wert nahe Null an und der Filtrationsprozess wird erheblich beschleunigt. Insbesondere dieser Betriebsmodus im inhomogenen Feld ist interessant für die diskontinuierliche Bioseparation. Auch Bestrebungen diese Art der Separation in ein kontinuierliches Verfahren auf Basis des Trommelfilters zu übertragen sind vielversprechend (Fuchs 2005).

Expanded Bed Adsorptions-Chromatographie

Um die wirtschaftlichen Vorteile einer direkten Endreinigung ohne vorgeschalteter Produktisolierung unter Verwendung chromatographischer Verfahren nutzen zu können, ist die Expanded Bed Adsorptions-Chromatographie (EBA) entwickelt worden. Bei diesem Verfahren liegen die Chromatographiekörper nicht mehr als Festbett in der Säule vor, es handelt sich vielmehr um eine fluidisierte Schüttung, die gegen die Gewichtskraft von der Biosuspension durchströmt wird. Im Verlauf kommt es dabei zur Auflösung der Festbettstruktur und Erhöhung der Porosität. Es besteht daher die Möglichkeit, sowohl Feststoffpartikel wie Zelltrümmer als auch gelöste Moleküle gleichzeitig abzutrennen. Das Verfahren vereinigt also mehrere Funktionen und übernimmt hauptsächlich Aufgaben der Zwischenreinigung. Dies führt zur Reduktion der Anzahl der Gesamtschritte und erhöht damit die Verfahrenseffizienz unter Beibehaltung von Durchsatz und Reinheit des Produktes.

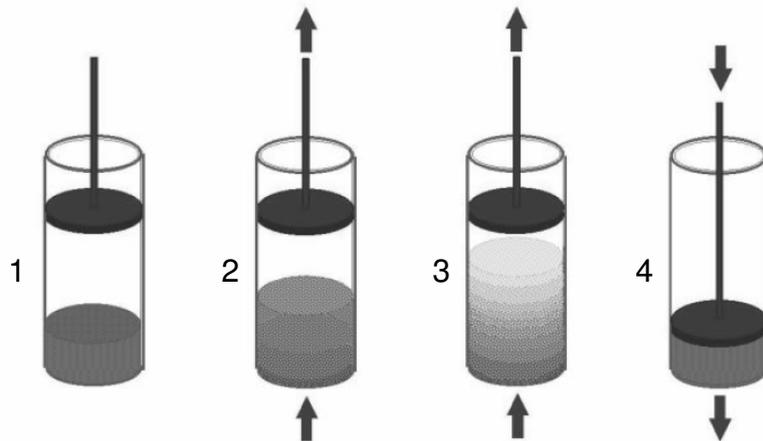


Abbildung 3-22: Schematische Darstellung des Prozessablaufs bei der Expanded Bed Adsorptions-Chromatographie (Münkel 2007)

Die Funktionsprinzipien der Expanded Bed Adsorption sind in Abbildung 3-22 schematisch dargestellt. Zu Beginn eines Prozesszyklus werden die sedimentierten Adsorbenspartikel (1) mit Equilibrierungslösung fluidisiert (2). Die Probe wird in das ausgedehnte Bett aufgegeben und es kommt zur Anlagerung des Wertstoffs an die Adsorbenspartikel (3). Anschließend werden die Partikel gewaschen, um Verunreinigungen aus der Säule zu entfernen. Die Elution kann je nach Fließrichtung des Elutionsmittels in gepacktem (4) oder expandiertem Bett erfolgen. Diese Methode wird bereits industriell für die Bioseparation eingesetzt.

Weitere Methoden, die derartige Funktionenvereinigungen ausnutzen, sind die Membranchromatographie und die Selektive Magnetseparation (Safarik, Safarikova et al. 1995).

Die Selektive Magnetseparation stellt ein direktes Konkurrenzverfahren zur Expanded Bed Adsorptions-Chromatographie dar. (Hubbuch, Matthiesen et al. 2001) stellt die Verfahren vergleichend gegenüber und kommt zu dem Schluss, dass „magnetic fishing“ deutliche Vorteile haben kann. Das Ergebnis einer Studie der Dechema, die die ökologischen Auswirkung der beiden Verfahren betrachtet, bescheinigt der Magnetseparation ebenfalls großes Potential im Bezug auf Ökosystemqualität, Ressourcenschonung und Gesundheit (Abbildung 3-23).

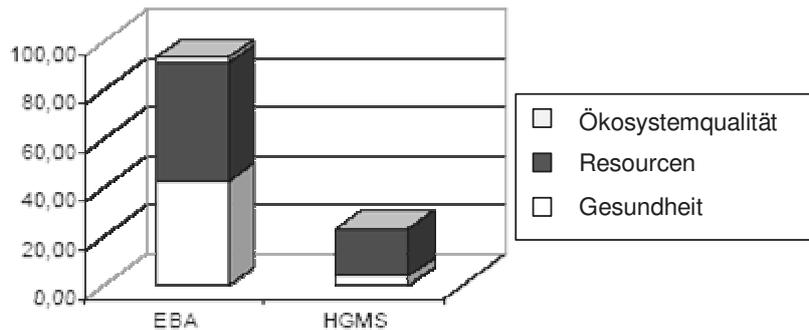


Abbildung 3-23: Wirtschaftlichkeitsanalyse für EBA und HGMS

Magnetfeldüberlagerte Zentrifugation

Aus der Literatur sind keine wissenschaftlichen Arbeiten über apparative Umsetzung der magnetfeldüberlagerten Zentrifugation bekannt. Aus der einschlägigen Patentliteratur gehen jedoch verschiedene konstruktive Lösungen hervor.

So beschreibt (Gilreath 1970; Thakor 1996; Cassaday 2000) die Anwendung der Magnetkraft gleichgerichtet zur Zentrifugalkraft. (Thakor 1996; Cassaday 2000) nennen in diesem Zusammenhang sogar die Anwendung in der Bioseparation unter Verwendung funktioneller Partikel.

Die Nutzung der Magnetkraft nach dem HGMS-Prinzip im Zentrifugalfeld wird von (Peck jr. 1923a; Peck jr. 1923b) genannt. Die Erzeugung des Magnetfeldes erfolgt durch mitrotierende Spulen, die auf Eisenkerne aufgebracht sind. Die Apparate arbeiten nach Angabe des Autors kontinuierlich.

3.4. Zentrifugation

3.4.1. Sedimentation im Erdschwerefeld

Unter Sedimentation versteht man das durch eine Dichtedifferenz und ein Schwerefeld getriebene Absinken der schweren festen Phase durch die leichte fluide Phase hindurch. Von besonderem Interesse sind dabei die Einflussgrößen Viskosität, Teilchengröße, Feststoffkonzentration und Dispergierzustand.

Sedimentation einer Einzelkugel (ideal verdünnte Suspension)

Eine in einer viskosen Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit w absinkende Einzelkugel des Durchmessers x erfährt im Erdschwerefeld nicht nur ihre Gewichtskraft F_G , sondern auch eine durch die Umströmung verursachte Widerstandskraft F_W und eine Auftriebskraft F_A . Es gilt:

$$F_W = F_G - F_A \quad \text{Gl. 3-43}$$

Die Widerstandskraft ist gegeben durch:

$$F_W = \frac{\pi}{8} \rho_l x^2 w^2 c_w(\text{Re}) \quad \text{Gl. 3-44}$$

wobei für schleichende Umströmung ($\text{Re} \leq 0,25$ meist auch $\text{Re} < 1$), was für Fest-Flüssig-Trennaufgaben meist gegeben ist, für den Widerstandsbeiwert c_w mit ausreichender Genauigkeit gilt:

$$c_w(\text{Re}) = \frac{24}{\text{Re}} \quad \text{Gl. 3-45}$$

$$\text{Re} = \frac{w \cdot x \cdot \rho_l}{\eta_l} \quad \text{Gl. 3-46}$$

Dabei ist η_l die dynamische Viskosität. Die Differenz aus Gewichtskraft und Auftriebskraft berechnet sich wie folgt.

$$F_G - F_A = \frac{\pi}{6} x^3 (\rho_s - \rho_l) g \quad \text{Gl. 3-47}$$

Aufgelöst nach der Teilchengeschwindigkeit ergibt sich aus der Kräftebilanz Gl. 3-43 die Stokes'sche Sinkgeschwindigkeit w_{St} .

$$w_{St} = \frac{(\rho_s - \rho_l) g}{18 \eta_l} x^2 \quad \text{Gl. 3-48}$$

Die durch die Gleichung beschriebene Geschwindigkeit stellt sich nach zu vernachlässigender Beschleunigungsstrecke ein.

Sedimentation nicht ideal verdünnter Suspensionen polydisperser Systeme

In einer Suspension, in der man nicht mehr, wie bei der ideal verdünnten Suspension, davon ausgehen kann, dass die einzelnen Partikel nicht miteinander wechselwirken, kann die Sedimentation nicht mehr als Sedimentation von Einzelkugeln betrachtet werden. Aufgrund von anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen nach 3.2.4 und hydrodynamischen Wechselwirkungen beeinflussen sich die Teilchen gegenseitig und führen so zu beschleunigenden oder verlangsamenden Effekten. Die Beeinflussung hängt dabei sehr stark vom Teilchenabstand, d.h. von der Feststoffkonzentration ab.

Es gibt verschiedene theoretische Ansätze für die Abhängigkeit der tatsächlichen Sinkgeschwindigkeit w von der Feststoffvolumenkonzentrationen c_V für den Bereich der Zonensedimentation. Hier soll nur der bekannteste von Richardson und Zaki genannt werden (Stahl 2004).

$$\frac{w}{w_{St}} = (1 - c_V)^{4,65}$$

Gl. 3-49

Auch dieser Ansatz geht von Einzelpartikeln aus. In der Realität kommt es aber meistens zur sogenannten Selbstflockung. Dabei bilden die Primärpartikel aufgrund von interpartikulären Wechselwirkungen (siehe 3.2.4) lose Agglomerate aus, die aufgrund des größeren Partikeldurchmessers ($w_{St} \sim x^2$) schneller sinken. Bei sehr kleinen Partikeln, wie z.B. Bioprodukten, die kaum zur Selbstflockung neigen, kann eine Sedimentation nur durch eine Zwangsflockung mit einem Flockungsmittel oder durch Veränderung der Elektrolytkonzentration erreicht werden.

3.4.2. Sedimentation im Zentrifugalfeld

Die Zentrifugation ist eines der klassischen Verfahren der Fest-Flüssig-Trennung und kommt zudem auch im Downstream-Processing von Bioprodukten in der Produktisolierung verstärkt zum Einsatz. Typische Zentrifugen in diesem Bereich sind Tellerseparatoren, Kammerseparatoren und Röhrenzentrifugen (Leung 2007).

Analog zur Sedimentation im Erdschwerefeld beruht die Sedimentation im Zentrifugalfeld auch auf dem Dichteunterschied einer schweren und einer leichten Phase. Voraussetzung für die Partikelabtrennung ist, dass sich die Flüssigkeit und die Partikel mit Umfangsgeschwindigkeit bewegen, um die Zentrifugalkraft auf die Partikel zu übertragen. Das Partikel wird radial beschleunigt und bewegt sich in Richtung Zentrifugenwand. Die Zentrifugalbeschleunigung (Gl. 3-50) kann in modernen Rohrzentrifugen bis zu 100000-fach größer sein als die Beschleunigung bei der Sedimentation im Erdschwerefeld. Das Verhältnis zwischen Erdbeschleunigung g und Zentrifugalbeschleunigung a wird als Schleuderzahl Z (Gl. 3-51) bezeichnet.

$$a = r \cdot \varpi^2 \quad \text{Gl. 3-50}$$

$$Z = \frac{a}{g} = \frac{r \cdot \varpi^2}{g} \quad \text{Gl. 3-51}$$

$$\varpi = 2\pi \cdot n \quad \text{Gl. 3-52}$$

Dabei ist r der Radius bezogen auf die Rotationsachse. Die Winkelgeschwindigkeit der Partikel muss nicht zwangsläufig mit der Winkelgeschwindigkeit der Zentrifuge bzw. der Flüssigkeit in der Zentrifuge übereinstimmen. Dies gilt nur für den Fall der Starrkörperrotation, voll vorbeschleunigten Partikeln und wenn die Trägheit der Partikel klein im Vergleich zu den Strömungskräften ist. Mittels Strömungssimulationen kann dies relativ einfach untersucht werden. Die Grundlagen dazu werden in einem der nachfolgenden Kapitel diskutiert.

Wie in der Erdschwerefeldsedimentation wirken der Zentrifugalkraft, Auftriebs- und Widerstandskraft entgegen. Für geringe Partikelkonzentrationen $c_v < 1\%$ und Partikelreynoldszahlen $Re < 0,25$ (meist sogar bis $Re < 1$) gilt für die Berechnung der Widerstandskraft der Stokes-Bereich. Aus dem Kräftegleichgewicht folgt bei unbeschleunigter Partikelbewegung die Geschwindigkeit in radiale Richtung.

$$w_{st} = \frac{\Delta\rho\varpi^2 r}{18\eta_l} x^2 \quad \text{Gl. 3-53}$$

Mit $\Delta\rho$ der Dichtedifferenz zwischen flüssiger und fester Phase, x dem Partikeldurchmesser und η_l der dynamischen Viskosität der flüssigen Phase.

3.4.3. Strömungsprofile in Rohrzentrifugen

Abbildung 3-24 zeigt den Aufbau einer klassischen Rohrzentrifuge. Der Zulauf kann sich dabei, wie dargestellt, kurz über dem Boden oder aber auch am oberen Ende des Rotors befinden. Ein Vorbeschleuniger beschleunigt die eintretende Suspension auf Umfangsgeschwindigkeit. Die Partikel werden an der Rotorwand abgeschieden, während die Flüssigkeit die Zentrifuge über ein Überlaufwehr verlässt.

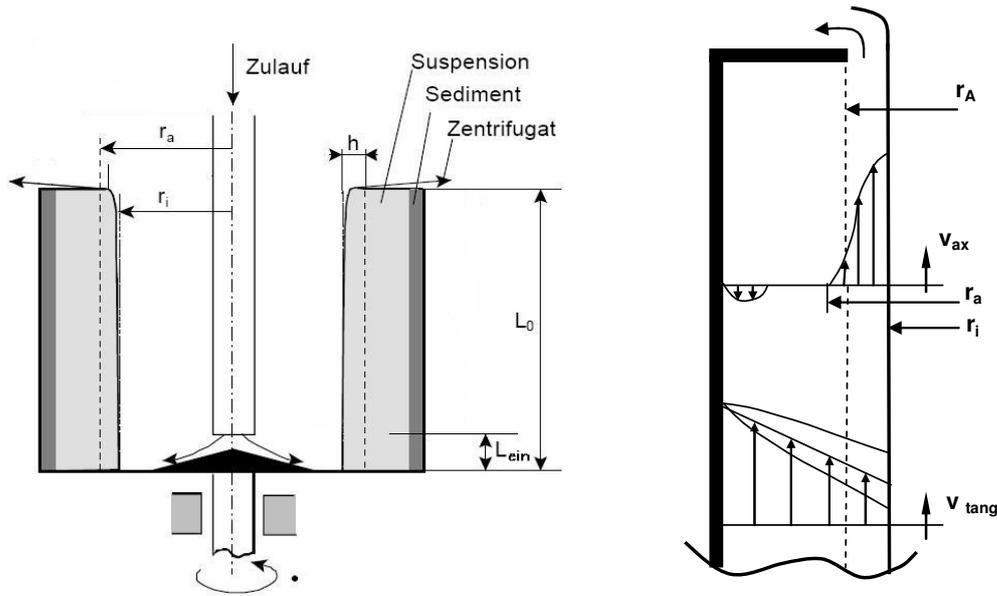


Abbildung 3-24: links: Schematische Darstellung einer Rohrzentrifuge (Reuter 1967), rechts: Strömungsprofil (Reuter 1967; Gösele 1968; Meyer 1978)

Zur Beschreibung des Strömungsprofils in der Röhrenzentrifuge werden im Allgemeinen die drei Komponenten Radialgeschwindigkeit, Tangentialgeschwindigkeit (oder auch Umfangsgeschwindigkeit) und Axialgeschwindigkeit unterschieden.

Tangentialgeschwindigkeit

Für die Tangentialgeschwindigkeit in einer Rohrzentrifuge wird in der Literatur oft die Starrkörperrotation angenommen, d.h. jedes Teilchen im Inneren der Zentrifuge rotiert mit der durch die Drehzahl vorgegebenen Winkelgeschwindigkeit nach Gl. 3-52. Daraus ergibt sich mit Gl. 3-54 die radiusabhängige Tangentialgeschwindigkeit.

$$v_{\text{tang}}(r) = \omega \cdot r$$

Gl. 3-54

In der Realität stimmt dies aber oft nicht. Grund hierfür ist eine schlechte Vorbeschleunigung der Flüssigkeit, geringe Viskosität der Flüssigkeit und damit geringe innere Reibung als Übertragungsmechanismus der Tangentialbeschleunigung. Oft wird dies auch als Flüssigkeitsschlupf bezeichnet. Das Problem taucht vor allem bei schlanken, schnelllaufenden Zentrifugen auf. Durch den Einbau von Rippen und besseren Vorbeschleunigungsorganen kann die Starrkörperrotation erzwungen werden, mitunter wird aber der Feststoffaustrag erschwert.

(Gösele 1968; Gösele 1974) schlägt für die genauere Berechnung des tangentialen Geschwindigkeitsprofils einen Exponentialansatz vor.

$$v_{\text{tang}}(r) = v_{\text{Umfang}} \cdot \left(\frac{r}{r_0}\right)^n \quad \text{für } n > -1 \quad \text{Gl. 3-55}$$

Der Exponent n beschreibt die Abweichung zwischen v_{tang} und dem idealen Rotationskörper ($n = 1$).

Für $-1 < n < 0$ ist die zulaufende Flüssigkeit auf eine Winkelgeschwindigkeit größer der der Zentrifuge beschleunigt worden, was dazu führt, dass die inneren Schichten sich schneller drehen als die äußeren (Abbildung 3-25a). Kleinere Werte als -1 sind nicht möglich.

Für $n > 1$, was bei fehlender Vorbeschleunigung auftritt, kommt es zu Schlupf zwischen den Flüssigkeitsschichten. Die entsprechenden Geschwindigkeitsprofile sind in Abbildung 3-25d dargestellt (Gösele 1974; Meyer 1978).

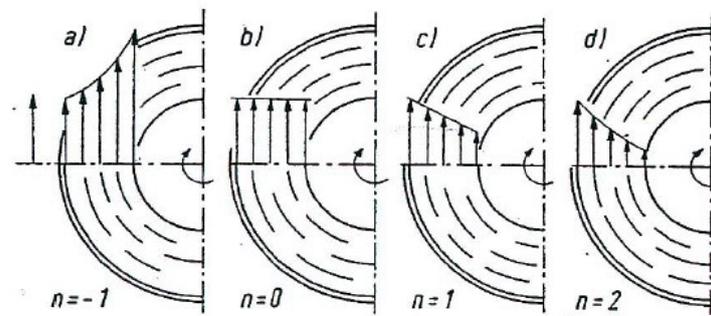


Abbildung 3-25: Mögliche axiale Geschwindigkeitsprofile in Rohrzentrifugen (Gösele 1974)

Axialgeschwindigkeit

Nach einem turbulenten Einlaufbereich der Länge L_{ein} bildet sich aufgrund des zur Wand stark ansteigenden Druckes eine sogenannte Schichtenströmung aus. Nach (Glinka 1983) gilt diese vorerst nur für Röhrenzentrifugen mit $L_{\text{min}} = 14 \cdot r_0$ bzw.

$$L_{\text{min}} = 21 \cdot r_0.$$

Nach dem Schichtenmodell strömt die Flüssigkeit entlang der Phasengrenze zwischen Flüssigkeitsring und Luftkern vom Einlass in Richtung Auslass. Die Schichtdicke dieser axialen Strömung kann für eine reibungsfreie Flüssigkeit nach Gl. 3-56 und Gl. 3-57 (Bass 1962; Reuter 1967) berechnet werden. Für den Bereich unterhalb dieser Schicht also für $r > r_a$ kann die axiale Strömungsgeschwindigkeit mit $v_{\text{ax}}=0$ angenommen werden.

$$n \left(\frac{r_a^2}{r_u^2} - 1 \right) = 1 - \left(\frac{r_0}{r_a} \right)^{2n} \quad \text{Gl. 3-56}$$

$$\sqrt{r_u^2 - r_0^2} = \sqrt[3]{\frac{3}{2\pi}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\dot{V}}{\omega}} \quad \text{Gl. 3-57}$$

In der Realität sind die tatsächlichen Schichtdicken meist deutlich kleiner als die berechneten. Die Ursache liegt in den Schubspannungen zwischen stationärer und mobiler flüssiger Phase (Reuter 1967), die berechneten Werte stellen aber eine gute Abschätzung der Schichtdicke dar.

Auch die Annahme $v_{ax}=0$ für $r>r_a$ ist nicht ganz gerechtfertigt. So kommt es in Wandnähe innerhalb der stationären Schicht zu einer Rückströmung, deren Ursache ebenfalls im Impulsaustausch zwischen den Schichten begründet liegt und mit steigender Viskosität zunimmt.

Zur Berechnung einer Einlaufstrecke L_{ein} nach Gl. 3-58 dürfen keine strömungsstörenden Geometrieänderungen auftreten und es muss nahezu eine Festkörperrotation vorliegen (Stephan 1959).

$$L_{ein} = 0,0112 \cdot \text{Re} \cdot d_h \quad \text{mit} \quad d_h = 2 \cdot (r_0 - r_1) \quad \text{Gl. 3-58}$$

$$\text{Re}_h = \frac{v_h d_h}{\nu}, \quad \text{Gl. 3-59}$$

mit v_h als der hydraulischen Leerrohrgeschwindigkeit.

Trennkorngröße in Röhrenzentrifugen

Die Trennkorngröße kann nach (Stahl, Spelter et al. 2008) unter der Annahme Stokes'scher Sedimentation und Schichtenströmung mittels folgender Gleichung aus den geometrischen Gegebenheiten der Zentrifuge näherungsweise berechnet werden.

$$x_T = \sqrt{\frac{v_{ax}}{L}} \sqrt{\frac{18\eta}{\rho_s - \rho_l}} \sqrt{\ln\left(\frac{r_{Becher}}{r_{Wehr}}\right)} \frac{30}{\pi \cdot n} \quad \text{Gl. 3-60}$$

3.5. Simulationsprogramme

Die Abscheidung in der magnetfeldüberlagerten Zentrifuge wird entscheidend durch die Strömungsverhältnisse mitbestimmt. In Bezug auf das vorhergehende Kapitel gilt es zu klären, inwiefern Ähnlichkeiten der hier vorgestellten Zentrifuge mit den beschriebenen Rohrzentrifugen vorliegen. (Jain 2005; Wardle 2006) haben erste Arbeiten zur Strömungssimulation in Rohrzentrifugen beschrieben und die Anwendbarkeit nachgewiesen. Dazu bieten moderne FEM/FVM Simulationstools wie Ansys Fluent™ Benutzeroberfläche und Gleichungslöser zur Strömungssimulation komplexer Geometrien (Ansys-Fluent 2007; Ansys-GAMBIT 2007) und Comsol Multiphysics™ bzw. TerraAnalysis Quickfield™ (Comsol-Multiphysics 2008; TerraAnalysis-Quickfield 2008) erlauben zusätzlich die 2-dimensionale und 3-dimensionale Berechnung von Magnetfeldern durch Lösung der Maxwellgleichungen. Die Grundlagen zur Strömungsmechanischen Berechnung (Oertel jr 1999; Oertel jr. 2001) sollen in den nächsten Unterkapiteln kurz vorgestellt werden.

3.5.1. Strömungsmechanische Grundlagen

Zur Beschreibung einer beliebigen Strömung müssen die drei Raumrichtungskomponenten der Geschwindigkeit, der Druck und die Temperatur des Fluids ortsabhängig bekannt sein. Zur Berechnung dieser fünf Unbekannten stehen die fünf Erhaltungsgleichungen: Masseerhaltung, Energieerhaltung und die drei Raumrichtungsvarianten der Impulserhaltungsgleichung, die Navier-Stokes-Gleichungen, zur Verfügung. Trotz allem lässt sich dieses Gleichungssystem nur für Spezialfälle oder bei weitgehender Vereinfachung eines komplexen strömungsmechanischen Problems geschlossen lösen. Auch bei exakter mathematischer Lösung lassen sich dann nicht alle physikalischen Einflüsse beschreiben. Mit der heutzutage zur Verfügung stehenden Rechenleistung lassen sich aber sehr komplexe Probleme in angemessener Zeit numerisch ohne vereinfachende Annahmen lösen. Bei bekannten Anfangs- und Randbedingungen, stellen dann die Diskretisierung von Ort und Zeit, sowie implizite Berechnungsmethoden eine Quelle mathematischer Ungenauigkeit dar.

Kontinuitäts- und Energiegleichung

Die Kontinuitätsgleichung Gl. 3-61 beschreibt die Masseerhaltung einer Strömung in einem durchströmten Volumen. Dabei wird die Änderung der Masse pro Zeit durch die Summe der ein- und austretenden Masseströme beschrieben. Im Falle der kompressiblen Strömung muss die lokale und zeitliche Dichte durch Verdichten und Entspannen berücksichtigt werden. Im inkompressiblen Fall vereinfacht sich die Massebilanz dann entsprechend.

$$\text{kompessibel: } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \cdot \vec{v}) = 0 \quad \text{Gl. 3-61}$$

$$\text{inkompessibel: } \nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad \text{Gl. 3-62}$$

Ähnliches gilt für die Energiebilanz:

$$\rho \cdot \left(\frac{\partial e}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) e \right) = -\nabla \cdot \vec{q} + \mu \cdot \Phi + \text{externer Energieterm} \quad \text{Gl. 3-63}$$

$$(1) \quad (2) \quad (3) \quad (4) \quad (5)$$

Gl. 3-63 beschreibt eine newtonsche, inkompressible Flüssigkeitsströmung mit zeitlich und örtlich konstanter Dichte und Viskosität. Sie setzt sich zusammen aus der zeitlichen Änderung der Gesamtenergie im Volumen (1), der Summe der ein- und austretenden massebehafteten Energieströme (2), der Wärmeleitströme über die Volumengrenze (3) sowie der am Volumen geleisteten Arbeit pro Zeit durch Druck-, Normal-, und Schubspannungskräfte (4). Zusätzlich kann ein Term (5) zur Berücksichtigung von außen zugeführter Energieströme (Gewichtskraft, Magnetkraft, Strahlung etc.) eingeführt werden. Für kompressible, nicht-newtonische Fluide muss die Veränderlichkeit der Dichte und Viskosität beachtet werden.

Navier-Stokes-Gleichungen

Die Navier-Stokes-Gleichungen beschreiben die Erhaltung des Impulses in einem Fluid. In vektorieller Schreibweise lassen sich diese für die drei Raumrichtungen bei laminarer Strömung in folgender Form darstellen:

$$\rho \cdot \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla p + \mu \cdot \Delta \vec{v} + \vec{F} \quad \text{Gl. 3-64}$$

$$(1) \quad (2) \quad (3) \quad (4) \quad (5)$$

Analog zu Gl. 3-63 ist die zeitliche Änderung des Impulses (1) die Summe der ein- und austretenden Impulsströme (2), der auf das Fluid wirkenden Scher- und Normalspannungen (3 und 4), sowie der von außen wirkenden Kräfte (5).

(1) und (2) werden als konvektive Terme der Navier-Stokes-Gleichungen bezeichnet, da sie die Beschleunigung des Fluids beinhalten. Im stationären Fall ist der zeitabhängige Term (1) gleich null. Für zähe, langsame Strömungen mit Reynolds-Zahlen sehr viel kleiner eins können die konvektiven Terme vernachlässigt werden. Für reibungsfreie Strömungen entfällt der „Viskose Term“ (4).

Diese Form der Navier-Stokes-Gleichungen ist ausschließlich auf newtonsche, inkompressible Fluide anwendbar, da die Viskosität als von der Geschwindigkeit und die Dichte als vom Druck unabhängige Größe angenommen werden. Trifft dies nicht zu, sollten Informationen über entsprechende Abhängigkeiten bekannt sein.

Zudem werden zum Lösen der Gleichungen die Kontinuitäts- und für den inkompressiblen Fall zusätzlich die Energiegleichung benötigt. Es ergibt sich ein nicht-lineares Gleichungssystem, das analytisch nicht gelöst werden kann.

Numerisches Lösen der Erhaltungsgleichungen

Für die Lösung solcher Gleichungssysteme stehen dank stark gesteigener Rechnerleistung inzwischen verschiedene numerische Lösungsmethoden zur Verfügung. Dabei werden die durchströmten Bereiche diskretisiert und die resultierenden Differentialgleichungen an den Diskretisierungspunkten gelöst. Zur Diskretisierung haben sich vor allem Finite-Elemente-Methoden (FEM), Finite-Volumen-Methoden (FVM) und Finite-Differenzen-Methoden (FDM) etabliert.

Bei der FDM werden die Differentialquotienten an den Gitternetzpunkten durch Differenzenquotienten ersetzt. Das Gitter muss dafür orthogonal sein. Die FEM und FVM lassen unstrukturierte Gitter zu und erlauben daher die Diskretisierung komplexer Geometrien. FEM löst mit geeigneten Ansatzfunktionen in jedem Volumenelement ein Variationsproblem, während FVM, wie es z.B. von Fluent benutzt wird, die Erhaltungsgrößen über die einzelnen Volumenelemente bilanziert und in integraler, diskretisierter Form löst. Die Möglichkeit komplexere Geometrien mit FEM bzw. FVM flexibler zu diskretisieren, erkauft man sich im Vergleich mit FDM mit einer geringeren Genauigkeit.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Fluent benutzt, welches FVM zur Lösung der Diskretisierung nutzt.

Turbulenz und Turbulenzmodellierung

Im Gegensatz zu laminaren Strömungen, die im Stationären an jedem Ort im Strömungsgebiet zeitlich konstante Werte für Energie, Druck und Geschwindigkeit aufweisen, zeichnen sich turbulente Strömungen dagegen durch Schwankungen der Strömungsgrößen aus, die einen zusätzlichen Querimpuls- und Energieaustausch verursachen. Dabei bilden sich verschieden große, instationäre Wirbel aus. Die großen Wirbel geben ihre Energie an kleine ab, wo diese letztendlich dissipiert.

Zur direkten numerischen Simulation turbulenter Strömungen sollten daher alle Wirbel hinsichtlich ihrer Impulsbilanz rechnerisch aufgelöst werden. Diese aufwendige Methodik kann durch den Reynolds-Ansatz umgangen werden, wenn es nicht erforderlich ist die Schwankungsgrößen Volumen und Druck orts- und zeitabhängig genau zu erfassen. Dazu werden p und v in einen zeitlich gemittelten Anteil \bar{p} bzw. \bar{v} und einen Schwankungsanteil p' bzw. v' zerlegt. Der zeitlich gemittelte Schwankungsanteil ist dabei null. Aus den Schwankungsanteilen der Geschwindigkeit kann der Turbulenzgrad Tu errechnet werden:

$$\bar{v} = \bar{v} + \bar{v}' \quad \text{und} \quad p = \bar{p} + p' \quad \text{Gl. 3-65}$$

$$Tu_1 = \frac{\sqrt{\frac{1}{3} \cdot (v_1'^2 + v_2'^2 + v_3'^2)}}{\bar{v}_1} \quad \text{analog dazu } Tu_2 \text{ und } Tu_3 \quad \text{Gl. 3-66}$$

Die Integration der durch die Turbulenz dissipierten Energie in die Navier-Stokes-Gleichung erfolgt durch Hinzufügen des Produktes aus $\Delta \bar{v}$ und der turbulenten Wirbelviskosität μ_t . Die turbulente Wirbelviskosität berechnet sich mittels verschiedener zur Verfügung stehender Turbulenzmodelle aus dem Turbulenzgrad und den Schwankungsanteilen.

Das k - ε - Model ist eines der am meisten benutzten Modelle und liefert als Zwei-Gleichungsmodell mit relativ geringem Rechenaufwand ausreichend genaue Ergebnisse. Diese können dann mit komplizierteren Mehrgleichungsmodellen auch noch präzisiert werden.

Zur Ermittlung von μ_t mit dem k - ε - Model, werden zur Charakterisierung der turbulenten Strömung die turbulente kinetische Energie k und die Dissipationsrate ε definiert:

$$k = \frac{3}{2} (Tu \cdot \bar{v})^2 \quad \text{Gl. 3-67}$$

$$-\varepsilon_1 = \nu_1 \frac{\partial k}{\partial x} \quad \text{ebenso für } \varepsilon_2 \text{ und } \varepsilon_3 \quad \text{Gl. 3-68}$$

Zur Berechnung von ε und k müssen Bilanzgleichungen gelöst werden. Anschließend kann aus ε und k nach Gleichung Gl. 3-69 die turbulente Viskosität berechnet werden:

$$-\mu_{t_1} = c_\mu \cdot \rho \cdot \frac{k^2}{\varepsilon} \quad \text{ebenso für } \mu_{t_2} \text{ und } \mu_{t_3} \quad \text{Gl. 3-69}$$

Für den Anisotropieparameter c_μ findet man in der Literatur (Oertel jr 1999) häufig den Wert $c_\mu=0,09$.

3.5.2. Simulation des Magnetfeldes

Zur Simulation des Magnetfeldes stehen zahlreiche kommerziell erhältliche FEM-Softwarepakete zur Lösung der Maxwell'schen Gleichungen zur Verfügung. Einige der Programme beschränken sich auf die Berechnung von 2D bzw. rotationssymmetrischen Problemen, während andere auch die Berechnung sehr

komplexer 3D Modelle erlauben. Entsprechend erhöht sich dann die Zeit- und Rechenintensivität. Im Rahmen dieser Arbeit kommen Terra Analysis Quickfield™ 4.0 sowie COMSOL™ 3.3 zum Einsatz.

Die Maxwell Gleichungen bestehen traditionell aus dem Ampereschen, dem Faradayschen und dem Coulombschen Gesetz.

$$\text{Amperesches Gesetz: } \nabla \times H = \frac{\partial D}{\partial t} + j \quad \text{Gl. 3-70}$$

$$\text{Faradaysches Gesetz: } \nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad \text{Gl. 3-71}$$

$$\text{Coulombsches Gesetz: } \nabla \cdot D = \rho \quad \text{Gl. 3-72}$$

Zur Lösung kommen noch die sog. Materialgesetze hinzu.,

$$\begin{aligned} \text{Gaußsches Gesetz: } \quad \nabla \cdot B &= 0 \\ D &= \varepsilon_0 E + P = \varepsilon E \\ D &= \mu_0 (H + M) = \mu H \end{aligned} \quad \text{Gl. 3-73}$$

$$\text{Das Ohmsche Gesetz: } j = \sigma E \quad \text{Gl. 3-74}$$

(σ ist hierbei der spezifische elektrische Leitwert)

$$\text{und die Kontinuitätsgleichung: } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } j = 0, \quad \text{Gl. 3-75}$$

welche die Ladungserhaltung definiert, werden meist nicht erwähnt.

Die Elektrische Feldstärke E sowie die magnetischen Flussdichten B werden als physikalisch vorhandene Kraftfelder interpretiert und mit dem elektrischen Potenzialfeld ϕ und dem Vektorpotenzial A verbunden:

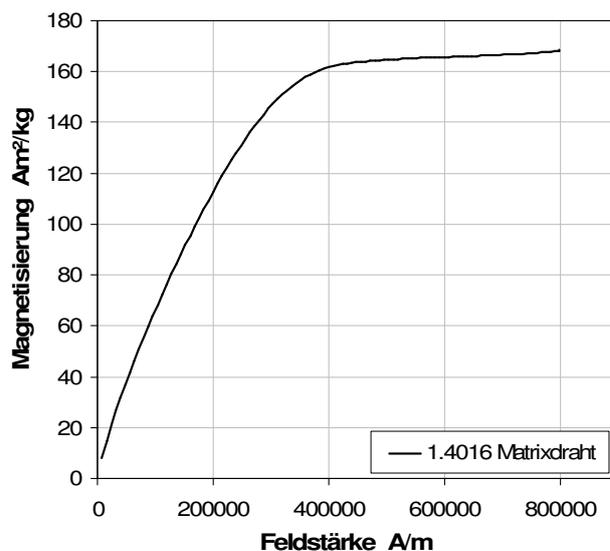
$$E = -\nabla \phi - \frac{\partial A}{\partial t} \quad \text{Gl. 3-76}$$

$$B = \nabla \times A \quad \text{Gl. 3-77}$$

4. Materialien

4.1. Drahtmatrix

Die Drahtmatrix besteht aus 1.4016 X6Cr17. Es handelt sich dabei um einen magnetischen Edelstahl mit hoher Sättigungsmagnetisierung aber geringer remanenter Magnetisierung. Darüber hinaus ist das Material korrosionsbeständig in wässrigen Medien. Abbildung 4-1 zeigt die Magnetisierungskurve.



Dichte $7,7\text{g/cm}^3$
 Korrosionsbeständigkeit : gut
 Mechanische Eigenschaften : mittel
 Schmiedbarkeit : gut
 Schweißbeignung : schlecht
 Spanbarkeit : mittel

Abbildung 4-1: Magnetisierungsverlauf für Drahtmatrixmaterial

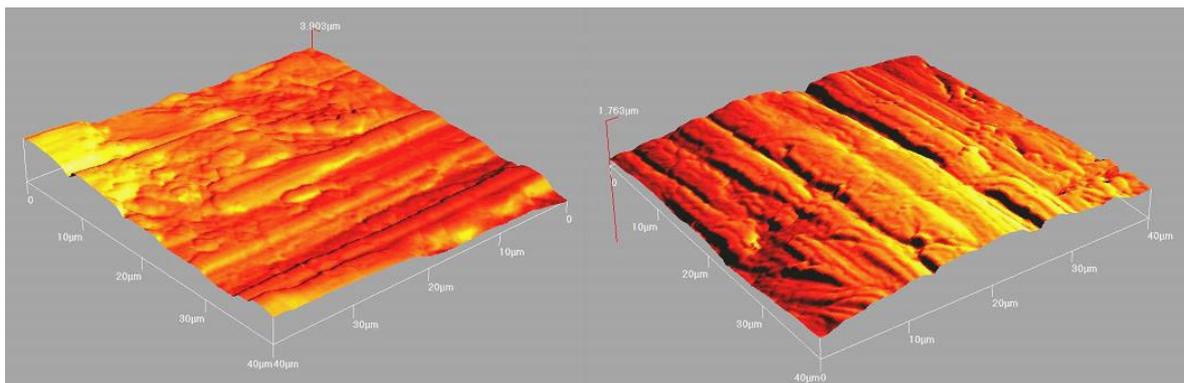


Abbildung 4-2: AFM Oberflächentopografie des Matrixdrahtes

Die Oberfläche des Drahtes weist nur geringe Unebenheiten im Bereich weniger Zehntel μm auf. Deutliche Längsrillen durch das Drahtziehen sind zu erkennen. Das Drahtmaterial kann dennoch als sehr glatt angesehen werden.

4.2. Paramagnetische und Ferrimagnetische Partikel

Im Rahmen der Arbeit wurden drei ferrimagnetische Produkte E8706, MagSilica P50-85 sowie ein paramagnetisches Produkt G2756 verwendet.

E8706 ist ein synthetisch gewonnenes Pigment der Firma Lanxcess, das unter anderem in Druckertonern zur Anwendung kommt. Das Produkt liegt agglomeriert vor, wobei die vorherrschende Partikelgröße, wie aus den REM-Aufnahmen zu erkennen, im Bereich von $0,3\mu\text{m}$ liegt.

Evonik's MagSilica P50-85 ist ebenfalls ein synthetisch hergestelltes Produkt aus nanopartikulärem Magnetit, das in eine Struktur aus Silica eingebettet ist. MagSilica wird durch Flamm-synthese hergestellt, verfügt über eine hohe Sättigungsmagnetisierung und über eine außerordentlich hohe spezifische Oberfläche. Bislang findet das Produkt als Zusatz zu Lacken und Klebern Anwendung. Durch ein magnetisches Wechselfeld werden die Partikel zur Schwingung angeregt, was Trocknungshitze produziert. Das Produkt ist sehr interessant für Anwendungen in der Selektiven Magnetseparation, da es verhältnismäßig günstig herzustellen ist und als Einmalpartikel verwendet werden könnte.

G2756 ist ein natürliches Rotpigment, das zum größten Teil aus Hämatit besteht. Es findet vor allem als Zusatz zu Baumaterialien und Farben Anwendung. Leichte ferrimagnetische Verunreinigungen führen zur Ausbildung einer ganz leichten Remanenz. Die Sättigungsmagnetisierung liegt aber weit unter der der anderen Produkte.

Die Produktdaten sind im Anschluss tabellarisch aufgeführt.

Tabelle 4–1: Produktdaten paramagnetische und ferrimagnetische Partikel

Produkt	Einheit	Rotpigment	Schwarzpigment	MagSilica
		G2756	E8706	P50-85
X_{50} (in demin. H ₂ O)	μm	4,2	1,3	15
Dichte	g/cm^3	5,1	4,98	3,7
M_r	Am^2/kg	0,2	6,0	7
M_s	Am^2/kg	-	92	42
BET (Mehrpunkt)	m^2/g		8,11	41,7

Die nachfolgende Abbildung zeigt die vollständige Partikelgrößenverteilung für die paramagnetischen und ferrimagnetischen Produkte.

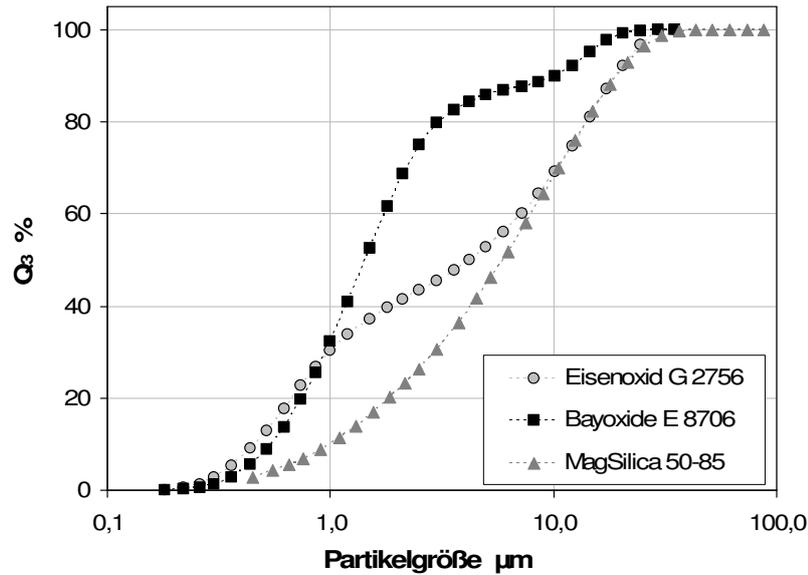


Abbildung 4-3: Partikelgrößenverteilung paramagnetische und ferrimagnetische Partikel

Das Zetapotenzial (Abbildung 4-4) zeigt für extreme pH-Werte relativ hohe Werte an. Für wässrige Suspensionen ist allerdings keine hohe Stabilisierung zu erwarten.

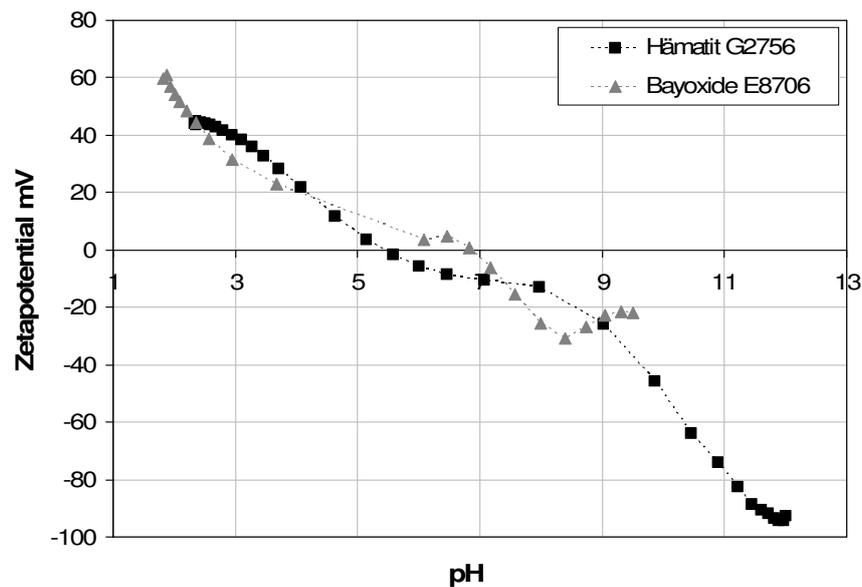


Abbildung 4-4: Zetapotenzial paramagnetische und ferrimagnetische Partikel

Die Magnetisierungskurven nach Abbildung 4-5 weisen bei den Ferrimagnetika für Mag Silica 50-85 eine Sättigungsmagnetisierung von $42 \text{ Am}^2/\text{kg}$ und für E8709, welches aus nahezu reinem Magnetit besteht ca. $88 \text{ Am}^2/\text{kg}$, auf. Erwartungsgemäß hat G2756 die niedrigste Magnetisierung und einen für paramagnetische Stoffe charakteristischen Verlauf mit immer noch starker Steigung bei hohen Feldstärken. Zusätzlich bleibt bei allen Stoffen eine remanente Magnetisierung nach Absteuern des externen Feldes zurück.

Die REM-Aufnahmen zeigen relativ regelmäßig geformte, runde E8709 Partikel. Das aus einem Flammprozess resultierende Mag Silica weist hingegen unregelmäßig, teilweise dendritische Formationen aus kleineren Primärpartikeln auf. G2756 ist ein natürliches Eisenerz, das durch Mahlung und Klassierung veredelt wurde. Die bruchstückartigen in der Größe sehr breit verteilten Strukturen sind daher in ihrer Form deutlich unterschiedlich zu den ferrimagnetischen Produkten.

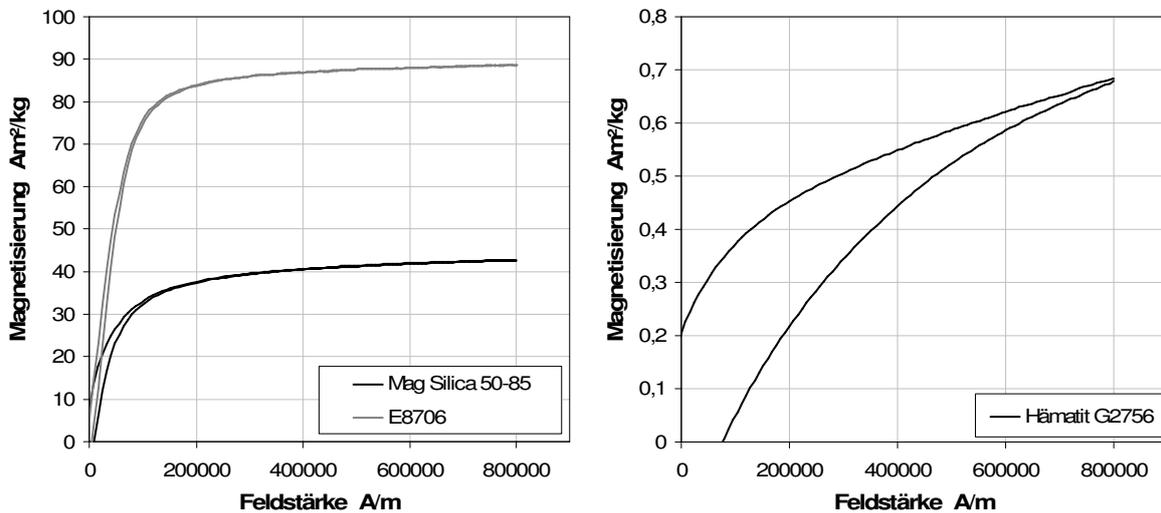


Abbildung 4-5: Magnetisierung ferrimagnetische (links) und paramagnetische Partikel (rechts)

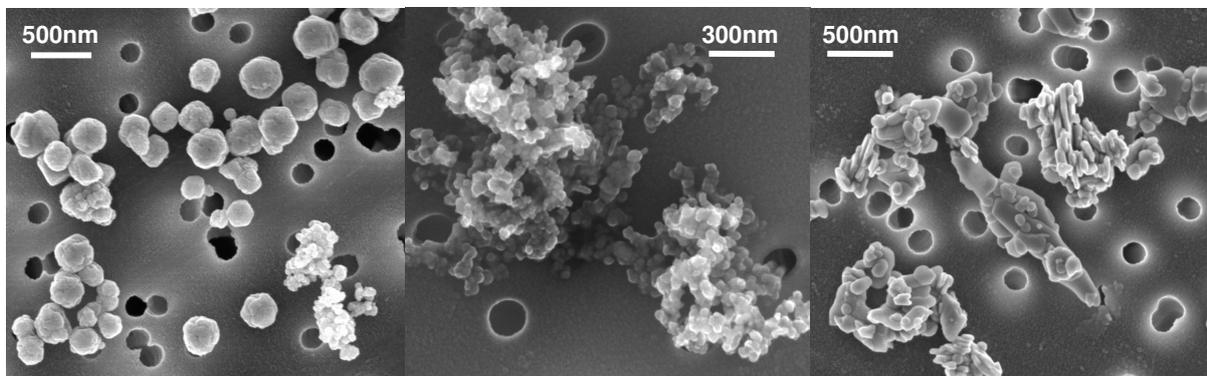


Abbildung 4-6: REM links: Bayoxide E8706, mitte: MagSilica 50-85, rechts: G2756

4.3. Superparamagnetische Partikel

Die verwendeten superparamagnetischen Produkte sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Die Chemagen MPVA Partikel und die F5 PVAc-Partikel sind hauptsächlich für die Untersuchung der Trennwirkung der magnetfeldüberlagerten Zentrifuge verwendet worden, während die PGA Partikel bei der Bioseparation zum Einsatz kamen.

Alle Produkte weisen keine bis sehr geringe remanente Magnetisierung auf und erfüllen daher eine der maßgeblichen Kriterien nach Tabelle 3–3, die gute

Adsorbenspartikel ausmachen. Die Chemagen-Partikel verfügen zudem über eine sehr hohe Sättigungsmagnetisierung und über die kleinsten Primärpartikel. Generell sind die Partikelgrößenverteilungen aller drei Produkte deutlich über den Empfehlungen.

Tabelle 4–2: Produktdaten superparamagnetische Partikel

Produkt	Einheit	MPVA Chemagen	PVAc F5	PGA
X_{50US}/X_{500US} (in demin. H ₂ O)	μm	1,3/5,8	4,1/6,9	4,6/n.a.
Dichte	g/cm^3	2,139	1,89	1,8
M_r	Am^2/kg	0	0	0,025
M_s	Am^2/kg	43	27	21
BET	m^2/g	36,8	21,3	44

Weder die Chemagen- noch die F5-Partikel verfügen über eine Funktionalisierung. Die PGA Partikel bestehen aus einem magnetischen Kern mit Polyglutaraldehyd-Coating. Eine Bacitracin Funktionalisierung zur Immobilisierung des Proteaseenzym Subtilisin kann aber aufgrund fehlender passender Bindungsmöglichkeiten nicht direkt auf die PGA Oberfläche aufgebracht werden. Zur kovalenten Bindung der Bacitracinmoleküle werden freie Karboxylgruppen benötigt. Gängige Rezepturen aus der Literatur (Käppler, Cerff et al. 2009) beinhalten daher das Coaten der PVAc-Partikel mit einer Silanschicht und anschließend mit einer Polyglutaraldehydschicht. Polyglutaraldehyd stellt nun die erforderlichen Karboxylgruppen zur Bindung des Bacitracins mit ausreichender Oberflächendichte zur Verfügung.

Bacitracin ($\text{C}_{66}\text{H}_{103}\text{N}_{17}\text{O}_{16}\text{S}$) ist ein Polypeptid-Antibiotikum, welches die Zellwandsynthese von einigen grampositiven Bakterien hemmt, z.B. Staphylokokken, Enterokokken, Haemophilus influenzae. Bei gramnegativen Bakterien und Pilzen zeigt es keine Wirkung.

Abbildung 4-7 zeigt die Partikelgrößenverteilung der superparamagnetischen Partikel sowohl mit als auch ohne Ultraschallbehandlung. Die Ultraschallbehandlung soll Agglomerate auflösen und die Messung der Primärpartikelgröße ermöglichen. Die Chemagen-Partikel verfügen über die kleinsten Partikel sowohl mit als auch ohne Ultraschall dispergierung, während die F5 über die größten Partikel verfügt. Die funktionalisierten PGA-Partikel liegen zwischen den beiden anderen Produkten.

Die REM-Aufnahmen (Abbildung 4-8) zeigen deutliche Unterschiede bei den Partikeloberflächen auf. Während F5-Partikel regelmäßig geformt sind und glatte Oberflächen haben, sind Chemagen- und PGA-Partikel sehr rau und uneben.

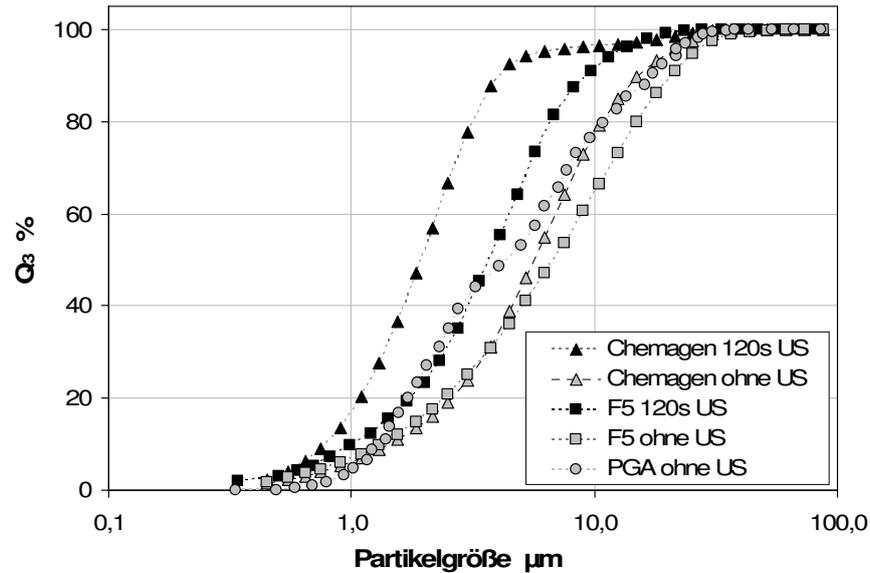


Abbildung 4-7: Partikelgrößenverteilung superparamagnetische Partikel

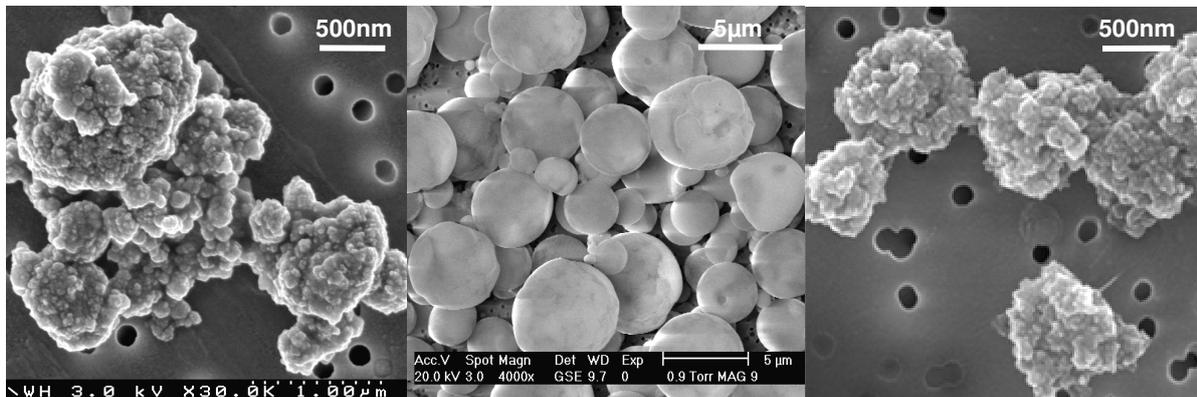


Abbildung 4-8: REM links: Chemagen, mitte: F5, rechts: PGA

Das Zetapotenzial (Abbildung 4-9) weist auch bei hohen und niedrigen pH-Werten nur sehr geringe Werte auf.

Im Vergleich zu den Ferrimagnetika verfügen PGA, Chemagen und F5 über deutlich niedrigere Sättigungsmagnetisierungen, aber nahezu keine Remanenz (siehe Abbildung 4-10). Da die Sättigungsmagnetisierungen näherungsweise proportional zum Magnetitgehalt sind, verfügen die Chemagen-Partikel über den höchsten Magnetitanteil. F5 und PGA sind deutlich schwächer magnetisch. Nach Tabelle 3–3 entsprechen diese nur bedingt den Anforderungen an gute magnetische Trägerpartikel.

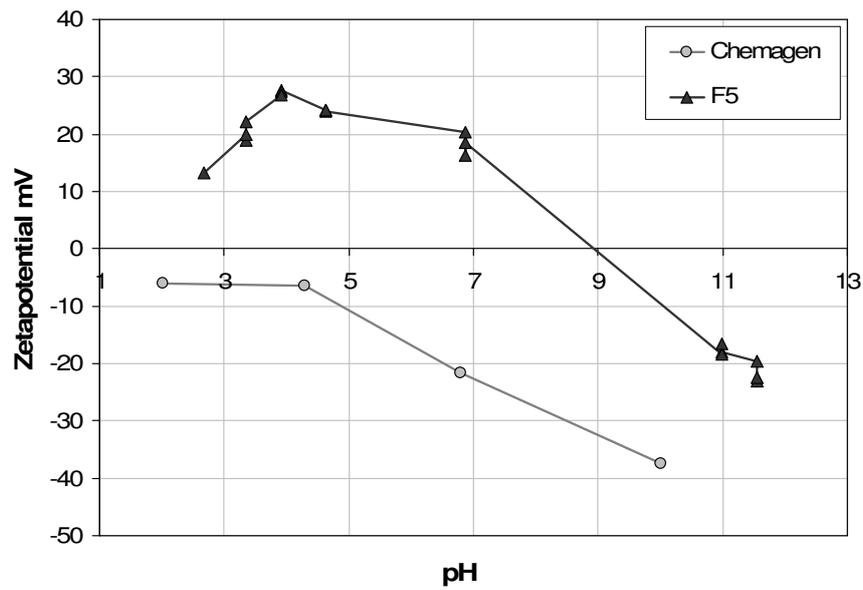


Abbildung 4-9: Zetapotential superparamagnetische Partikel

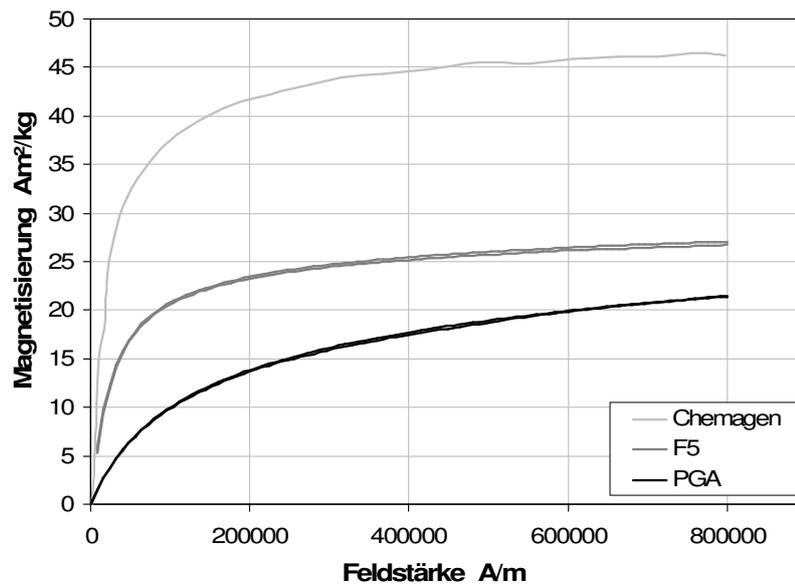


Abbildung 4-10: Magnetisierung superparamagnetische Partikel

4.4. Bioprodukte

Bäcker Hefe (Trockenhefe) *Saccharomyces cerevisiae*

Als Modellbiosuspension wird eine Hefesuspension aus Trockenhefe in Leitungswasser hergestellt. Es handelt sich um handelsübliche Trockenhefe zum Backen. Die Hefe liegt stark geflockt vor.

Fermentationsbrühe

Bacillus licheniformis ist ein weit verbreitetes Bakterium, welches vor allem im Erdreich vorkommt und Lebensmittelvergiftungen am Menschen verursachen kann. Es ist ein grampositives, thermophiles Bakterium. *B. licheniformis* wird zur Gewinnung von Protease für biologische Waschpulver industriell kultiviert. Insbesondere seine Proteaseform Subtilisin ist in der Lage auch bei hohen pH-Werten Verunreinigungen auf Proteinbasis abzubauen. Für nähere Informationen zur Fermentation soll auf (Käppler 2008) verwiesen werden.

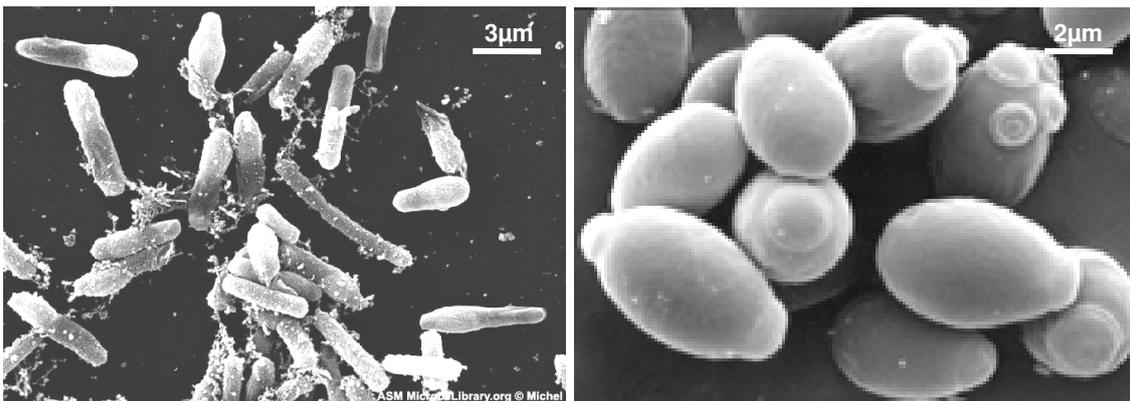


Abbildung 4-11: REM links: *B.licheniformis*, rechts: Hefe

Tabelle 4–3: Produktdaten Bioprodukte

Produkt	Einheit	Bacillus Licheniformis Fermentationsbrühe	Saccharomyces cerevisiae Wässrige Bäcker- Hefesuspension
X ₅₀	µm	3-5	2-6 (ungeflockt) >>10 (geflockt)
Dichte	g/cm ³	1,08	1,08
Konzentration	g/l	20	10-30
Viskosität	mPas	1,6	1,2-1,4

4.5. PEG zur Erhöhung der Viskosität

Polyethylenglykol ist ein Polymer und liegt je nach Molekulargewicht flüssig oder fest vor. Das hier verwendete PEG hat ein Molekulargewicht von 1500 Da und liegt als flockenartiger Feststoff vor. Bereits beim Lösen geringer Konzentrationen stellt sich

eine Viskosität größer der von Wasser ein. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Viskosität ist in Abbildung 4-12 dargestellt.

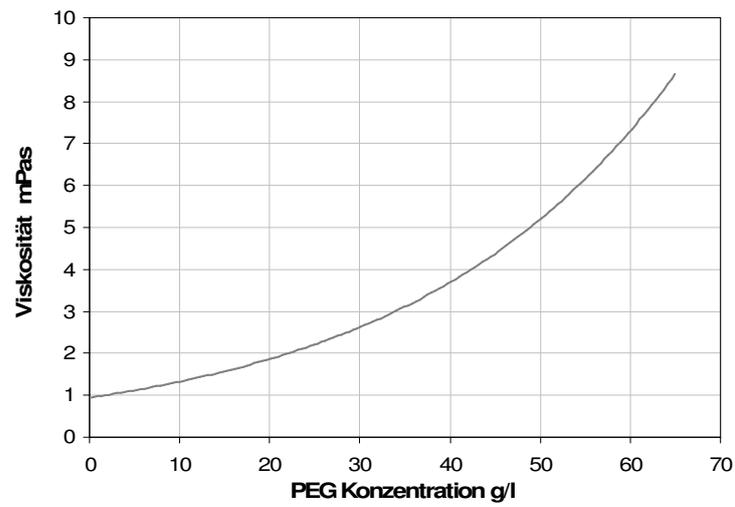


Abbildung 4-12: Änderung der Viskosität mit der PEG-Konzentration bei 25°C

5. Versuchsapparaturen

Zur Untersuchung der magnetischen Abscheidung bei gleichzeitiger Rotation sind zwei Anlagen entwickelt worden. Als Vorstufe der magnetfeldüberlagerten Zentrifuge wurde zunächst die Hochgradienten-Rotor-Apparatur bei der eine magnetisierbare Drahtmatrix in einem stehenden Becher rotiert, entwickelt. Diese Anlage sollte Aufschluss darüber geben, inwiefern magnetische Partikel an einer rotierenden Matrix abgeschieden werden können. Auf Basis der Erkenntnisse ist dann die Weiterentwicklung in die Zentrifuge erfolgt. Die beiden Apparaturen werden nachfolgend im Detail vorgestellt.

5.1. Hochgradienten-Rotor Apparatur

Die Anlage besteht aus einem stationären Plexiglasbecher mit konischem Schuss. Am Ende des Schusses ist ein Ventil angebracht, das zur Entleerung und zur Probeentnahme dient. Der Innendurchmesser des Bechers beträgt 40mm. Im Inneren des normalerweise wassergefüllten Bechers rotiert durch einen Motor angetrieben ein magnetisierbarer sternförmiger Rotor. Der zylindrische Schaft des Rotors ist aus unmagnetischem Edelstahl V4A ausgeführt, während die Drahtstifte am Ende des Schaftes aus magnetisierbarem 1.4016 bestehen. Auf dem Umfang sind 16 Drahtstifte mit einem Durchmesser von 1mm durch Laserschweißen angebracht (Abbildung 5-1). Die Drehzahl des Rotors kann über einen variablen Rührermotor mit digitaler Drehzahlanzeige exakt eingestellt werden.

Als Magnetfeldquelle dient eine Luftspule, die mittels 15V Gleichstromspannungsquelle einen Maximalstrom von 2A zulässt. Die Daten der Spule sind im Anhang dargestellt. Das Plexiglasrohr passt exakt in die Bohrung dieser Feldspule, sodass die Gesamtapparatur entsprechend Abbildung 5-2 aufgebaut werden kann.

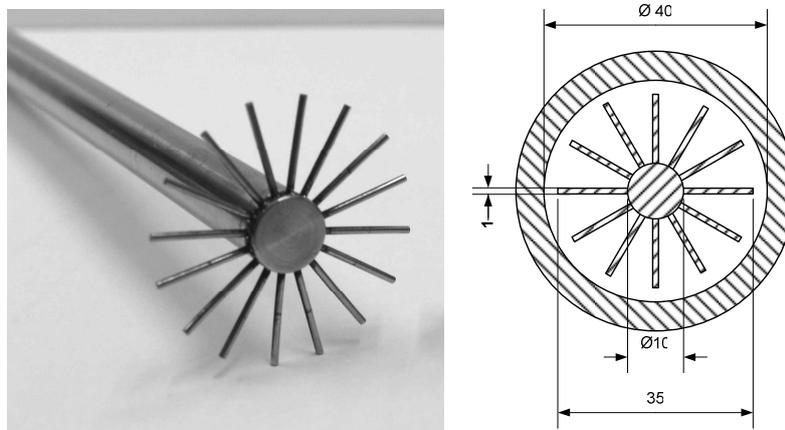


Abbildung 5-1: Einstufiger Hochgradienten-Rotor

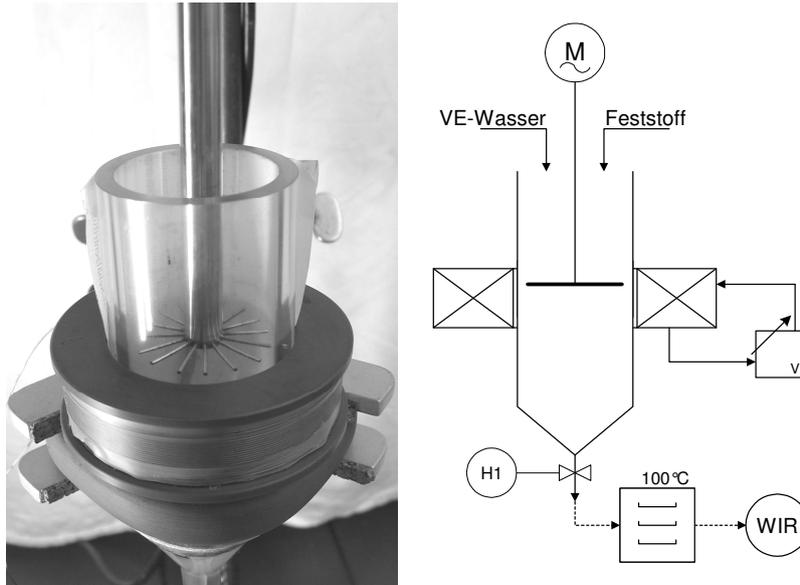


Abbildung 5-2: HG-Rotor-Anlage

Der Rotor wird leicht oberhalb der Spulenmitte platziert, damit sich ablösende Partikel nicht im Bereich der Rotationsebene verbleiben, sondern durch das äußere Magnetfeld nach unten gezogen werden. Ansonsten könnten sich Partikelbrücken zwischen der Gefäßwand und den Drähten des Rotors ausbilden.

Die Auswertung der gesammelten Proben erfolgt gravimetrisch. Zusätzlich ist mittels Laser-Doppler-Anemometrie (LDA) die Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb des Bechers möglich. Dazu wurde ein flacher Glasobjektträger in den zylindrischen Schuss eingelassen.

Laser-Doppler-Anemometrie bestimmt die Geschwindigkeitskomponenten in einer Fluidströmung. Die Messung erfolgt berührungslos mittels eines Laserstrahls, der durch einen Strahlteiler in zwei Strahlen unterteilt. Am Messpunkt kreuzen sich die Strahlen und erzeugen ein Interferenzstreifenmuster. Die durch das Messvolumen strömenden Partikel erzeugen Streuwellen, die zurückgestreut werden auf einen Detektor. Die zu messenden Partikel werden dem Fluid beigemischt und dürfen nicht zu klein sein, da sonst die Brownsche Bewegung einen Messfehler erzeugt und sie dürfen nicht zu groß sein, da sie sonst innerhalb mehrerer Interferenzstreifen liegen. Das Messsignal ist eine Überlagerung der beiden Streuwellen, die durch den Doppler-Effekt eine Schwebung erzeugen, welche proportional zur Geschwindigkeitskomponente der Partikel ist (Albrecht, Borys et al. 2003).



Abbildung 5-3: LDA Messeinrichtung zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich der rotierenden Matrix

Versuchsdurchführung

Zunächst werden bei hoher externer Feldstärke (0,055T) Partikel durch die magnetische Kraft am Rotor abgeschieden. Dabei wird das Trockenprodukt bekannter Masse in das wasserbefüllte Plexiglasrohr über eine Rüttelrinne gegeben. Um die Gleichverteilung des Produktes zu gewährleisten, dreht sich der Rotor mit geringer Drehzahl.

Die nicht abgeschiedenen Partikel werden durch das Ventil ausgeschleust und gravimetrisch analysiert.

Die Drehzahl wird nun auf die Versuchsdrehzahl erhöht, die Feldstärke auf die Versuchsfeldstärke abgesenkt, ein stationärer Betriebszustand abgewartet, die abgeschleuderten Partikel ausgeschleust und analysiert.

Durch diese Vorgehensweise kann sowohl abgeschiedene und abgeschleuderte Partikelmasse genau bestimmt werden.

Durch die Erhöhung der Viskosität mittels Zugabe von PEG war es zudem möglich, den Einfluss der Widerstandskraft aufgrund der Relativgeschwindigkeit von Flüssigphase und Rotor nachzuweisen.

5.2. Magnetfeldüberlagerte Zentrifuge

Anlagenbeschreibung

Die beschriebene Zentrifuge stellt eine Vorentwicklung für eine Anlage zur kontinuierlichen Abtrennung von magnetischen Partikeln aus biotechnologischen

Prozessströmen unter Verwendung des HGMS-Prinzips dar. Abbildung 5-4 zeigt das Funktionsprinzip. Detaillierte technische Daten sind im Anhang dargestellt.

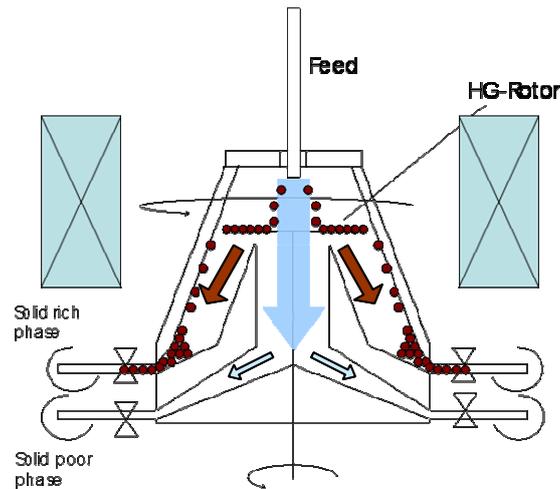


Abbildung 5-4: Funktionsprinzip der Magnetfeldüberlagerten Zentrifuge

Die Suspension tritt über einen Verteiler, der gleichzeitig als Vorbeschleunigungsorgan dient, in die Zentrifuge ein. Der Verteiler besteht aus 4 auf dem Umfang und 4 auf der Stirnseite des Verteilers angebrachten Löchern. Im konischen Becher der Zentrifuge befindet sich die Abscheidematrix. Diese rotiert im Normalfall mit gleicher Winkelgeschwindigkeit, wie der Becher, kann aber auch mit Differenzdrehzahl betrieben werden. Dies konnte über einen zweiten kleinen Elektromotor im Hauptrotor realisiert werden.

Eine wesentliche Funktion bei der Abtrennung übernimmt auch hier die magnetische Matrix. Ähnlich der HG-Rotor Apparatur besteht diese aus sternförmig angeordneten Drahtstiften (Fuchs, Hoffmann et al. 2006). Im Gegensatz zum HG-Rotor rotieren sowohl Abscheidematrix als auch äußerer Becher in der Hauptrotationsachse, sodass unter der Annahme von Festkörperrotation keine tangentielle Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Flüssigkeit und Matrix auftritt. Dadurch werden vom Wasser übertragene Scherkräfte in tangentialer Richtung vermieden.

Aufgrund der Rotation wirkt neben der magnetischen Kraft, die gemäß Abbildung 5-5 zur Abscheidung der magnetischen Partikel führt auch eine Zentrifugalkraft. Diese hat zur Folge, dass die Partikel in radiale Richtung am Draht entlang gleiten. Erreichen sie das Drahtende, werden sie radial abgeschleudert.

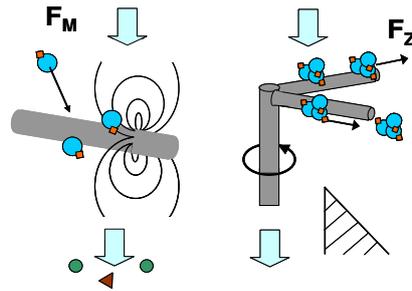


Abbildung 5-5: Schematische Darstellung der Vorgänge an der rotierenden magnetischen Matrix

Die Partikel sammeln sich an der äußeren konischen Zentrifugenwand, gleiten teilweise an ihr hinab zu einer Sammelkammer, um von dort später entnommen zu werden. Da die magnetischen Partikel im Idealfall eine deutlich längere Verweilzeit haben, wirkt die Zentrifugalkraft insbesondere auf sie.

Aus Abbildung 5-4 ist zu erkennen, dass bei kontinuierlicher Produktzufuhr die flüssige Phase die Zentrifuge über ein Wehr verlässt, während die magnetische Feststoffphase im Zentrifugenbecher verbleibt. In zukünftigen Versionen ist daher die kontinuierliche Entnahme der festen Phase vorgesehen, um ein vollkontinuierliches Verfahren bereitzustellen.

Die Erzeugung des externen Magnetfeldes erfolgt durch einen Elektromagneten. Zwei verschiedene Bauarten, eine ungekühlte und eine wassergekühlte Variante, sind zum Einsatz gekommen. Die Spezifikationen sind im Anhang dargestellt.

Wie in Abbildung 5-4 gezeigt, rotiert der Zentrifugenbecher in der Bohrung der Magnetspule. Aufgrund der Bauart der Zentrifuge als sog. Überlaufzentrifuge kommt es im Betrieb zur Ausbildung einer Gastrombe im Inneren des Bechers. Die Luft befindet sich wegen der geringeren Dichte nahe der Drehachse, die wässrige Phase an der Zentrifugenwand. Die Position der Grenzfläche ist durch das Gleichgewicht aus Zentrifugalkraft und Gewichtskraft festgelegt. Für hohe Drehzahlen kann die Gastrombe durch einen Zylinder angenähert werden, bei geringer werdenden Drehzahlen geht der Zylinder allerdings in einen Rotationsparaboloiden über.

- (1) Elektromagnet
- (2) Pumpe
- (3) Phasengrenze
Luft-Wasser
- (4) Verteiler
- (5) Innenwand
- (6) Matrix
- (7) Rotorwelle
- (8) Wehr
- (9) Auslauf

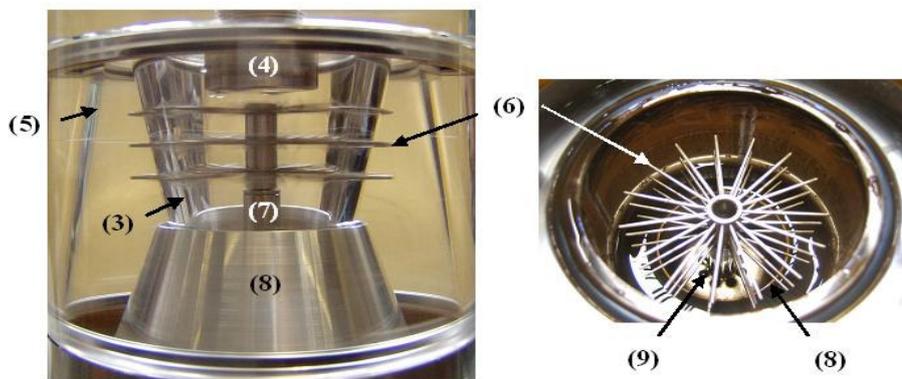
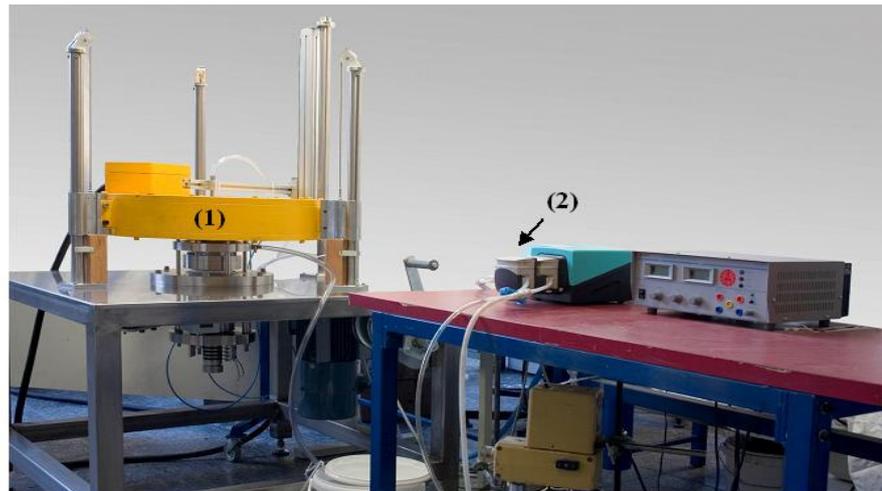


Abbildung 5-6: Zentrifuge mit installiertem ungekühltem Steinert Elektromagnet

Drahtmatrix

Mehrere Drahtmatrizen stehen zur Verfügung. Die einzelnen Varianten sind im Folgenden gegenübergestellt.

Tabelle 5–1: Übersicht der Drahtmatrizen

	einstufig	dreistufig	dreistufig
Anzahl Drähte	15	15	15
Drahtstärke	1 mm	1 mm	0.5 mm
Ebenenabstand	n.a.	8 mm	8 mm
Drahtmaterial	1.4016	1.4016	1.4016

Bild



Durch das äußere Magnetfeld werden die Drähte der Matrix gemäß ihrer Materialeigenschaften (Abbildung 4-1) magnetisiert. Der Verlauf des sich

ausbildenden Feldgradienten kann durch Gleichung Gl. 3-34- Gl. 3-37 beschrieben werden. Der erzeugte Feldverlauf in einer Ebene an der Oberfläche der Drahtmatrix ist in Abbildung 6-17 exemplarisch gezeigt.

Integration in einen Bioprozess

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Integration der Magnetfeldüberlagerten Zentrifugation in einen Prozess zur Intensivierung der Fermentation mittels In-Situ-Product-Removal (ISPR) unter Verwendung von PGA Partikeln zur Entfernung von Protease. Im Bereich der Fermentation findet die Bioreaktion statt. Die Fermentationsbrühe wird dann vom Bioreaktor in eine Adsorptionsflasche gepumpt, in der die Adsorbenspartikel vorliegen. Nach ausreichender Adsorptionszeit erfolgt die Separation der magnetischen PGA Partikel aus der Fermentationsbrühe in der Magnetfeldüberlagerten Zentrifuge. Die adsorbensarme Fermentationsbrühe wird zur erneuten Bioreaktion zurück in den Bioreaktor geleitet. Das Verfahren ermöglicht die Steigerung der Produktionsrate des Mikroorganismus durch Vermeidung von Produktinhibierung. Mittelfristiges Ziel ist das kontinuierliche Abtrennen von Produkt oder Störkomponenten während der Fermentation. Für nähere Informationen zum Verfahren soll auf (Käppler, Cerff et al. 2009) verwiesen werden.

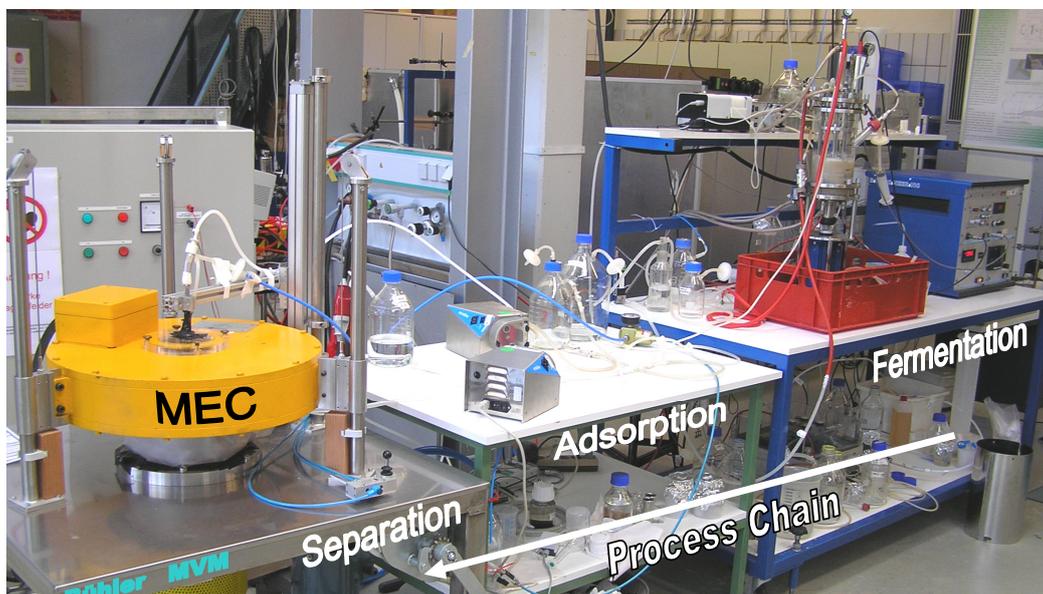


Abbildung 5-7: Prozesskette Selektive Magnetseparation

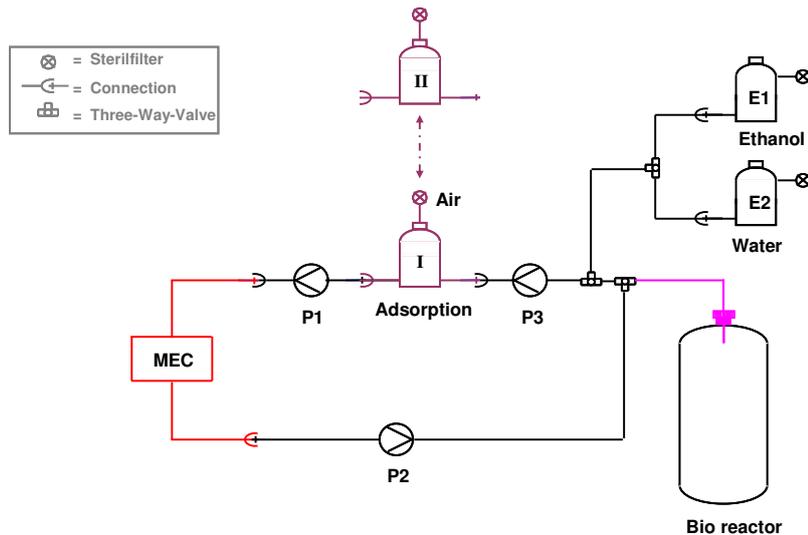


Abbildung 5-8: Fließbild der Selektiven Magnetseparation (Käppler 2008)

Suspensionsvorbereitung

Versuche mit Chemagen Beads und PVAc F5 Beads zur Separation aus wässriger Suspension werden mit der entsprechenden Zielkonzentration aus VE-Wasser und einer konzentrierten Bead-Suspension hergestellt. Die Suspension muss mindestens 30min vor Versuchsbeginn angesetzt und durchgehend gerührt werden, damit sich ein konstanter Agglomerationszustand und konstante Temperaturen einstellen.

Handelt es sich um eine Abtrennung aus Fermentationsbrühe wird eine auf den Zielproduktinhalt abgestimmte Menge an Adsorbenspartikel in die Fermentationsbrühe eingemischt. Dies kann direkt im Bioreaktor geschehen, oder aber, wie im oben dargestellten Fall in einer zwischengeschalteten Adsorptionsflasche. Danach erfolgt die Abtrennung in der Zentrifuge.

Versuchsdurchführung

Vor dem Versuchsstart wird die Zentrifuge mit VE-Wasser vorgefüllt, um einen stationären Strömungszustand einzustellen. Im Anschluss wird auf den Betriebsstrom umgestellt. Vorversuche haben gezeigt, dass sich nach ca. 3min je nach Betriebsbedingungen ein stationärer Trennbetrieb einstellt. Der Verlauf der Abtrennung wird gravimetrisch oder durch Durchflusstrübmessung zentratseitig bestimmt.

Die Betriebsparameter Konzentration, Feldstärke, Drehzahl, Differenzdrehzahl und Volumenstrom sind variiert worden.

Die Beads müssen im Anschluss an die Versuche aus Kostengründen jeweils zurückgewonnen und aufgearbeitet werden.

6. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

6.1. Voruntersuchungen zur Maschinenkonstruktion

6.1.1. HG - Rotorapparatur

Experimentelle Untersuchungen mit dem HG-Rotor wurden mit dem ferrimagnetischen Produkt E8706 durchgeführt. Die Versuche lassen sich in zwei Schritte unterteilen. Zunächst erfolgt das Abscheiden von Produkt am Rotor. Danach werden die abgeschiedenen Partikel durch Änderung der Bedingungen (Feldstärke, Drehzahl) zum Abschleudern gebracht.

Abbildung 6-1 zeigt den Zusammenhang zwischen der abgeschiedenen Produktmasse bezogen auf die Trockenprodukteinwaage und der Drehzahl des HG-Rotors.

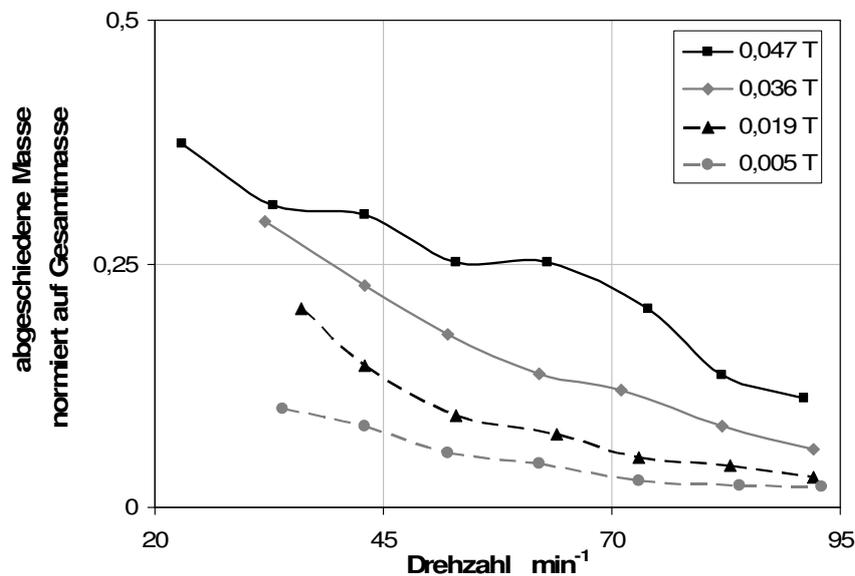


Abbildung 6-1: Am Rotor abgeschiedene Partikelmasse normiert auf zugeführte Partikelmasse

Bezogen auf die Anfangsprodukteinwaage können bei hoher Feldstärke und niedriger Drehzahl maximal 35% am magnetisierten Rotor abgeschieden werden. Beim Erhöhen der Rotordrehzahl auf 90min^{-1} sinkt der Anteil der abgeschiedenen Anfangsmasse bis auf 11% ab. Analoge Verläufe auf niedriger werdendem Abscheideniveau sind für Versuche bei kleineren Feldstärken zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass bei stärker werdender Rotation bzw. Differenzdrehzahl zwischen Rotor und nahezu stationärer Flüssigkeit der Abscheidemechanismus aufgrund von hydrodynamischen Widerstandskräften zunehmend versagt. Insbesondere bei kleinen Feldstärken kann nahezu kein Produkt mehr abgeschieden werden.

Im Vergleich dazu stellt Abbildung 6-2 die noch am Rotor zurückbleibende Partikelmasse bezogen auf den Anfangszustand dar. Zu Beginn wird bei für jeden Versuch konstanten günstigen Bedingungen für die Abscheidung, also niedrige Drehzahl (22min^{-1}) und hohe Feldstärke ($0,047T$), der Anfangszustand eingestellt. Danach werden die einzelnen Messpunkte angefahren.

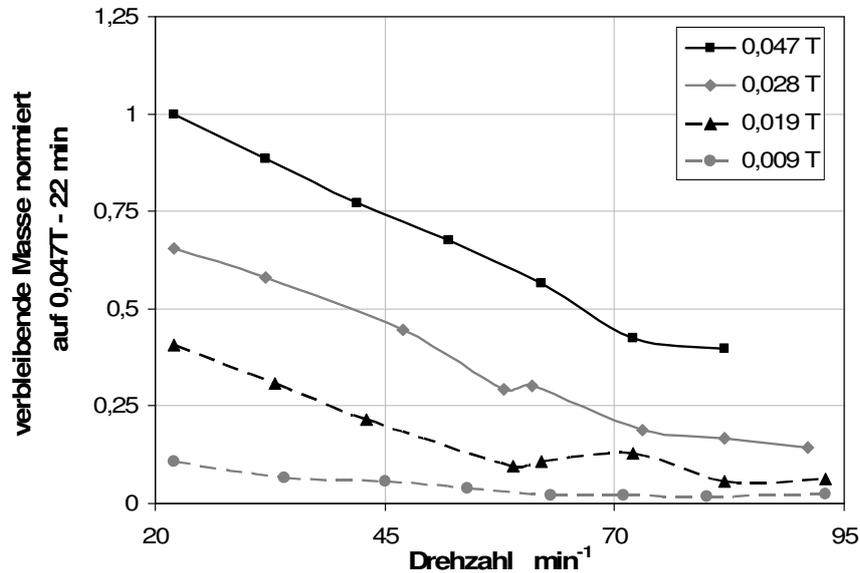


Abbildung 6-2: Normierte am Rotor verbleibende Partikelmasse als Funktion der Drehzahl

Aus Abbildung 6-2 ist ersichtlich, dass durch Erhöhung der Drehzahl die am Rotor verbleibende Produktmasse abnimmt. Im Anfangsbereich verläuft diese Abnahme zunächst linear, scheint dann aber abzuflachen.

Betrachtet man die Widerstandskraft nach Gl. 3-44, so gilt für den Stokes-Bereich ein linearer Zusammenhang zwischen der Widerstandskraft und der Relativgeschwindigkeit zwischen flüssiger und fester umströmter Phase. Unter der Annahme einer stagnierenden flüssigen Phase führt die Erhöhung der Drehzahl zu einer proportionalen Zunahme der Relativgeschwindigkeit. Die Ablösung der Partikel erfolgt demnach nicht ausschließlich durch die zunehmende Zentrifugalkraft sondern zu erheblichem Teil auch durch die Zunahme des hydrodynamischen Widerstandes. Dabei handelt es sich aber eher um ein Ablösen entlang der gesamten radialen Ausdehnung des Drahtes, als um ein gezieltes Ablösen am Drahtende.

Zur Bestimmung des Strömungszustandes der Flüssigkeit angeregt durch die Rotation der Matrix sind erste Strömungssimulationen unter Verwendung des k - ϵ -Modelles durchgeführt worden. Abbildung 6-3 zeigt qualitativ den Verlauf der tangentialen Strömungsgeschwindigkeit in verschiedenen Ebenen. Es ist direkt erkennbar, dass die Strömungsgeschwindigkeit in der Rotorebene erwartungsgemäß am höchsten ist, aber sich bereits in dieser Ebene auch eine

Differenzgeschwindigkeit einstellt. Die Tangentialgeschwindigkeit fällt in den entfernteren Ebenen nahezu bis auf null ab.

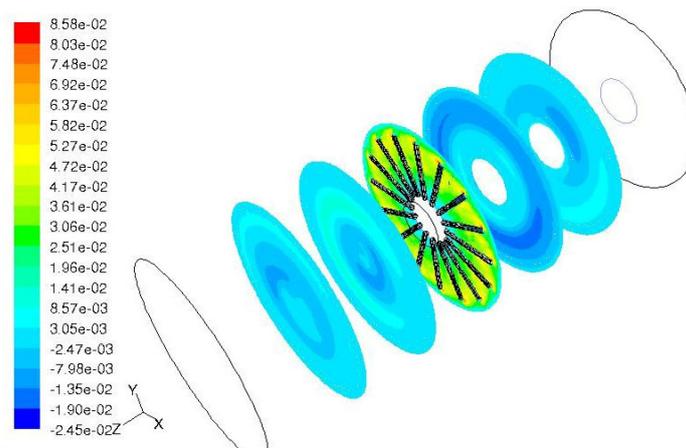


Abbildung 6-3: Tangentialgeschwindigkeit in der HG-Rotorapparatur in verschiedenen Ebenen bei 100min^{-1}

Quantitativ ergibt sich daraus folgende Darstellung für die gezeigten Ebenen.

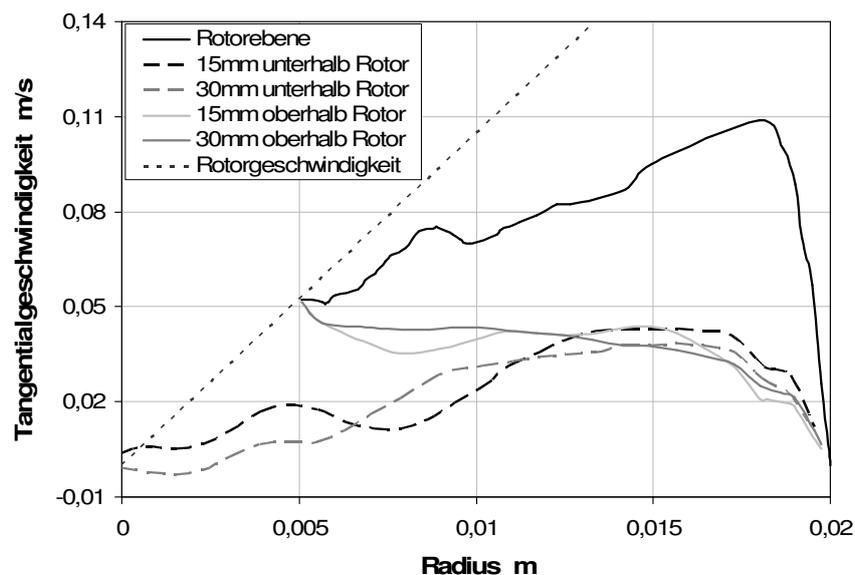


Abbildung 6-4: Tangentialgeschwindigkeitsverlauf ermittelt mittels CFD Simulation bei 100min^{-1}

Abbildung 6-4 zeigt den Tangentialgeschwindigkeitsverlauf oberhalb, unterhalb und in der Drahtebene. Aufgrund der Haftbedingung rotiert die Flüssigkeit am Rotorschaft mit der Schaftgeschwindigkeit und sinkt an der Außenwand auf null. Durch den Rotorschaft kommt es achsnah zu Unterschieden zwischen den Verläufen über und unter dem Rotor. In allen Ebenen zeigt sich eine deutliche Differenzgeschwindigkeit zwischen Flüssigkeit und Rotor.

Die Strömungssimulation konnte mittels Tangentialgeschwindigkeitsmessungen mit Laser-Doppler-Anemometrie bestätigt werden.

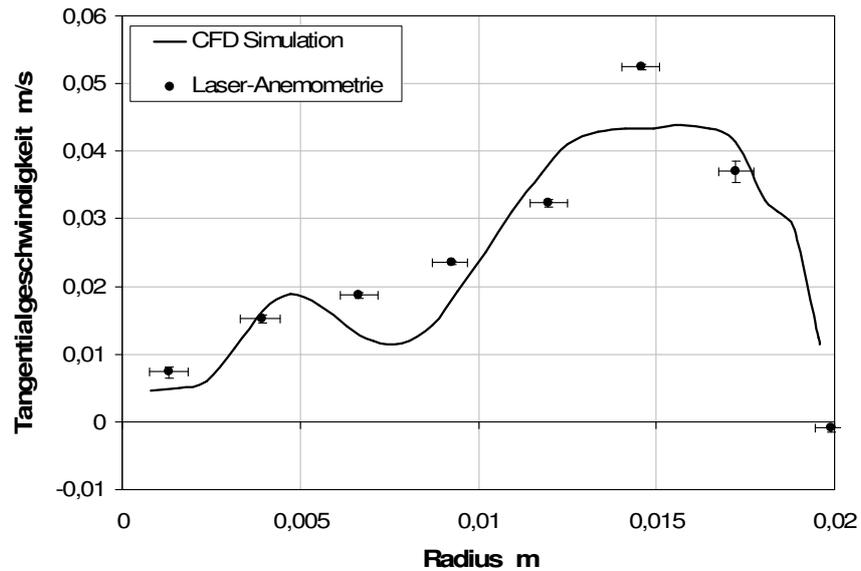


Abbildung 6-5: Vergleich der Tangentialgeschwindigkeiten aus CFD-Simulation und Laser Anemometrie Messung bei 100 min^{-1}

Vergleicht man die Simulationsergebnisse mit der berechneten Tangentialgeschwindigkeit, die sich aus der Drehzahl ergibt, so resultiert eine erhebliche Differenzgeschwindigkeit zwischen Rotor und Flüssigkeit. Über große Bereiche hinweg kann die Flüssigkeit als stagnierend betrachtet werden. Abbildung 6-6 zeigt den resultierenden Widerstandskraftverlauf, der die Magnetkraft sehr schnell übersteigen kann.

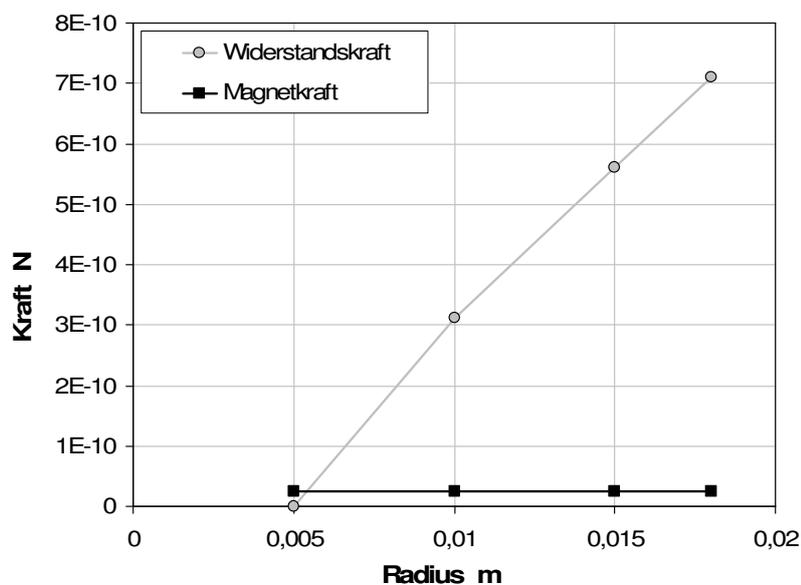


Abbildung 6-6: Anstieg der Widerstandskraft im Vergleich zur Magnetkraft als Funktion des Radius für E8706 bei 100 min^{-1} , $x_{50}=1\mu\text{m}$, $\Delta B=200\text{T/m}$, $B=0,047\text{T}$

Experimentell kann man den Einfluss der Widerstandskraft auch durch Erhöhung der Viskosität nachweisen. Mit der Viskositätsänderung wird nach Gleichung Gl. 3-48 die Widerstandskraft verändert.

Abbildung 6-7 zeigt das Ablöseverhalten bei mittlerer und hoher Feldstärke für verschiedene Viskositäten. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die am Rotor verbleibende Produktmenge bei höherer Viskosität verringert. Im Falle der mittleren Feldstärke fällt die Abnahme entsprechend stärker aus.

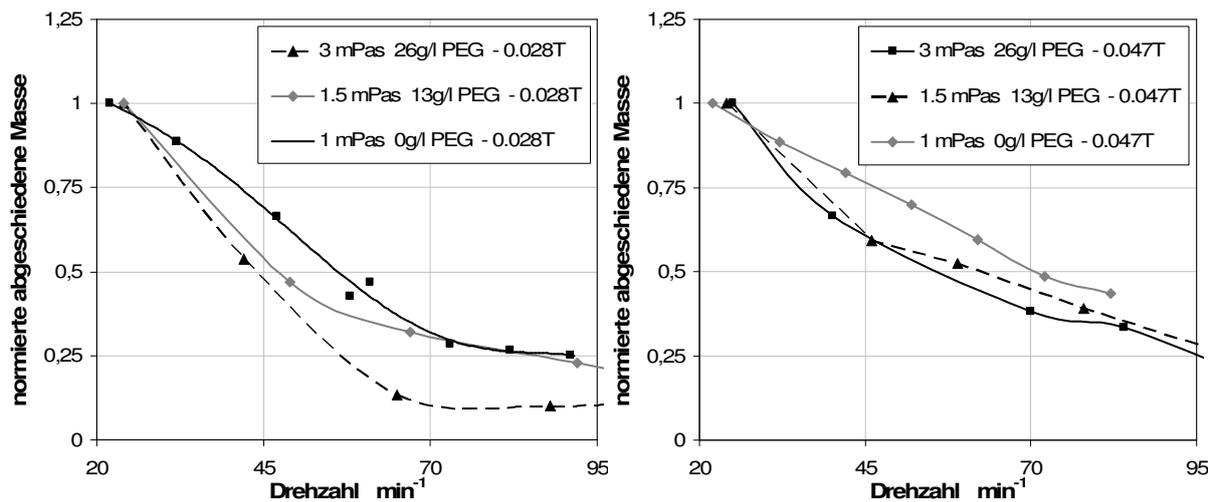


Abbildung 6-7: Normierte am Rotor abgeschiedene Masse bei verschiedenen Viskositäten, links: bei 0,028T, rechts: bei 0,047T

Die HG-Rotorversuche haben gezeigt, dass eine Abtrennung mit einer rotierenden magnetischen Matrix möglich ist. Sowohl das magnetische Abscheiden von Partikeln, als auch der Abschleudervorgang haben jedoch darauf hingewiesen, dass beim Betrieb im stehenden Becher oder durchströmten Rohr die Widerstandskraft eine entscheidende Rolle spielt. Sie führt zur verminderten Abscheidung und zum örtlich undefinierten Abschleudern und muss als solche in einer Folgeapparatur vermieden werden. Als Fazit bedeutet dies, dass die Flüssigkeit idealerweise den gleichen Tangentialgeschwindigkeitsverlauf aufweisen sollte wie die magnetische Matrix.

6.2. Voruntersuchungen HG-Zentrifuge

Im Vorfeld der eigentlichen Versuche zur Abtrennung magnetischer Partikel konnten, wie im Folgenden dargelegt, durch Voruntersuchungen mit reinem und gefärbtem Wasser grundlegende Eigenschaften der Zentrifuge ermittelt werden.

6.2.1. Grenzflächenparabel

Bei c -Werten kleiner 500 kann nicht mehr von einer Zylindermantelfläche als Grenzfläche der Lufttrombe ausgegangen werden, vielmehr handelt es sich wie bereits erörtert, um einen Rotationsparaboloiden mit der Rotationsachse der Zentrifuge als Symmetrieachse.

Die Projektion des Paraboloids in den 2-dimensionalen Raum, wie in Abbildung 6-8 dargestellt, kann mit folgender Gleichung beschrieben werden.

$$z(r) = \frac{\omega^2}{2 \cdot g} \cdot r^2 + Z_s \quad \text{Gl. 6-1}$$

Berechnet man das Volumenintegral von Gl. 6-1 durch Rotation so ergibt sich zur Beschreibung des Luftvolumens im Inneren der Zentrifuge folgende Gleichung.

$$V_{Par} = \int_0^R dV = \pi \int_0^R r^2 \cdot z'(r) dr = \pi \cdot R^2 \left[\frac{\omega^2}{g} \cdot \frac{R^2}{4} + Z_s \right] \quad \text{Gl. 6-2}$$

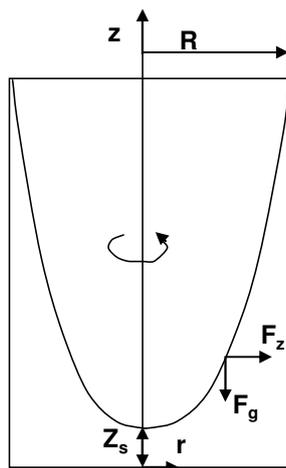


Abbildung 6-8: links: Kräftegleichgewicht an einer parabelförmigen Grenzfläche zwischen Wasser und Luft in einem rotierenden System; rechts: reale Phasegrenze bei 1000 min^{-1}

Zwar ist Z_s in der realen Zentrifuge nur schwer zugänglich, jedoch ist eine Randbedingung von Gl. 6-1 bei Vernachlässigung einer Flüssigkeitsüberhöhung die

Position des Überlaufwehres. Somit kann diese für verschiedene Drehzahlen bzw. Winkelgeschwindigkeiten gelöst werden.

Die entsprechende Form der Grenzfläche wird sich jedoch nur einstellen, wenn die Tangentialgeschwindigkeit linear von der Rotationsachse zur Innenwand des äußeren Bechers bis auf die Wandtangentialgeschwindigkeit ansteigt, also wenn Starrkörperrotation vorliegt.

Die optische Bestimmung der Lage der Grenzflächenparabel erlaubt daher eine quantitative Bestimmung des Tangentialgeschwindigkeitsverlaufes. Abbildung 6-9 dokumentiert die Ergebnisse der Berechnung und der Experimente. Die experimentell bestimmten Phasengrenzen im optisch zugänglichen Bereich der Zentrifuge stimmen weitestgehend mit den berechneten Phasengrenzen nach Gl. 6-1 und Gl. 6-2 überein. Den berechneten Phasengrenzen liegt die Annahme der Starrkörperrotation zugrunde. Die experimentellen Ergebnisse rechtfertigen diese Annahme.

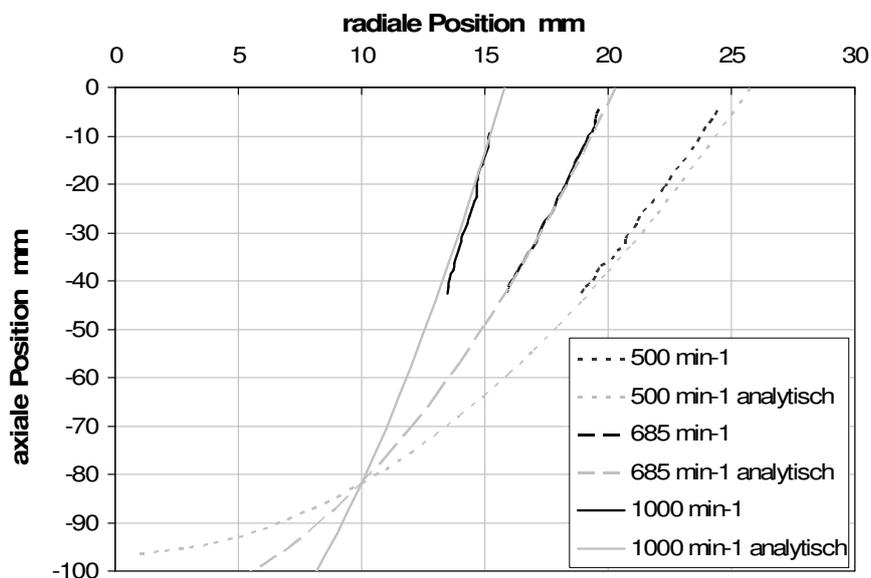


Abbildung 6-9: Vergleich der Position der gemessenen, analytisch berechneten und mittels CFD simulierten Grenzfläche zwischen Wasser und Luft für verschiedene Drehzahlen

6.2.2. Tintenversuche

Zur weiteren Beschreibung des Strömungszustandes wurden Färbungsversuche durchgeführt. Dazu wurde in den Feedstrom der Zentrifuge ein Tintenimpuls gegeben, die Verteilung der Tinte im Inneren der Zentrifuge mittels Videoaufzeichnung festgehalten und ausgewertet (siehe Abbildung 6-10).

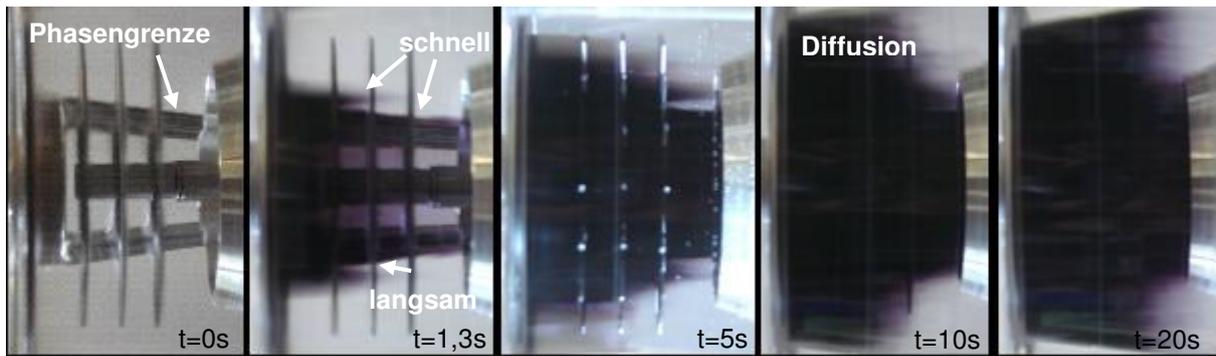
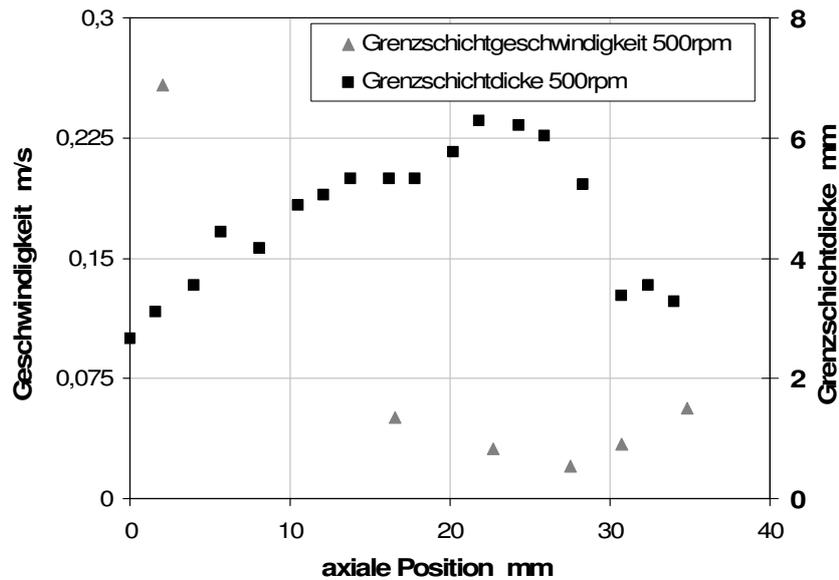
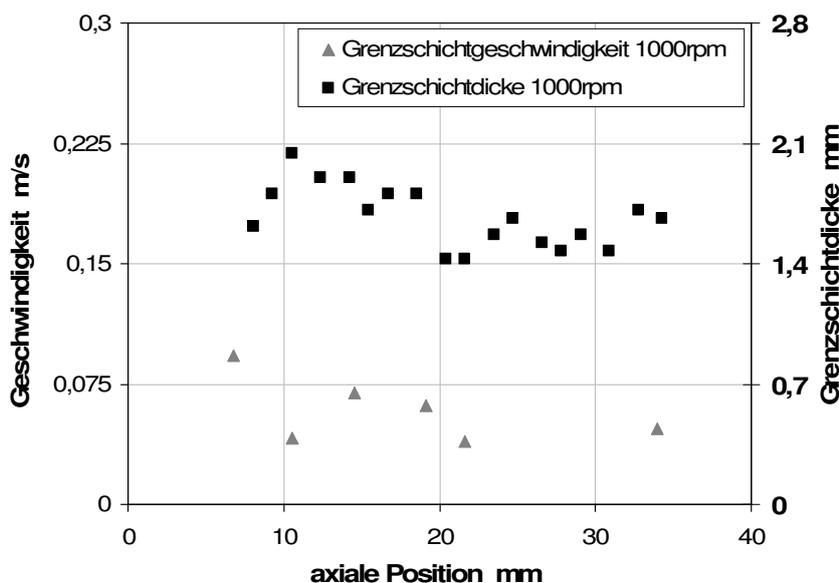


Abbildung 6-10: Zeitlicher Verlauf der Tinteneinströmung in den Rotor der Zentrifuge bei 1000min^{-1} (gedrehte Ansicht, Zulauf von links)

In Abbildung 6-10 ist die Strömungssituation im stationären Betrieb der Zentrifuge durch Anfärben des Zulaufs sichtbar gemacht. Bereiche dunkler Violettfröbung entsprechen einer hohen axialen Strömungsgeschwindigkeit, gering oder nicht angefröbte Bereiche sind kaum oder nicht durchströmt bzw. auch durch Diffusion verfröbt. Die Darstellung zeigt eine schnelle Dunkelfröbung im Bereich der Phasengrenze, im Vergleich zum Versuch ohne Tinte. Verfolgt man das Muster radial weiter, so ist zu erkennen, dass darauf ein Bereich langsamerer axialer Strömung folgt, an den sich wiederum ein Bereich schnellerer Axialströmung anschließt. Im weiteren zeitlichen Verlauf ist außerdem feststellbar, dass im Bereich unterhalb des inneren Konus, durch den die Flüssigkeit über das Wehr abfließt, nahezu keine Strömung auftritt.

Aus dem anfänglichen zeitlichen und räumlichen Verlauf der Tintenströmung konnten folgende Strömungsgeschwindigkeiten und Schichtdicken der Grenzschtströmung für verschiedene Schnittebenen bestimmt werden. Dabei wurde nur die Schichtdicke der strömenden Schicht nahe der Phasengrenze betrachtet. Abbildung 6-11 und Abbildung 6-12 zeigen die Ergebnisse für 500min^{-1} und 1000min^{-1} .

Abbildung 6-11: Grenzschichtdicke und Geschwindigkeit bei 500 min⁻¹Abbildung 6-12: Grenzschichtdicke und Geschwindigkeit bei 1000 min⁻¹

Die Darstellung zeigt deutlich die Unterschiede in der Ausbildung der strömenden Unterschicht bei 500min⁻¹ und 1000min⁻¹. Bei 500min⁻¹ bildet sich zunächst eine relativ dicke, leicht diffuse Unterschicht. Diese scheint sich im weiteren Verlauf wieder einzuschnüren, was sich auch durch die Beschleunigung der strömenden Schicht ab ca. 28mm zeigt.

Bei 1000min⁻¹ bleiben im Gegensatz dazu die Schichtdicke und die Geschwindigkeit nahezu konstant. Die Schicht ist deutlich dünner und strömt im Durchschnitt etwas schneller als bei 500min⁻¹. Eine genaue Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeiten bei kleinen axialen Positionen ist optisch nur schwer möglich, da

insbesondere auch durch die radiale Verteilung des Zulaufstroms Tinte im Einlaufbereich nach außen transportiert wird und die Sicht auf die Grenzschichtströmung blockiert. Die gemessenen Dicken und Geschwindigkeiten sind daher im Einlaufbereich bis ca. 10mm unzuverlässig. Aufschluss kann aber eine Strömungssimulation geben, auf die an späterer Stelle eingegangen wird.

6.2.3. Magnetfeld im Bereich der Drahtmatrix

Zur Untersuchung des Magnetfeldes im Bereich der Matrix sind zum einen Messungen mit einer Hall-Sonde durchgeführt worden, zum anderen sind Simulationsprogramme wie Terra Analysis™ Quickfield 4.0 und Comsol Multiphysics 3.3 genutzt wurden.

Abbildung 6-13 zeigt die axiale Komponente (z - Richtung) für verschiedene Positionen oberhalb der ersten Drahtebene gemäß der Orientierungsdarstellung bei einem maximalen Spulenstrom von 40A zwischen und direkt über den Drähten.

Es ist zu erkennen, dass die Feldstärke sowohl zwischen, als auch über den Drähten mit dem Radius zunimmt. Die Ursache dafür ist der radiale Gradient des Magnetfeldes, der sich bei solch großen Bohrungen ohne immensen Aufwand nicht vermeiden lässt. Das Magnetfeld über den Drähten steigt bis zum Drahtende stark an und fällt dann rapide bis auf das Niveau des Hintergrundfeldes bzw. des Feldes zwischen den Drähten ab. Ausgehend vom Fall des unendlichen Drahtes stellt das Ende des Drahtes nun nicht mehr nur eine Störung in zwei Raumrichtungen dar, sondern auch in die Dritte. Dies führt zu einer weiteren Erhöhung des Gradienten. Besonders ausgeprägt kann dies im Abstand 0,5mm beobachtet werden. Bei größer werdendem Abstand fällt die Verstärkung des Hintergrundfeldes durch die Polarisation des Drahtes nur noch gering aus.

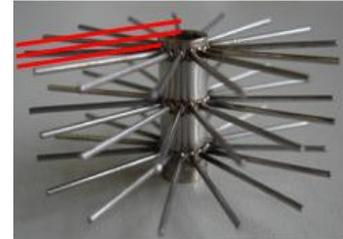
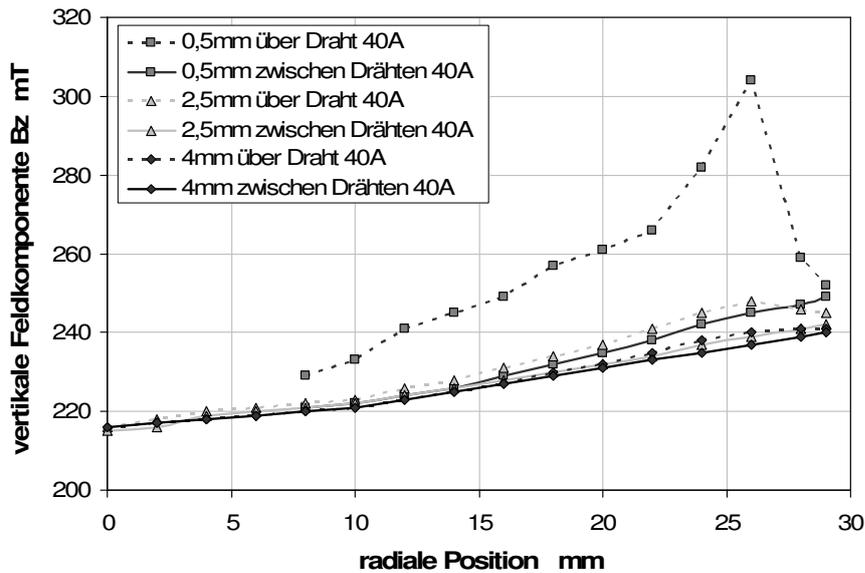


Abbildung 6-13: links: Hall-Sondenmessung der z-Komponente der Feldstärke in verschiedenen Abständen zur Drahtebene über dem Draht und zwischen den Drähten, rechts: Darstellung der Messebenen

Mit kleiner werdenden Spulenströmen nimmt die Hintergrundfeldstärke ab. Dies führt zur Verminderung der Drahtpolarisation und damit, wie in Abbildung 6-14 dargestellt, zur Abnahme des Unterschiedes der axialen Komponente des Feldes über und zwischen den Drähten.

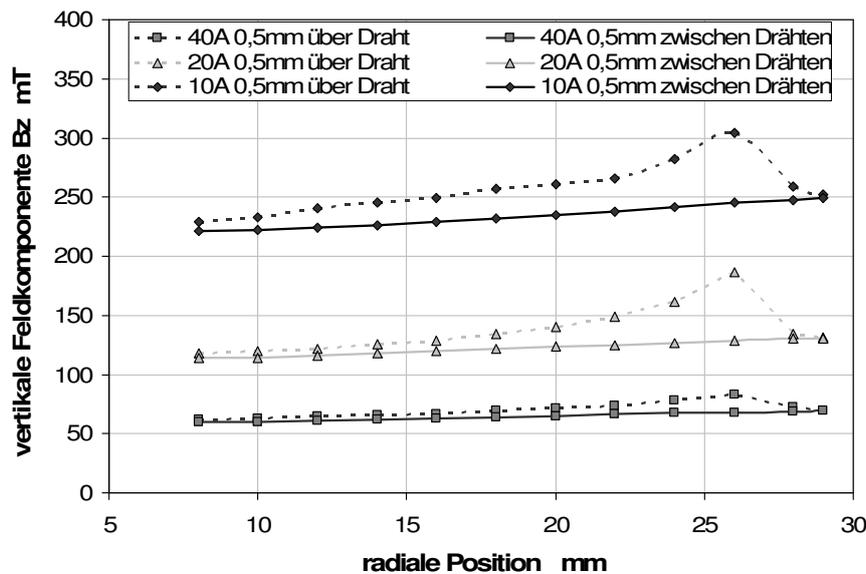


Abbildung 6-14: links: Hall-Sondenmessung der z-Komponente der Feldstärke bei verschiedenen Spulenströmen 0,5mm über der Drahtebene über dem Draht und zwischen den Drähten

Abbildung 6-15links zeigt die Auswirkung der Matrix im Vergleich zum Hintergrundfeld, sowie das Ergebnis der Quickfieldsimulation des Hintergrundfeldes. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Simulation gut mit der Hallsondenmessung des Hintergrundfeldes übereinstimmt. Für den Fall mit Matrix kommt es zwischen den Drähten im Bereich kleiner Radien, also kleinem Abstand zwischen den benachbarten Drähten einer Ebene, zur Reduktion der axialen Feldkomponente unterhalb des Niveaus des Hintergrundfeldes. In diesem Bereich beeinflussen sich die Drahtfelder offensichtlich gegenseitig. Im weiteren Verlauf bei großem Abstand zum benachbarten Draht bleibt diese Wechselwirkung aus und das Feld zwischen den Drähten gleicht im Wesentlichen dem Hintergrundfeld. Direkt über den Drähten steigt die Feldstärke erwartungsgemäß stark an. Aus Abbildung 6-15rechts wird deutlich, dass sowohl die Quickfieldsimulation als auch die analytische Berechnung gemäß Gl. 3-34 bis Gl. 3-37 nicht in der Lage sind, die mittels Hall-Sonde gemessenen Feldstärken im Umfeld eines Drahtes treffend wiederzugeben. Die Quickfieldsimulation kann aufgrund ihrer rotationssymmetrischen Betrachtungsweise nur eine Scheibe simulieren, unterschätzt daher die Feldstärke meist und gibt nur an den Scheibenrändern hohe Gradienten wieder. Die analytische Berechnung überschätzt die Feldstärke im ausgedehnten Bereich des Drahtes, unterschätzt diese aber zum Ende des Drahtes. Annahme bei der Berechnung ist der unendlich ausgedehnte Draht. Zur Abschätzung sind beide Modelle nützlich, zur genauen Berechnung sollte jedoch die Messung herangezogen werden.

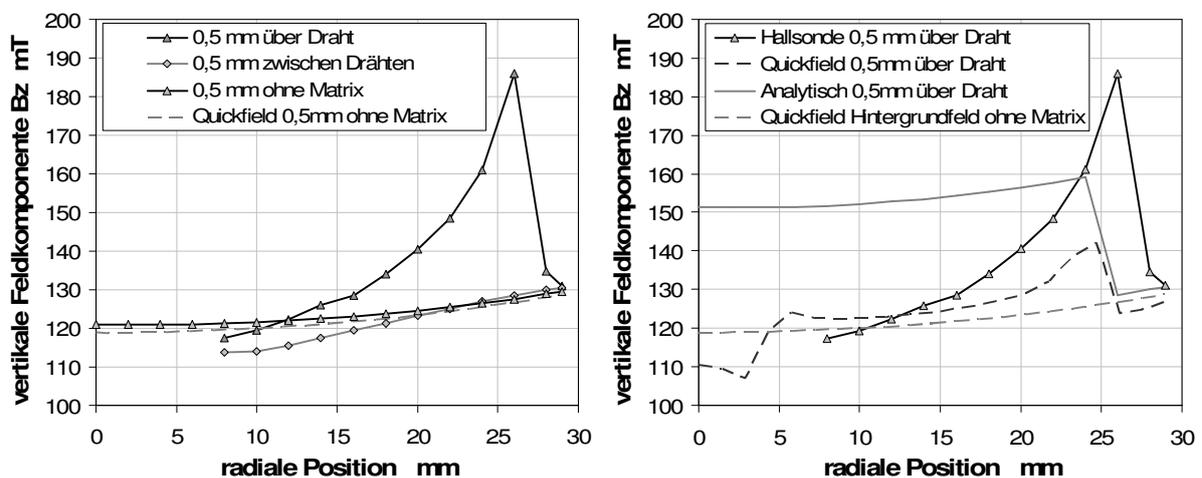


Abbildung 6-15: links: Vergleich von Hintergrundfeld mit Messung mit und ohne Matrix, rechts: Vergleich von Messung und Berechnungsmethoden

Abbildung 6-16 zeigen, dass es je nach radialer Position zu mehr oder weniger starker Überlappung der axialen Feldkomponente beim Durchlaufen der drei Drahtebenen kommt. Bei 10mm radiale Position sind die bei 5mm, bei 13mm und bei 21mm axiale Position verstärkten Bereiche des Hintergrundfeldes deutlich zu

erkennen, während im Bereich zwischen den Drähten bei 0mm, 8mm und 16mm die Abschwächung dominiert. Mit größer werdendem Radius sind die Extrema weniger stark ausgeprägt, bis schlussendlich bei 28mm keine Überlappung der einzelnen Drahtfelder mehr vorliegt und der Verlauf dem des Hintergrundfeldes entspricht. Partikel, die in diesem Bereich die Drahtebenen passieren, werden nicht am Draht abgeschieden, da das Feld zu geringe Gradienten aufweist. Um eine hohe Abscheidewahrscheinlichkeit zu erreichen, sollte die Abscheidung in Bereichen größerer Drahtflächendichte stattfinden. Eine Schichtenströmung ist aus diesem Grund zu bevorzugen.

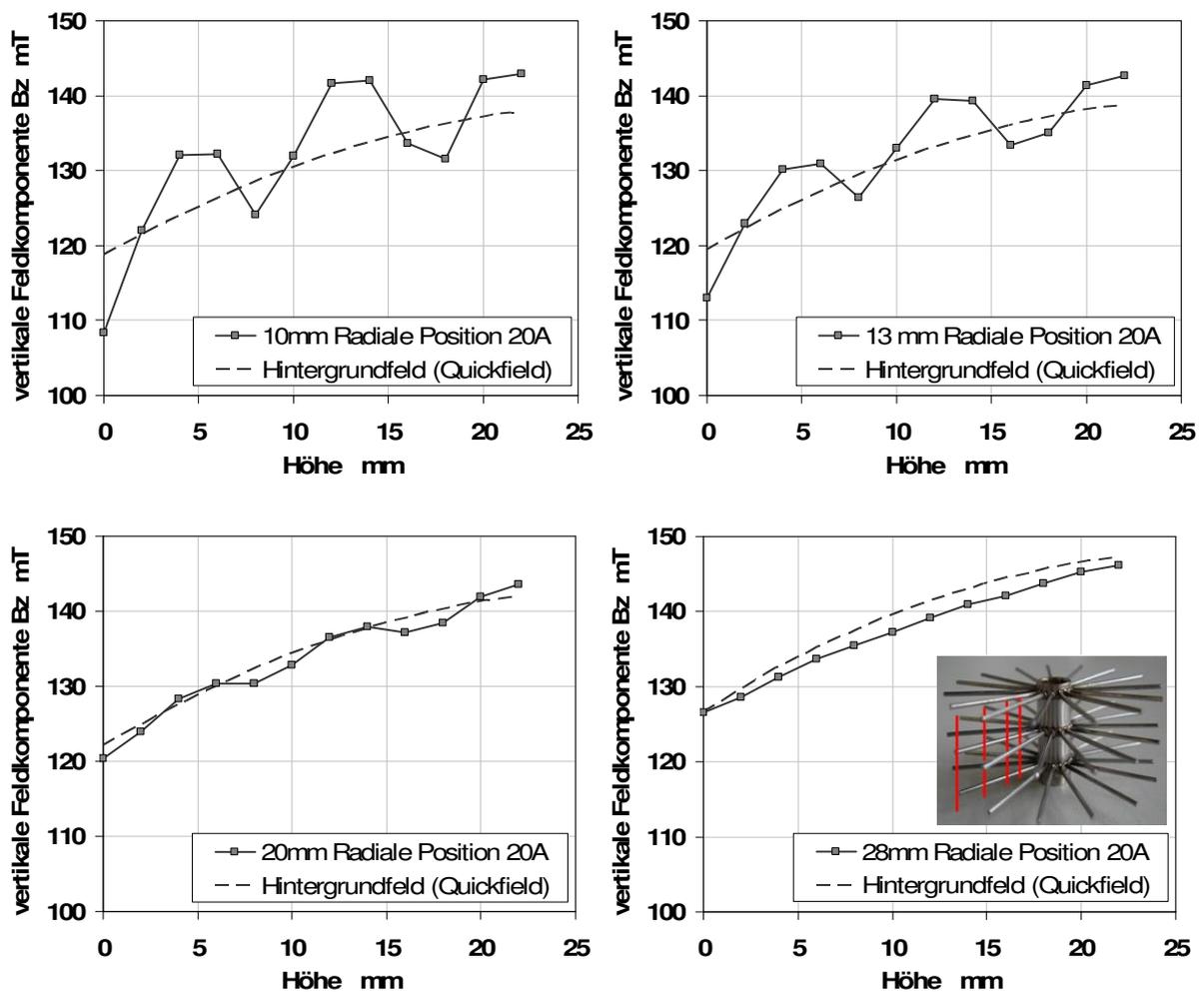


Abbildung 6-16: Vergleich von Messung und Berechnung des Hintergrundfeldes an verschiedenen radialen Positionen zwischen den Drähten

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 6-17 ein Segment der Drahtmatrix als Ergebnis einer Comsol-Simulation bei 50A dargestellt. Direkt an der Drahtoberfläche (links) bilden sich sehr hohe Gradienten aus, wie an den steilen Flanken des Feldverlaufes leicht zu erkennen ist. Bei kleinen Radien kann nun auch die Überlagerung der Flanken beobachtet werden. Bereits in einem Abstand von 4mm

(rechts) ist die Modifikation des Hintergrundfeldes durch die Drahtmatrix kaum noch auszumachen.

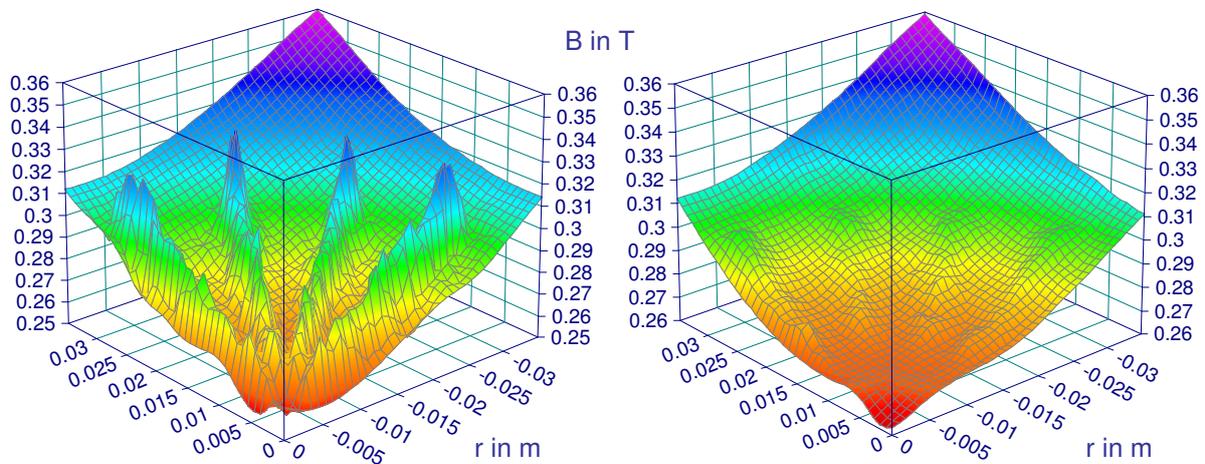


Abbildung 6-17: Feldverlauf, links: an der Drahtoberfläche, rechts: 4mm oberhalb der Drahtebene simuliert mit Comsol Multiphysics (Spulenstrom 40A)

Der maximale Gradient an der Oberfläche des Drahtes bzw. als Funktion des Abstandes kann nach Gl. 3-37 leicht abgeschätzt werden. Das Ergebnis dieser Abschätzung ist in Abbildung 6-18 für verschiedene Drahtstärken aufgetragen und kann bei der Auslegung von Matrizen hilfreich sein. Für dünner werdende Drähte kann zwar der Gradient überproportional gesteigert werden, jedoch muss gleichzeitig die Drahtflächendichte erhöht werden, da der anfänglich höhere Gradient mit steigendem Abstand schneller gegen null geht. Die Reichweite der Feldverzerrung nimmt also mit kleiner werdendem Drahtdurchmesser ab.

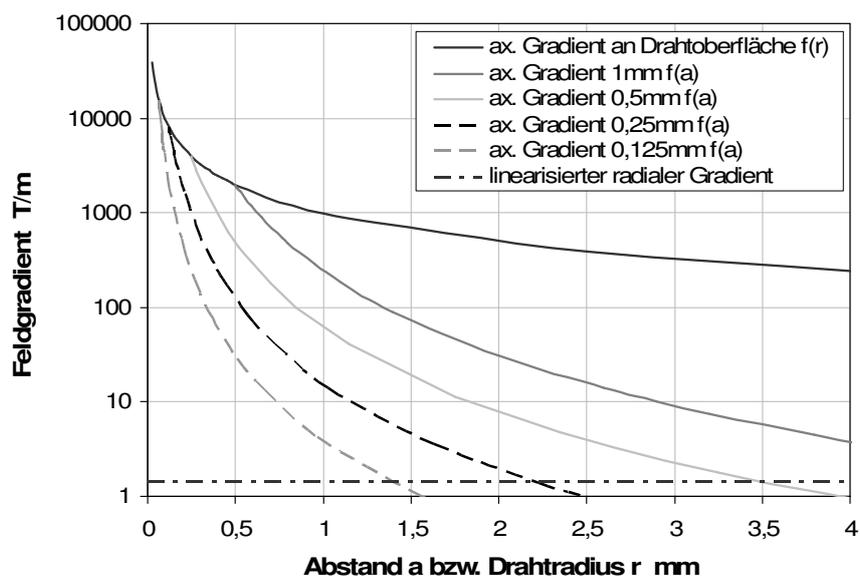


Abbildung 6-18: Feldgradient als Funktion des Drahtdurchmessers und als Funktion des Abstandes vom Drahtzentrum

6.2.4. Abgrenzung der Separationsmechanismen

Es muss im Verlauf der Untersuchungen zwischen drei Trennmechanismen unterschieden werden. Zum einen kommt es zu einer Trennung nach der Dichte durch Zentrifugalabscheidung, des Weiteren werden magnetische Partikel aufgrund des radialen Gradienten des Magnetfeldes abgeschieden. Der wichtigste Abscheidemechanismus schließlich ist bedingt durch HGMS-Magnetkräfte hervorgerufen durch die Drahtmatrix. Je nach Produkt können die jeweiligen Mechanismen verschiedene Anteile am Gesamtabscheidegrad haben. Dies wird erheblich durch die Magnetisierungseigenschaften, die Partikelgröße und die Partikeldichte beeinflusst.

Abbildung 6-19 zeigt den Gesamttrenngrad für drei Experimente jeweils über der Zeit. Exp I ist die Abscheidung bei installierter Matrix und eingeschaltetem Feld. Exp IIa wurde ohne Matrix, aber bei eingeschaltetem Feld durchgeführt, während Exp IIb die Verhältnisse bei reiner Zentrifugalabscheidung wiedergibt.

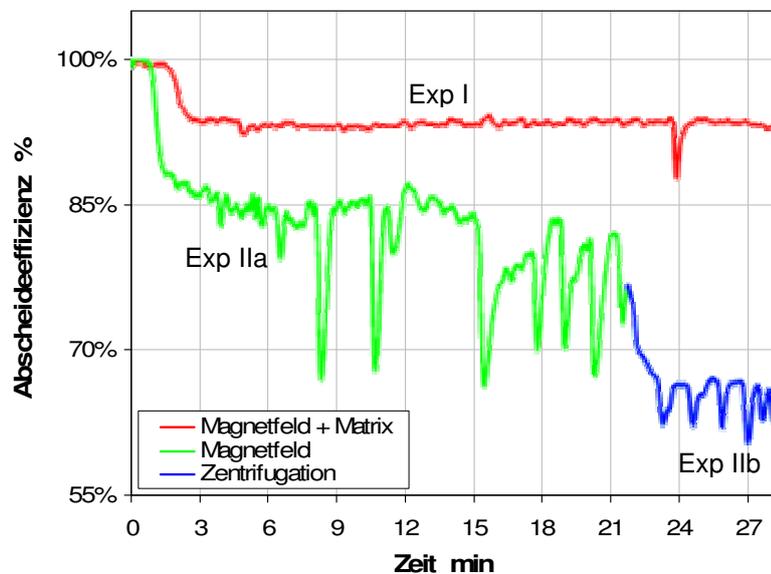


Abbildung 6-19: Abgrenzung der einzelnen Abscheidemechanismen mittels Lichttransmission am Zentratstrom am Beispiel Chemagen-Partikel

Unter der Annahme einer Schichtenströmung gelten Partikel als abgeschieden, wenn diese aus der axial strömenden Schicht in die stationäre Schicht sedimentieren und die Zentrifuge nicht mit dem Zentrat verlassen.

Nimmt man an, dass bei reiner Zentrifugalabscheidung und ausreichender Verdünnung nur die Partikel mit einer Partikelgröße größer der Trennkorngröße x_{TZ} abgeschieden werden, so folgt für die Abscheidung in Exp IIa bei eingeschaltetem Feld, dass nun auch Partikel kleiner der Trennkorngröße x_{TZ} abgeschieden werden müssen. Wenn nun Partikel kleiner x_{TZ} magnetisch abgeschieden werden, so werden Partikel größer x_{TZ} nach Gl. 3-13 ebenfalls mit höherer Wahrscheinlichkeit

magnetisch und nicht mehr durch Zentrifugalkraft abgeschieden. Daraus folgt, dass bei zugeschaltetem Magnetfeld der Anteil der durch Zentrifugalabscheidung abgeschiedenen Partikel kleiner wird.

Es handelt sich also um konkurrierende Abscheidemechanismen. Im Falle der Abscheidung mit Matrix ist daher davon auszugehen, dass die Partikel zwar in der Einlaufzone durchaus je nach Dichte von der Zentrifugalkraft und der Magnetkraft aufgrund des radialen Gradienten beeinflusst werden. Beim Eintreten in den Einfangradius des Drahtes werden sie dann aber durch die HGMS-Magnetkraft abgeschieden werden. Die in Abbildung 6-19 und Abbildung 6-20 dargestellten Trenngrade kommen demnach nicht durch additive Mechanismen zustande. Bei den in diesem Teilversuch verwendeten Konzentrationen kann eine magnetisch induzierte Agglomeration der Partikel nahezu ausgeschlossen werden.

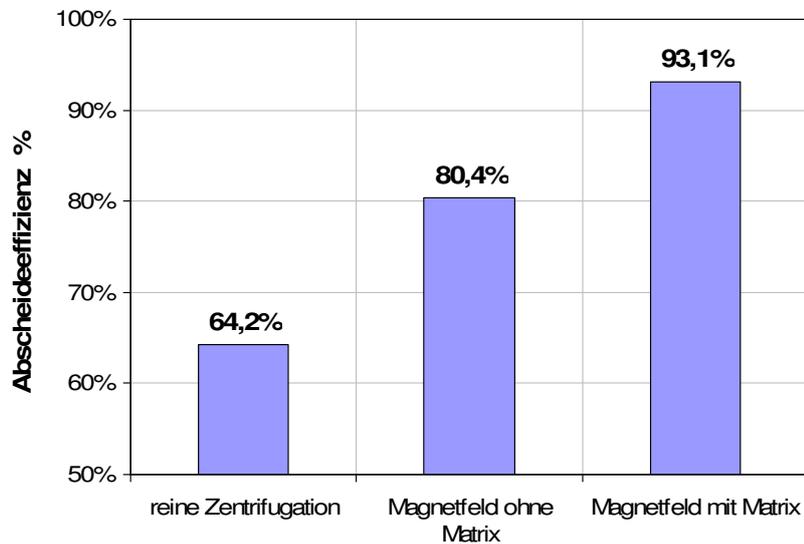


Abbildung 6-20: Abscheideeffizienz bei verschiedenen Betriebsmodi für Chemagen-Partikel in Wasser (Drehzahl 1500 min^{-1} ; Feldstärke $0,15 \text{ T}$; Konzentration 1 g/l ; Durchsatz 10 l/h).

6.3. Vorgänge an der Draht-Matrix

Entscheidend für den Trenngrad sind die Vorgänge an der magnetischen Matrix bzw. am einzelnen Draht der Matrix. Insbesondere das Einfangen der Partikel und der Transport der Partikel auf dem Draht sind hochkomplexe Vorgänge. Nachfolgende Abbildung zeigt die reale Partikelabscheidung an der Matrix nach einem Abscheideversuch.

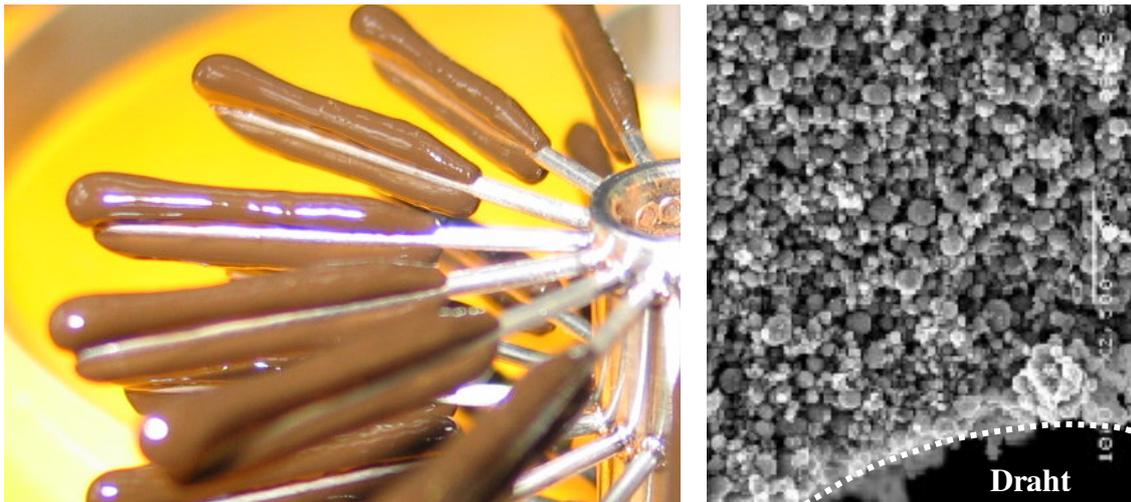


Abbildung 6-21: Chemagen-Partikelablagerung nach Abscheideversuch, links: Foto, rechts: REM

Der dargestellte Zustand entspricht dem Gleichgewichtszustand. Das Ablagerungsprofil ist nahezu identisch an jedem Draht. Ist der Gleichgewichtsbetriebszustand noch nicht erreicht, weisen die einzelnen Ebenen anfänglich noch Unterschiede in ihrem Ablagerungsprofil auf, die im Gleichgewichtszustand verschwinden. Bei vollständiger tangentialer Vorbeschleunigung von Partikeln und Flüssigkeit müsste sich nach Abbildung 3-17 das longitudinale Ablagerungsprofil einstellen, also eine Ablagerung nur auf der Anströmseite der Drahtmatrix. Abbildung 6-21 links zeigt aber auch eine erhebliche Ablagerung auf der Abströmseite, sodass anzunehmen ist, dass auch transversale Komponenten aufgrund der Rotation eine Rolle spielen können. Außerdem befindet sich die Unterseite im Strömungsschatten der Oberseite. Bei den hier vorliegenden geringen Strömungsgeschwindigkeiten können daher auch Partikel, die die Drahtebene bereits passiert haben, an der Unterseite des Drahtes abgeschieden werden. Die Auswirkungen des Strömungsschattens sind auch an der Dicke der Ablagerung direkt am Übergang vom blanken Draht zum partikelbehafteten Draht im Phasengrenzbereich zu erkennen. Während auf der Anströmseite eine dünne

Schicht vorliegt, die langsam ansteigt, stellt sich auf der Abströmseite eine konstante Schichtdicke ein.

Die jeweilige Menge der im Gleichgewicht an der Matrix abgeschiedenen Partikelmasse ist dabei im Wesentlichen eine Funktion der Drehzahl und der Magnetfeldstärke, aber auch hydrodynamische Kräfte spielen eine Rolle. Mittels Laserabstandsmessung konnte das Höhenprofil der Abscheidung in der ersten Ebene auf der Oberseite bestimmt werden (Chen, Smith et al. 2008).

Abbildung 6-22 zeigt das Höhenprofil bei 1000min^{-1} bei verschiedenen Feldstärken. Das Höhenprofil beginnt an der Phasengrenze und steigt mit zunehmendem Radius bis zum Maximum kurz vor dem Ende des Drahtes an, um dann bis auf null abzufallen. Mit zunehmender Feldstärke nimmt auch die Höhe des Ablagerungsprofils zu. Ursache sind die höheren attraktiven Magnetkräfte bei konstanten Zentrifugalkräften. Auch die höheren interpartikulären Magnetkräfte tragen zur Erhöhung des Profils bei. Grundsätzlich korreliert der Verlauf des Höhenprofils mit dem Verlauf des Magnetfeldes über dem Draht.

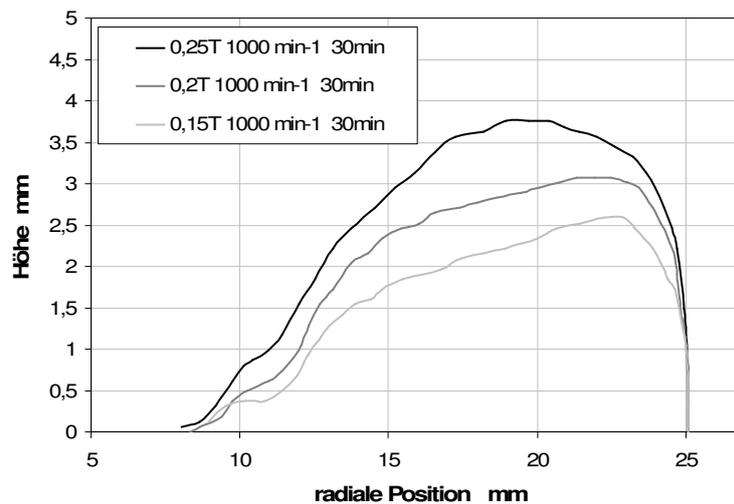


Abbildung 6-22: Radiales Höhenprofil der Partikelablagerung bei verschiedenen Feldstärken nach 30min Versuchszeit (Konzentration 1g/l)

Abbildung 6-23 zeigt die Änderung des Höhenprofils mit der Drehzahl. Mit steigender Zentrifugalkraft und konstanter Magnetfeldstärke kommt es zur starken Abnahme der Höhe der Ablagerung. Das Kräftegleichgewicht, welches die Lage der Gleichgewichtspartikelschicht festlegt, verlagert sich dementsprechend näher an die Drahtebene.

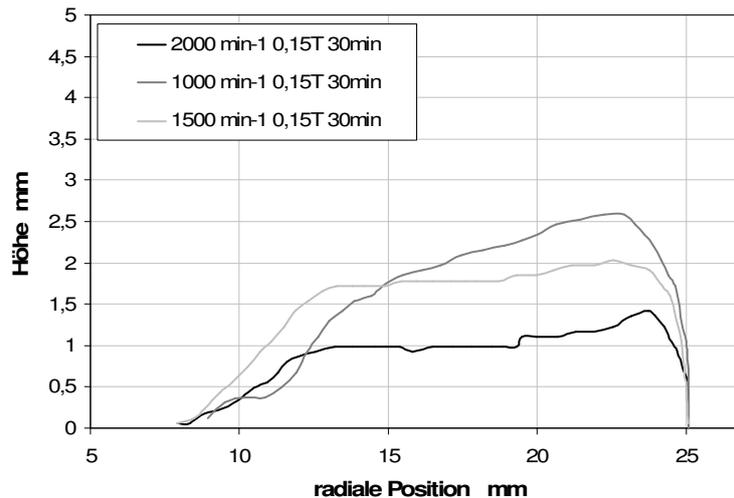


Abbildung 6-23: Radiales Höhenprofil der Partikelablagerung bei verschiedenen Drehzahlen und bei konstanter Feldstärke nach 30min Versuchszeit (Konzentration 1g/l)

Die Abscheidung der Partikel an der Matrix unterliegt bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes einer Kinetik. Der zeitliche Verlauf dieses Vorganges ist in Abbildung 6-24 dargestellt. Innerhalb von 3 Minuten kommt es zur Ausbildung einer Schicht von ca. 1,5mm, die mit längerer Versuchszeit schnell zunimmt. An der Phasengrenze, wo die meisten Partikel auf den Draht treffen, ist der Gleichgewichtszustand bereits nach weniger als 3min erreicht. Bereits nach ca. 10min ist auch für den Rest des Drahtes ein Zustand erreicht, der nahezu identisch mit dem Gleichgewichtszustand ist. Bei höheren Feldstärken und höheren Konzentrationen ist zu erwarten, dass dieser Vorgang noch schneller abläuft. Nach Abbildung 6-19 geschieht dies bei höheren Feldstärken bereits in den ersten drei Minuten, danach befindet sich das Fotodiodensignal für die Durchlichtmessung der ablaufenden Flüssigkeit bereits im Gleichgewicht. Da die Matrix vor Erreichen des Gleichgewichts zusätzlich Partikel aufnimmt, liegt zu Beginn der Messung die Abscheiderate über der Gleichgewichtsabscheiderate.

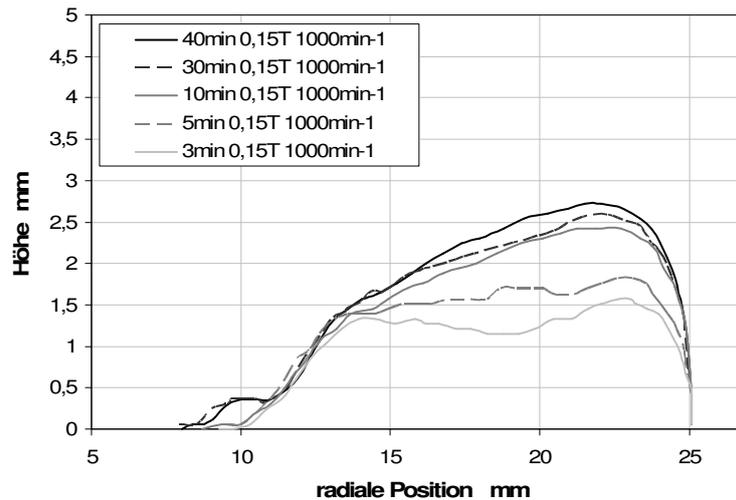


Abbildung 6-24: Radiales Höhenprofil der Partikelablagerung bei konstanter Feldstärke für verschiedene Versuchszeiten (Konzentration 1g/l)

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Änderung der Profilhöhe bei 22mm über der Zeit bei 0,15T und 1000min⁻¹. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Gleichgewichtszustand bei diesen Einstellungen bei maximal ca. 2,6mm liegt.

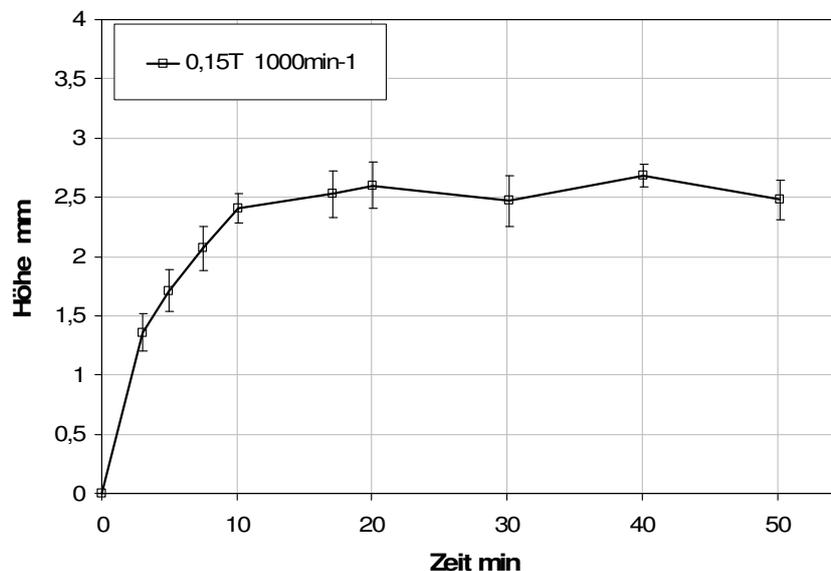


Abbildung 6-25: Höhe bei 22mm radiale Position bei 0,15T und 1000min⁻¹ über der Zeit (Konzentration 1g/l)

Trägt man die Masse der Partikel auf, die über der Zeit jeweils am Draht und an der Wand des Zentrifugenbeckers abgeschieden wurden, so erhält man Aufschluss über die Mechanismen der Abscheidung.

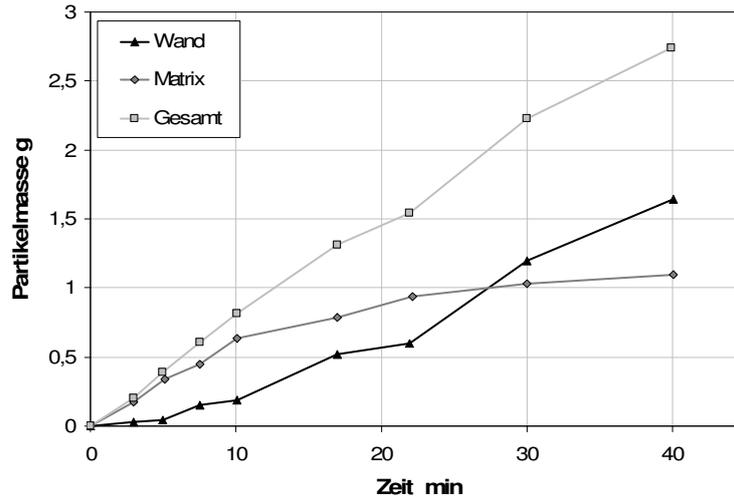


Abbildung 6-26: Vergleich der an der Zentrifugenwand und der Matrix abgeschiedenen Partikelmasse über der Zeit (Konzentration 1g/l, 0,15T, 1000min⁻¹)

Abbildung 6-26 zeigt, dass sich der Hauptanteil der abgetrennten Partikel vor Erreichen der Gleichgewichtsprofilhöhe im Wesentlichen an der Drahtmatrix befindet. Während die Zunahme der am Draht abgeschiedenen Partikelmasse im zeitlichen Verlauf stetig abnimmt, steigt die an der Wand gesammelte Partikelmasse stetig an. Im Gleichgewicht ist sie nur um den Betrag der am Draht befindlichen Partikelmasse parallel zur Gesamtabscheidung verschoben. Dies deutet darauf hin, dass es zumindest im Gleichgewicht zu einem stetigen Partikeltransport auf dem Draht kommen muss.

In Videoaufnahmen konnte gezeigt werden, dass sich ständig oder intervalweise Partikel an den Drahtspitzen ablösen und in Richtung Wand abgeschleudert werden. Diese Erkenntnis wird auch durch Simulationsergebnisse einer Forschungsarbeit des Massachusetts Institute of Technology bestätigt (Chen, Smith et al. 2008). Die Simulation nutzt ein DEM-Modell der hier vorgestellten Zentrifuge, welches drei diskrete Transportmechanismen identifiziert hat:

1. Restrukturierung von Partikelketten
2. Bruch von Partikelablagerung
3. Festkörpergleiten

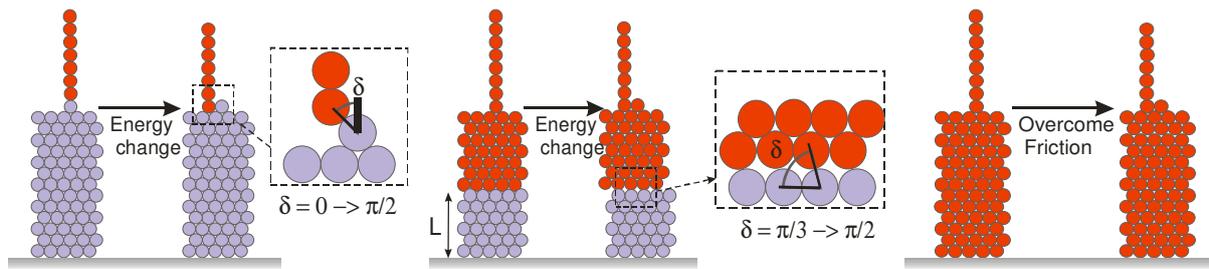


Abbildung 6-27: Schematische Darstellung der einzelnen Transportmechanismen

Für den zuvor betrachteten Fall schlägt (Chen, Smith et al. 2008) vor, dass es oberhalb einer statischen Schicht zur Ansammlung von Partikeln kommt. Bei einer kritischen Höhe kommt es zum Strukturbruch und die Partikelansammlung gleitet in Höhe der statischen Schicht in Richtung der wirkenden Zentrifugalkraft ab. Es handelt sich demnach um eine Überlagerung aus Mechanismus zwei und drei. Der Vergleich mit der Messung, geben die Autoren an, zeigt, dass die gemessene statische Schichtdicke und die simulierte kritische Schichtdicke sehr eng zusammenliegen.

6.4. Trennversuche und ihre Einflussparameter an der HG-Zentrifuge

6.4.1. Einfluss der Drehzahl auf die Abtrennung

Wie in herkömmlichen Zentrifugationsprozessen hängt die Abscheiderate der Zentrifugation ohne externes magnetisches Feld von der Zentrifugalbeschleunigung ab. Je höher die Drehzahl desto größer wird die auf die Partikel wirkende Zentrifugalkraft. Da es sich hier um polydisperse Systeme handelt, verschiebt sich die Trennkorngröße mit steigendem c -Wert hin zu kleineren Korngrößen.

Abbildung 6-28 zeigt den Zusammenhang zwischen Drehzahl bzw. c -Wert und Abscheiderate. Wie zu erwarten ist, wird das Produkt G2756 mit Dichte $5,1 \text{ g/cm}^3$ und einer mittleren Partikelgröße von $4,2 \text{ }\mu\text{m}$ deutlich besser abgeschieden, als die polymeren Partikelsysteme. Die Abscheidung erreicht ohne Magnetfeld bereits ca. 96%. Bei den PVA- und PVAc-Partikeln liegt der Trenngrad bei 22-32% bei niedrigem c -Wert und steigt bei höheren c -Werten z.B. auf ca. 62% für die F5 PVAc-Partikel.

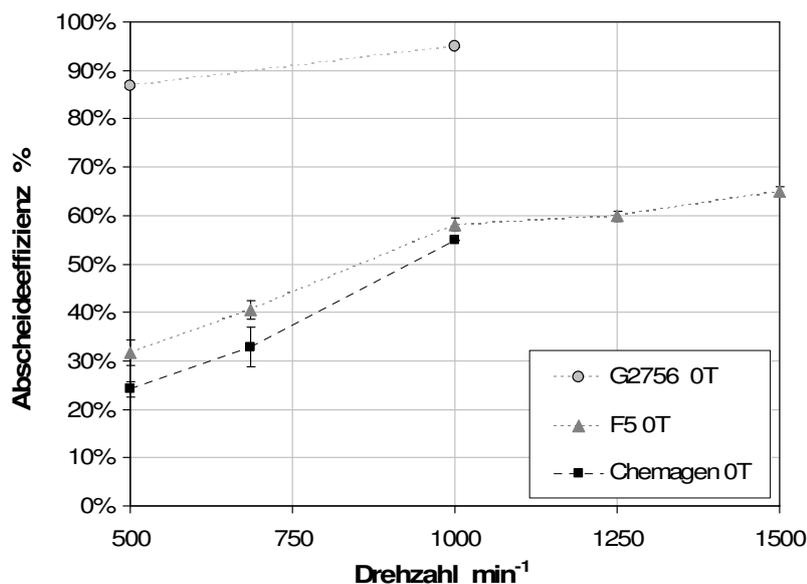


Abbildung 6-28: Verlauf der Abscheideeffizienz bei verschiedenen Drehzahlen ohne Magnetfeld

6.4.2. Einfluss der Feldstärke auf die Abtrennung

Neben der Erhöhung der Zentrifugalkraft zur Verbesserung des Trenngrades kann bei magnetischen Partikeln auch ein geeignetes magnetisches Feld zur Erhöhung der Abscheidung führen. Insbesondere bei Suspensionen mit magnetischen und nicht-magnetischen Komponenten, von denen nur die magnetische Komponente abgetrennt werden soll, kann die Überlagerung des Feldes zu höheren Trenngraden

bei niedrigerer oder gleicher Zentrifugalbeschleunigung führen. Neben dem Trenngrad kann so auch die Selektivität der Abtrennung erhöht werden.

Vergleicht man den Einfluss von Partikelgröße und Magnetisierungseigenschaften bei konstanter Magnetfeldstärke, so ergibt sich nach Gl. 3-13 eine Zunahme der Magnetkraft mit der 3. Potenz mit dem Partikeldurchmesser und linear mit der Magnetisierung.

Bei konstantem Feldgradienten ist dies auch ein Maß für die Abtrennbarkeit der Partikel im inhomogenen Magnetfeld. Nachfolgende Abbildung zeigt den Vergleich der Partikelsysteme hinsichtlich Md_p^3 .

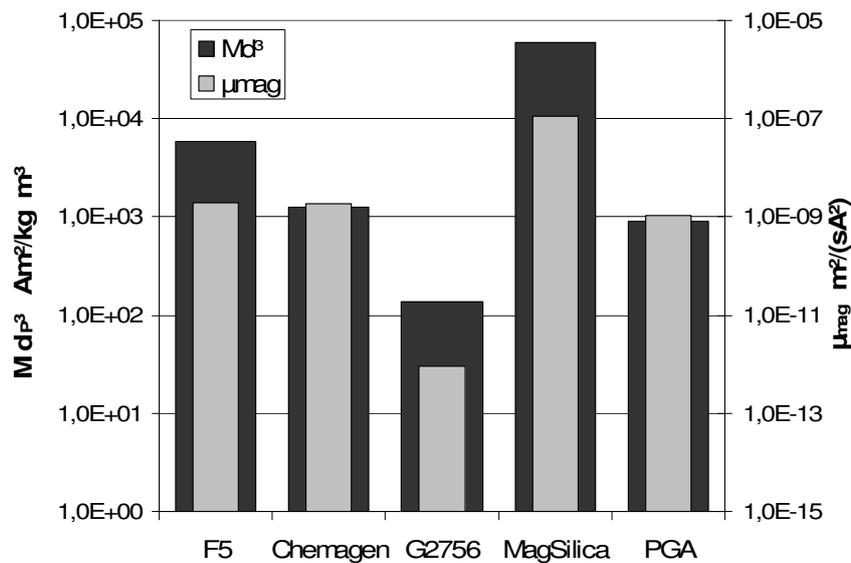


Abbildung 6-29: Klassierung der Produkte in Abtrennbarkeit durch magnetische Separationsverfahren mittels magnetischer Beweglichkeit und Produkt aus Sättigungsmagnetisierung und 3. Potenz der Partikelgröße

Die experimentelle Bestätigung ist in Abbildung 6-30 und Abbildung 6-31 dargestellt. Ausgehend von der reinen Zentrifugation ist bei den superparamagnetischen Produkten bereits bei geringen Feldstärken von unter 0,1T ein starker Anstieg des Trenngrades zu beobachten. Im weiteren Verlauf flacht dieser Anstieg ab und maximale Trenngrade von ca. 97% werden erreicht.

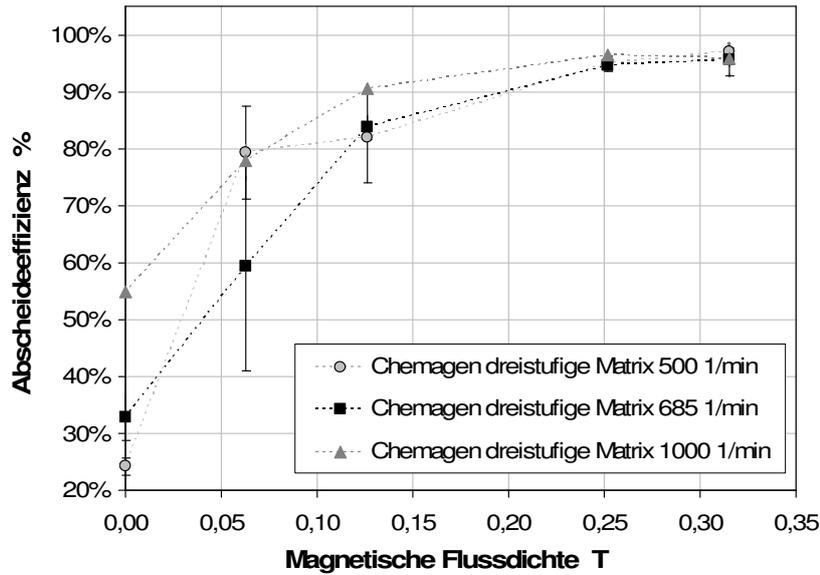


Abbildung 6-30: Abscheideeffizienz für Chemagen-Partikel bei verschiedenen Drehzahlen als Funktion der magnetischen Flussdichte B bei 10l/h Zulaufvolumenstrom und 2g/l Konzentration.

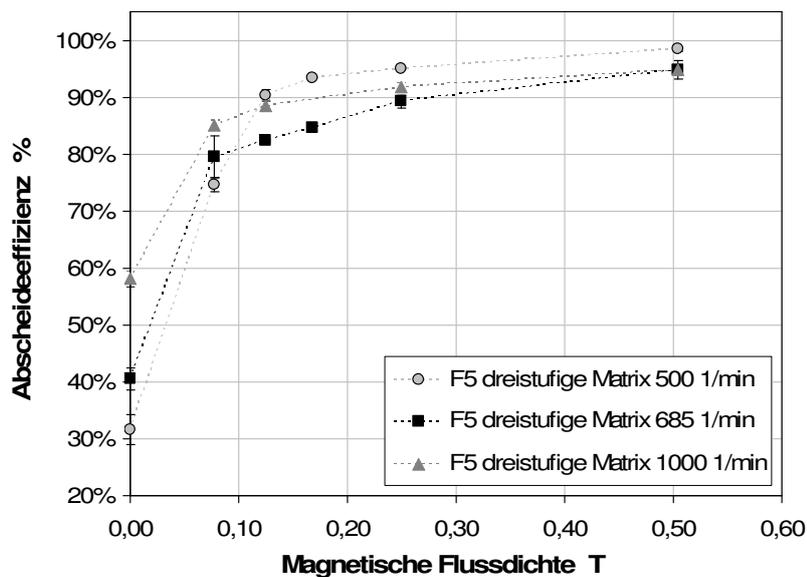


Abbildung 6-31: Abscheideeffizienz für F5-Partikel bei verschiedenen Drehzahlen als Funktion der magnetischen Flussdichte B bei 10l/h Zulaufvolumenstrom und 2g/l Konzentration.

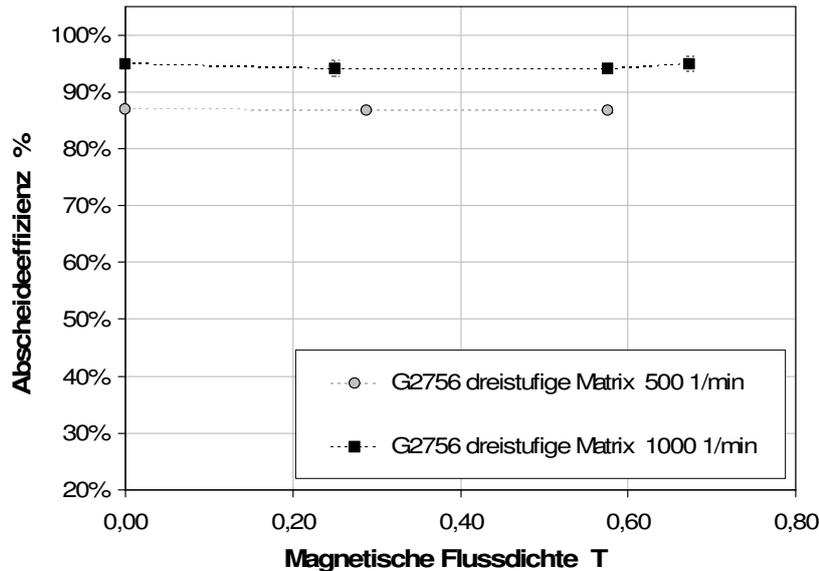


Abbildung 6-32: Abscheideeffizienz für G2756-Partikel bei verschiedenen Drehzahlen als Funktion der magnetischen Flussdichte B bei 10l/h Zulaufvolumenstrom und 2g/l Konzentration.

Bei genauerer Betrachtung der einzelnen Produkte ist zu erkennen, dass das paramagnetische Produkt G2756 (Abbildung 6-32) durch ein zugeschaltetes Magnetfeld nicht besser abgetrennt werden kann. Ursache hierfür ist die sehr geringe Magnetisierbarkeit des Produktes, die bei Benutzung der Matrix mit 1 mm Drahtstärke nicht ausreicht, um die zur Abscheidung notwendige magnetische Kraft zu erzeugen. Abbildung 6-33 zeigt den Verlauf des Einfangradius mit steigender Feldstärke für die verschiedenen Produkte. In die Berechnung gehen die Partikelgrößen nach Tabelle 4–2 ein. Effekte hervorgerufen durch interpartikuläre Wechselwirkungen, wie Koagulation, gehen nicht in die Berechnung ein. Die F5-Partikel haben aufgrund ihres größeren Primärpartikeldurchmessers rechnerisch einen etwas größeren Einfangradius als die Chemagen-Partikel. Experimentell konnte aber bestätigt werden, dass die Abscheidung der Chemagen-Partikel bei höheren Feldstärken vergleichbar oder sogar sogar minimal besser ist, was mit der engeren Partikelgrößenverteilung zu begründen ist. Trotz gleichen mittleren Partikeldurchmessers kann sich bei unterschiedlich breiter Verteilung bei sonst identischen Partikelfraktionen in der Realität ein unterschiedlicher Einfangradius einstellen, da der Partikeldurchmesser nicht linear in Gl. 3-39 eingeht. Beim paramagnetischen Produkt führen selbst hohe Feldstärken nicht zur Ausbildung eines Einfangradius und damit auch nicht zur Erhöhung der Abscheideeffizienz durch Zuschalten eines Magnetfeldes.

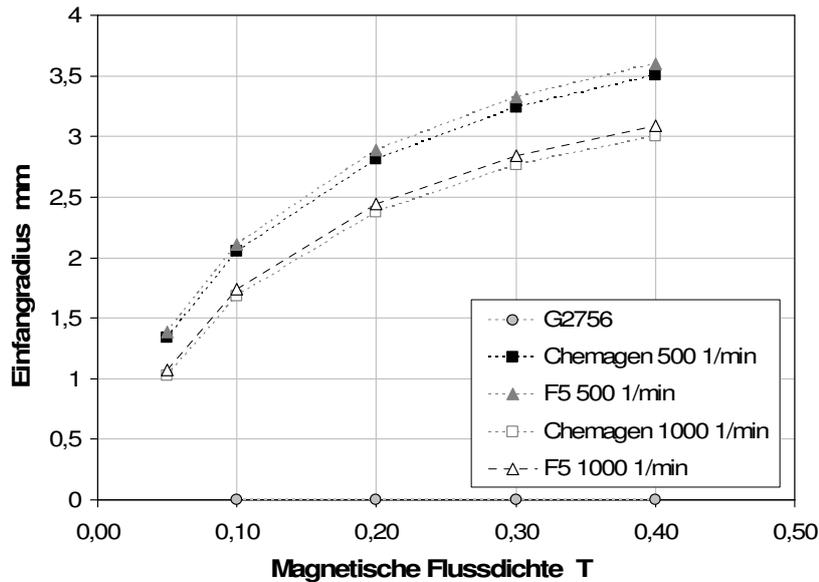


Abbildung 6-33: Einfangradius als Funktion der Feldstärke für Drahtdurchmesser 1mm und konstanter Anströmgeschwindigkeit von 0,02m/s bei 1000min⁻¹ und 0,015m/s bei 500min⁻¹

Trägt man den Trenngrad der einzelnen Produkte für verschiedene Feldstärken über der Drehzahl auf, so sind neben dem feldstärkebedingten Anstieg des Abscheidegrades außerdem noch die Abhängigkeiten von der Drehzahl erkennbar.

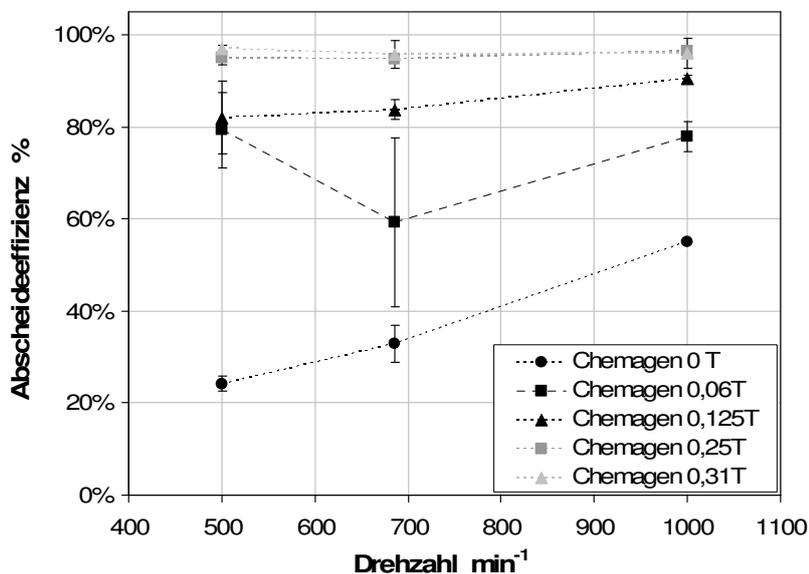


Abbildung 6-34: Abscheideeffizienz für Chemagen-Partikel bei verschiedenen Feldstärken als Funktion der Drehzahl bei 10l/h Zulaufvolumenstrom und 2g/l Konzentration unter Verwendung der dreistufigen Matrix

Bei den Chemagen-Partikeln, die eine der höchsten Sättigungsmagnetisierungen der untersuchten Produkte aufweisen, ist bei hohen Feldstärken kein Einfluss der Drehzahl erkennbar. Im Vergleich dazu ist auch die reine Zentrifugalabscheidung

dargestellt, bei der die Abscheiderate mit der Drehzahl ansteigt. Die Gesamtabscheidung bei aufgesteuertem Magnetfeld scheint also bereits bei Feldstärken von 0,25T unabhängig von der Zentrifugalbeschleunigung zu sein. Es handelt sich im Falle des Produktes Chemagen demnach um eine reine Magnetseparation der Partikel. Die Zentrifugalkraft dient dem Transport der Partikel auf dem Draht nach außen und nicht der Abscheidung.

Ähnliches gilt für die F5-Partikel. Bei diesen Partikeln ist ebenfalls ab einer Feldstärke von ca. 0,25T eine Entkopplung des Trenngrades von der Zentrifugalbeschleunigung zu beobachten. Im Bereich unterhalb dieser Feldstärke ist immer noch ein Anstieg des Trenngrades mit der Drehzahl zu verzeichnen. Obwohl der Magnetisierungsverlauf deutlich flacher ist, als bei den Chemagen-Partikeln, wird dieser durch die höhere Partikelgröße kompensiert. Durch die größeren Partikel steigt aber die reine Zentrifugalabscheidung an, was je nach Trennaufgabe negative Auswirkung auf die Selektivität haben kann.

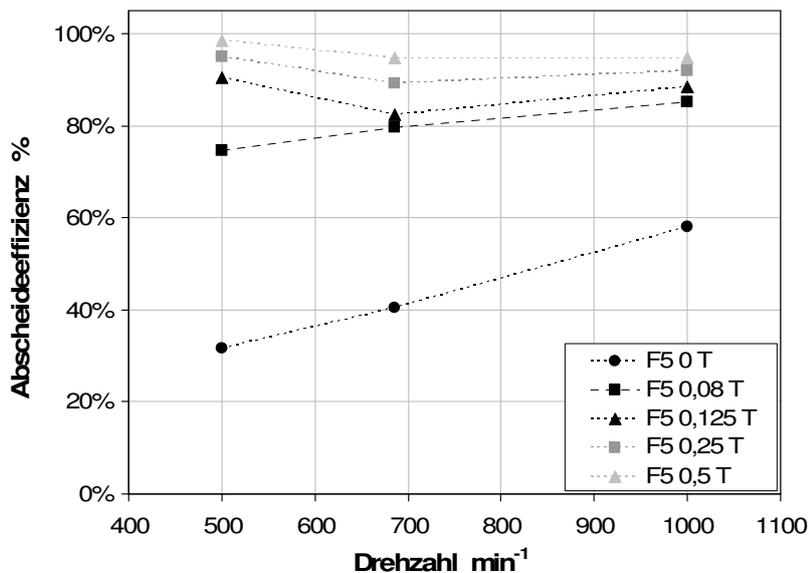


Abbildung 6-35: Abscheideeffizienz für F5-Partikel bei verschiedenen Feldstärken als Funktion der Drehzahl bei 10l/h Zulaufvolumenstrom und 2g/l Konzentration unter Verwendung der dreistufigen Matrix

Sowohl bei F5- als auch bei den Chemagen-Partikeln scheint der Betrieb bei geringeren Drehzahlen zu einer besseren Abscheidung zu führen. Ursache dafür liegt im Strömungsfeld.

Bei den paramagnetischen Partikeln zeigt sich, wie bereits erwähnt, kein Einfluss der Feldstärke. Die Abscheidung erfolgt ausschließlich durch Zentrifugalkräfte.

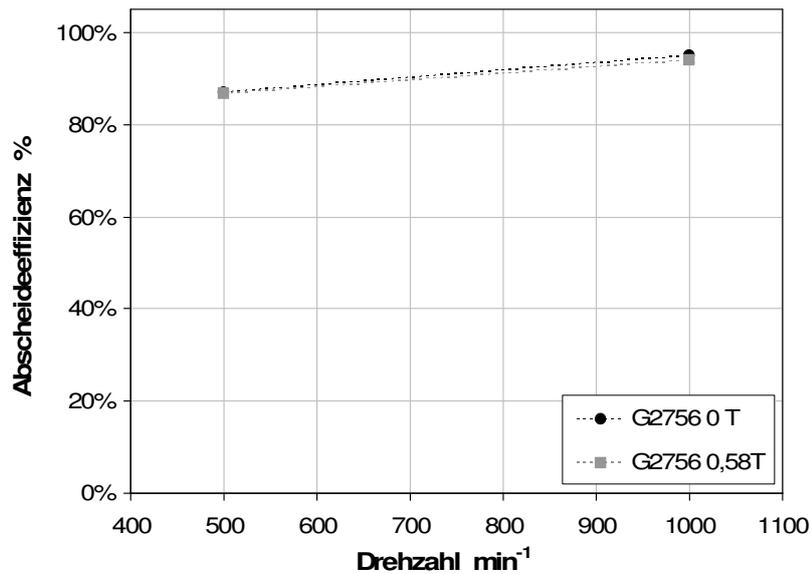


Abbildung 6-36: Abscheideeffizienz für G2756-Partikel bei verschiedenen Feldstärken als Funktion der Drehzahl bei 10l/h Zulaufvolumenstrom und 2g/l Konzentration unter Verwendung der dreistufigen Matrix

6.4.3. Einfluss der Konzentration auf die Abtrennung

In Voruntersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Konzentration vor allem über die magnetisch induzierte Agglomeration Einfluss auf den Abscheidegrad nimmt. Die Magnetkraft ist nach Gl. 3-13 eine Volumenkraft. Größere Partikel werden also stärker vom Magnetfeld angezogen als kleinere.

Experimentelle Ergebnisse an einem OGMS – Strömungsteiler (Fankam 2004) bestätigen dies. Dabei wird ein Feedstrom bekannter Konzentration in einen sich erweiternden rechteckigen Strömungskanal eingeleitet. Von außen wirkt ein inhomogenes Magnetfeld und lenkt die magnetischen Partikel innerhalb des Strömungskanals ab, so dass sich diese zum Magneten hin aufkonzentrieren. Zwei Auslässe erlauben das getrennte Sammeln von partikelreicher und partikelarmer Fraktion. Ein Auszug der Ergebnisse ist in Abbildung 6-37 dargestellt.

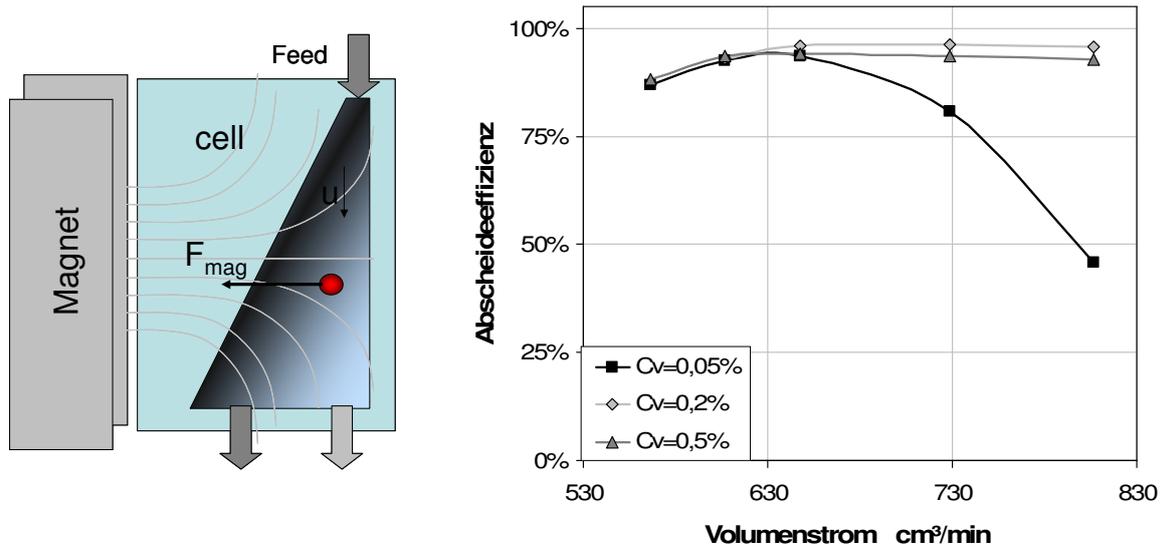


Abbildung 6-37: links: schematische Darstellung einer magnetischen Klassierzelle, rechts: Abscheiderate für Eisenoxid Bayferrox 306 als Funktion des Zulaufvolumenstroms für verschiedene Konzentrationen.

In den Untersuchungen wurde festgestellt, dass bei geringer werdender Konzentration mit steigender Durchflussgeschwindigkeit ein Punkt erreicht wird, bei dem die Abscheideeffizienz rapide abfällt. Anschaulich kann dies mit dem mittleren Abstand zwischen den Partikeloberflächen erklärt werden. Dieser folgt aus der Partikelanzahl pro Volumeneinheit aus der dichtesten Kugelpackung nach Gl. 3-29. Demnach wird bei steigender Durchflussgeschwindigkeit die Verweilzeit im Strömungskanal geringer. Geht dies einher mit einer Verlangsamung der Flockenbildungskinetik, z. B. durch Erhöhung des Abstandes der Partikel zueinander, sind durchschnittlich kleinere Flocken vorzufinden, da sich in Reichweite der attraktiven DLVO-Wechselwirkungen weniger Partikel befinden.

Aus der Anzahlverteilung der Partikelgrößen folgt für das Produkt E8706 für $X_{50,0}=0,35\mu m$. Aus Gl. 3-29 ergibt sich dann mit der Partikelgesamtanzahl n pro Volumeneinheit der folgende Verlauf der mittleren statistischen Abstände zwischen den Partikeln.

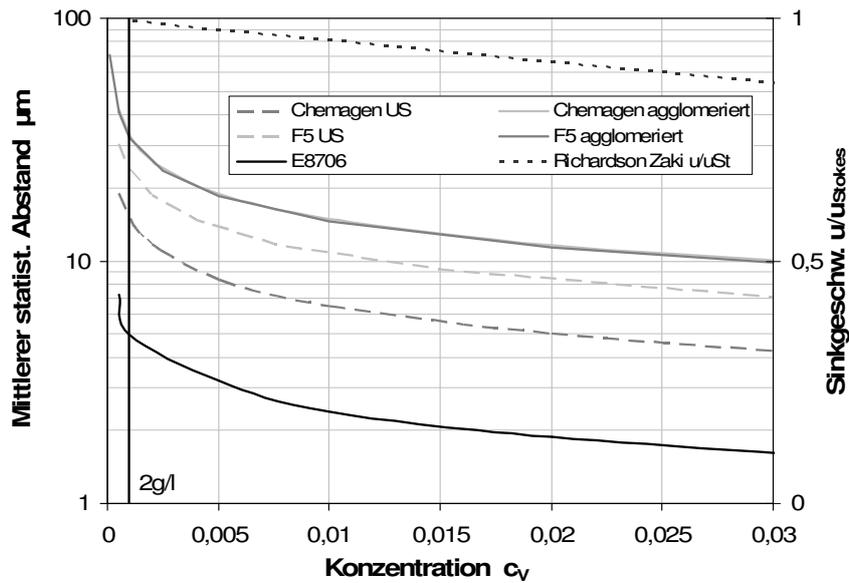


Abbildung 6-38: Änderung des mittleren statistischen Abstands mit der Konzentration für verschiedene Produkte

Der Abstand bei Konzentration 2g/l ist im Diagramm markiert. Tatsächlich ist dieser unterschiedlich für die Produkte, aufgrund der Übersichtlichkeit ist aber nur der minimale Abstand dargestellt.

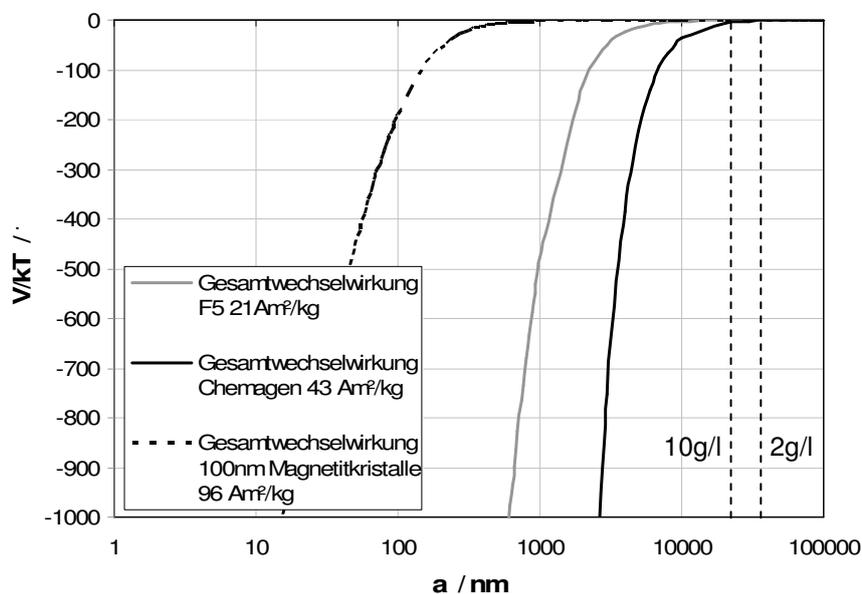


Abbildung 6-39: Mittlerer statistischer Abstand im Vergleich zum Potentialverlauf für Chemagen-agglomeriert und F5-agglomeriert bei Sättigungsmagnetisierung unter der Annahme, dass sich die Kompositpartikel magnetisch homogen verhalten.

Abbildung 6-39 zeigt den Vergleich aus Reichweite der DLVO-Wechselwirkungen berechnet unter der Annahme eines magnetisch homogenen Partikels mit dem

mittleren statistischen Abstands nach Gl. 3-29. Diese Betrachtungsweise vernachlässigt allerdings strömungsbedingte Vermischungsvorgänge und die dadurch resultierende lokale und temporäre Ungleichverteilung der Partikel.

Berücksichtigt man, dass die Magnetbeads bei weitem nicht homogen sind, sondern wie in 3.1 beschrieben lediglich mit magnetischen Nanopartikeln infiltrierte sind, folgt für die Wechselwirkungsreichweite nach Abbildung 6-39 ein Rückgang auf unter $1\mu\text{m}$ für 100nm Magnetitkristalle. Typischerweise liegen die Magnetitkristallgrößen bei superparamagnetischen Kompositpartikeln sogar bei unter 15nm , was die Reichweite der Wechselwirkung noch weiter reduziert. (Barnakov, Yu et al. 2005) bestätigt die effektive Verringerung des Wechselwirkungspotentials durch starre Coatings der Magnetitnanopartikel. (Sahu, Choudhury et al. 2006) berichtet aber auch von Phänomenen wie Superexchange Kopplung, was zur Erhöhung des Wechselwirkungspotentials führen kann, wenn der Partikelabstand ausreichend klein ist bei hohen Magnetitanteilen in der Polymermatrix. Dabei erhöht sich durch magnetische „Wechselwirkungskopplung“ mehrerer kleiner Magnetitteilchen die Reichweite der Wechselwirkung über die eines Einzelpartikels hinaus. Mehrere kleine Partikel verhalten sich dann, wie ein großes.

Die Auswirkungen der Sedimentationshemmung, die z.B. mit Richardson-Zaki (Stahl 2004) beschrieben werden kann, sind erst ab einem Bereich oberhalb $c_v > 5\%$ zu berücksichtigen. Abbildung 6-38 zeigt die dimensionslose Reduktion der Sinkgeschwindigkeit durch die stabilisierenden Wechselwirkungen bei Erhöhung der Konzentration. Insbesondere im interessanten Bereich geringer Konzentrationen ist die Sinkgeschwindigkeitsänderung sehr gering im Vergleich zum mittleren Partikelabstand. Die Sinkgeschwindigkeit würde nur um ca. 10% abnehmen zwischen $2\text{-}10\text{g/l}$ PVA Partikelsuspension. Im Vergleich dazu fällt der mittlere Abstand in diesem Bereich um ca. 40% bei den PVAc und beim E8706 sogar um über 50%.

Abbildung 6-40 zeigt den Vergleich des mittleren statistischen Abstands mit dem nach Gl. 3-29 berechneten kritischen Abstand, bei dessen Unterschreiten Flockung zu erwarten ist. Am Schnittpunkt der beiden Kurven eines Produktes liegt die kritische Konzentration vor. Demnach ist bei schneller Strömung bei E8706 ab einer Konzentration von $2,8\text{g/l}$ Flockung zu erwarten. Bei den beiden superparamagnetischen Produkten ist erst ab $6,7\text{g/l}$ bei F5 bzw. $7,1\text{g/l}$ bei Chemagen mit einer Flockenbildung zu rechnen. Beim Verringern der Strömungsgeschwindigkeit bzw. Differenzgeschwindigkeit verschieben sich die kritischen Konzentrationen aufgrund des geringeren hydrodynamischen Widerstandes hin zu kleineren Konzentrationen. So tritt bei $0,001\text{m/s}$ bei E8706 im gesamten dargestellten Bereich Flockung auf, bei F5 ab ca. 4g/l und bei Chemagen ab ca. $4,2\text{g/l}$.

Durch turbulente Vermischung, die nicht in Gl. 3-33 berücksichtigt wird, kann es dennoch zu leichter Agglomeration kommen.

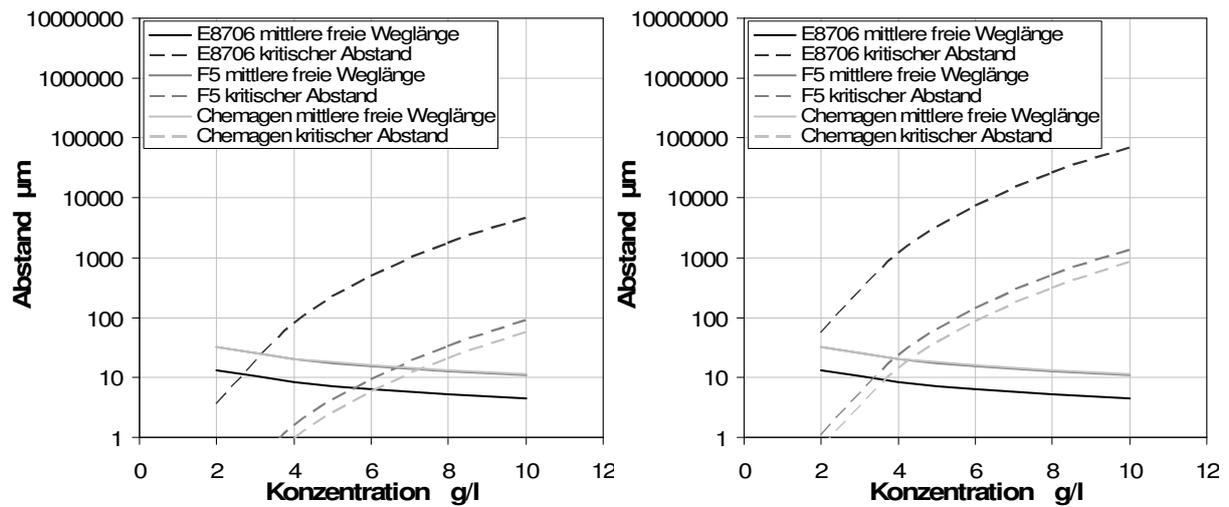


Abbildung 6-40: Vergleich des mittleren statistischen Abstands mit dem kritischen Abstand bei dessen Unterschreitung Flockung zu erwarten ist. Links: bei Geschwindigkeit 0,015m/s, rechts: bei 0,001m/s

Die Ergebnisse der Monte Carlo Simulation zeigen, dass mit geringer werdender Partikelkonzentration auch die durchschnittliche Agglomeratgröße abnimmt (Abbildung 6-41). Bei Konzentrationen, die vergleichbar sind mit 2-4g/l (0,1 Vol%) ergibt sich kaum Agglomeration (Abbildung 6-41 unten).

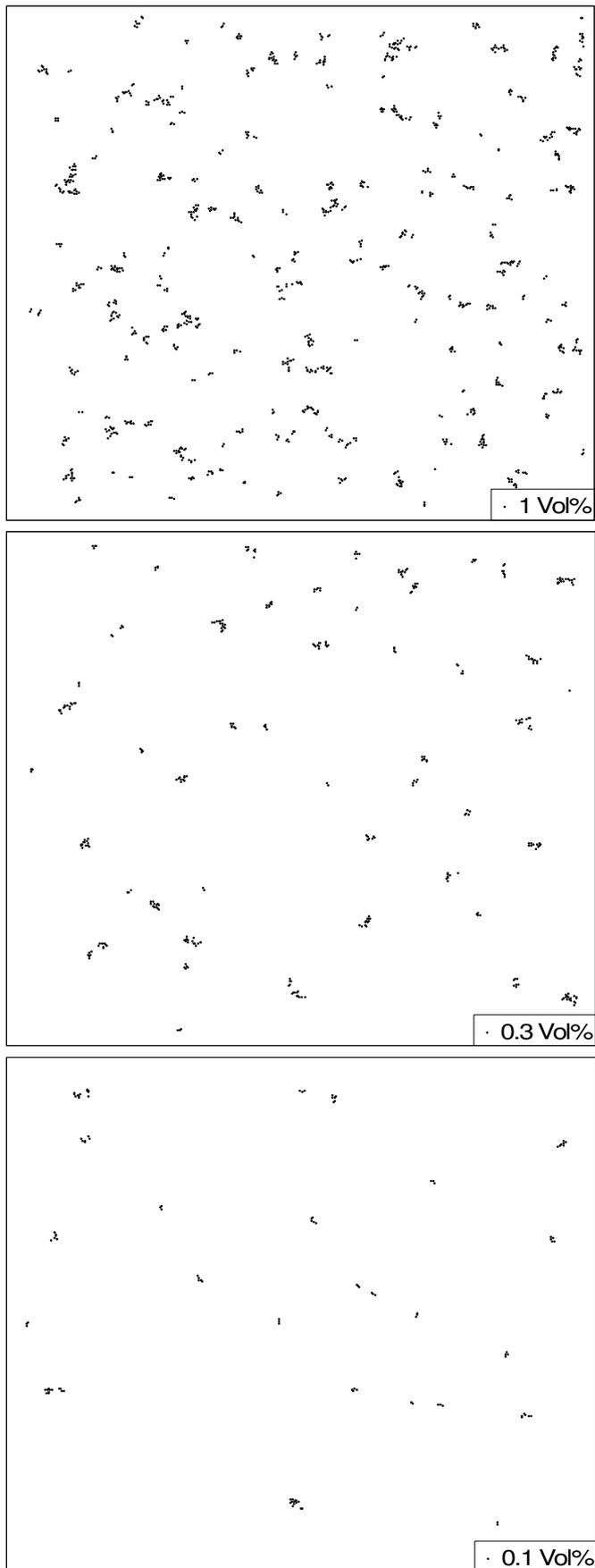


Abbildung 6-41: Monte Carlo Simulationsergebnisse für verschiedene Konzentrationen bei $\zeta=-22\text{mV}$ und $x_{50,0}=0,8\mu\text{m}$ (Magnetisierung $43\text{Am}^2/\text{kg}$)

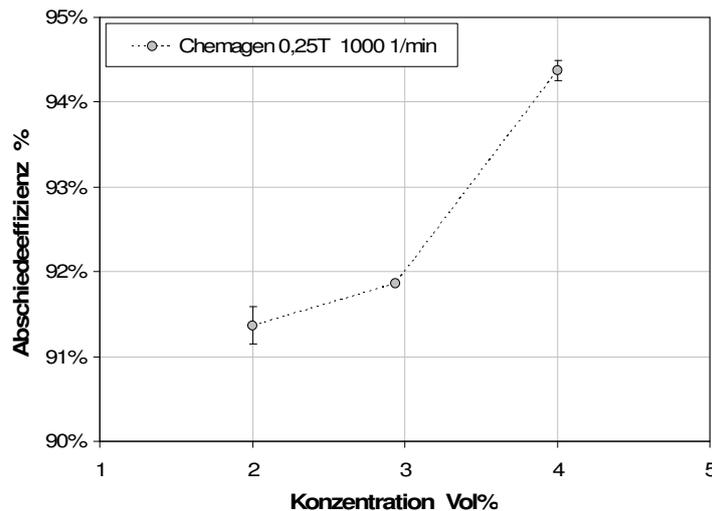


Abbildung 6-42: Abscheideeffizienz als Funktion der Volumenkonzentration Chemagen-Partikel bei 0,25T und 1000min⁻¹

In der Zentrifuge ergibt sich bei Erhöhung der Konzentration ein leichter Anstieg der Abscheideeffizienz um 2-3%. Prinzipiell bleiben aber starke Agglomerationseffekte aus.

Bei starker Agglomeration, wie in Abbildung 6-41 oben dargestellt, müsste es für höhere Konzentrationen zu einer deutlichen Veränderung des Abscheideverhaltens kommen. Die Unterschiede sind aber im betrachteten Konzentrationsbereich bei weitem nicht so markant, wie in Abbildung 6-37. Eine markante Erhöhung der Abscheidung durch Agglomerationseffekte aufgrund von magnetischen interpartikulären Wechselwirkungen ist bei den gängigen Konzentrationen für die Selektive Magnetseparation nicht zu erwarten. Für höhere Konzentrationen, insbesondere bei der Magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration berichtet (Eichholz, Stolarski et al. 2008) aber über deutliche Verringerung des spezifischen Kuchenwiderstandes durch Strukturierung aufgrund des magnetischen Wechselwirkungspotentials. Für hochverdünnte Suspensionen (2-4g/l) von Magnetbeads konnte kein starker Einfluss nachgewiesen werden.

6.4.4. Einfluss des Volumenstroms auf die Abtrennung

Die Erhöhung des Durchsatzes der Zentrifuge ist eine zentrale Aufgabe für sich anschließende Forschungsprojekte, da insbesondere auch Produkte mit hohen Durchsätzen in einem späteren kommerziellen Prozess relevant sein können.

Die im Rahmen der Forschungsarbeit entwickelte Zentrifuge lässt wegen der verwendeten Dichtungen insbesondere beim Übergang von stehendem zu

rotierendem System im Zulaufbereich hingegen nur eine begrenzte Erhöhung des Volumenstroms zu.

Im nachfolgenden Schaubild ist erkennbar, dass bei Erhöhung des Feedvolumenstroms von 10 l/h auf bis zu 30 l/h die Trennrates von 90% auf 68% absinkt. Der Grund dafür ist in den sich ändernden Strömungsgeschwindigkeiten in der Zentrifuge zu finden. Mit steigendem Durchsatz muss die axiale Strömungsgeschwindigkeit v_{ax} der Flüssigkeit in der Zentrifuge ansteigen.

Nach Gl. 3-40 hat der Volumenstrom über die Anströmgeschwindigkeit maßgeblichen Einfluss auf den Einfangradius.

Stellt man den Einfangradius für die Chemagen-Partikel ebenfalls im Schaubild dar, so erkennt man, dass die Verläufe nahezu korrelieren. Der Berechnung der axialen Strömungsgeschwindigkeit liegt Kolbenströmung unter Berücksichtigung der Lufttrombe zugrunde. Der mit ansteigendem v_{ax} abfallende Einfangradius kann daher als Haupteinflussparameter für die Abscheidung bei steigendem Volumenstrom betrachtet werden.

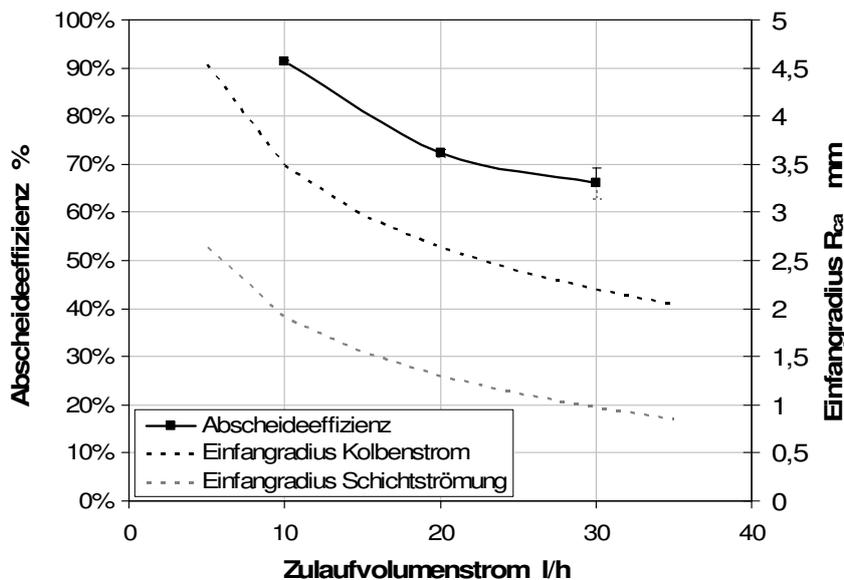


Abbildung 6-43: Korrelation zwischen Einfangradius als Funktion des Zulaufvolumenstroms und gemessener Abscheiderate für Chemagen-Partikel bei axialer Durchströmung der ganzen Zentrifuge und bei Schichtströmung

Berechnet man nun den Verlauf des Einfangradius bei Kolbenströmung und unter der Annahme einer Schichtenströmung verschiebt sich dieser lediglich hin zu kleineren Radien. Der grundsätzliche korrelierend abfallende Verlauf bleibt aber erhalten.

Die Konsequenz für die Entwicklung durchsatzstärkerer Magnetzentrifugen ist daher die Kompensation des Einfangradiusverlustes und der einhergehenden Reduktion

der Einfangfläche durch Erhöhung der Drahtanzahl in sinnvoller geometrischer Anordnung.

6.4.5. Einfluss der Anzahl der Matrix-Ebenen

In gängigen HGMS-Verfahren kommt meist nicht nur eine Lage der magnetischen Matrix zum Einsatz, sondern eine Reihenschaltung mehrerer Matrizen. Dabei können innerhalb dieser Matrixpackung sowohl die Drahtstärke, als auch die Maschenweite der Drahtgeflechte variieren. Die Reihenschaltung erhöht zum einen die Aufnahmekapazität des HGMS-Filters und zum anderen die Abscheiderate, da man normalerweise nicht bei 100%iger Einfangflächenabdeckung arbeitet. Die Abscheiderate berechnet sich dann aus der Abscheiderate der Einzellage nach Gl. 3-41. Partikel, die nicht in der ersten Matrix abgeschieden wurden, erreichen die zweite Matrix und werden dort mit der Einzelmatrixabscheideeffizienz als Wahrscheinlichkeit abgeschieden.

Die zuvor diskutierten Ergebnisse wurden mit einer dreistufigen Matrix erzielt. Führt man ähnliche Untersuchungen mit einer einstufigen Matrix durch, ist eine Verringerung der Abscheideeffizienz zu erwarten.

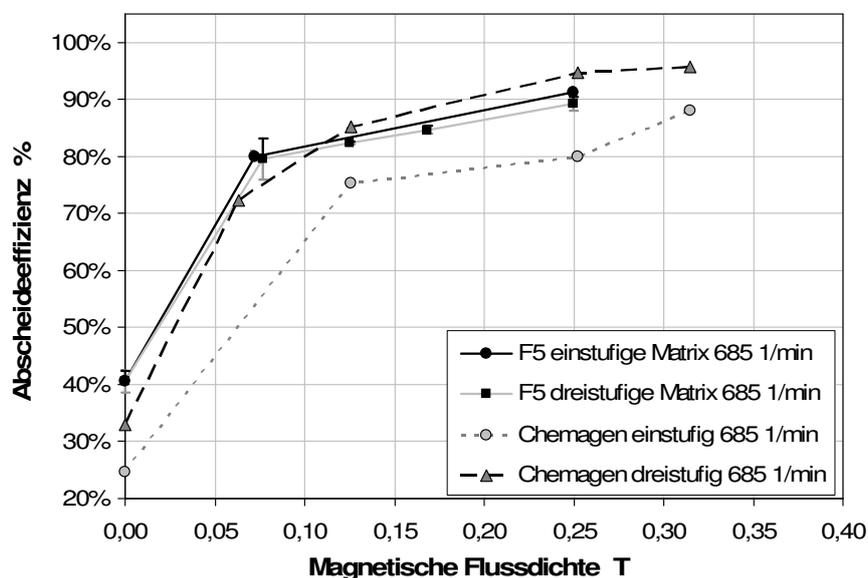


Abbildung 6-44: Vergleich des Einflusses der Anzahl der Matrixstufen für Chemagen und F5-Partikel bei 685min⁻¹

Für das Produkt Chemagen ist ein deutlicher Unterschied zwischen dem Trenngrad mit einer Lage und dem Trenngrad mit drei Lagen zu erkennen. Die Effizienz nimmt um ca. 10% zu.

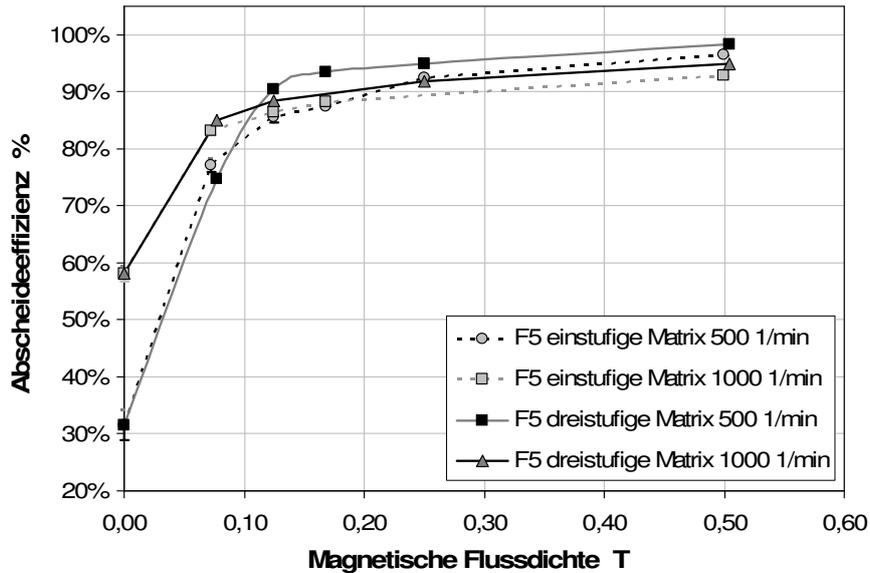


Abbildung 6-45: Vergleich des Einflusses der Anzahl der Matrixstufen für F5-Partikel bei verschiedenen Drehzahlen

Bei dem Produkt F5 fällt der Unterschied deutlich geringer aus. Hier wurde nur ein Unterschied von ca. 3% beobachtet. Die Ursache dafür liegt in der Partikelgröße begründet. Nach Abbildung 6-29 haben die F5-Partikel trotz der geringeren Magnetisierung wegen ihrer Größe ein höheres Produkt aus Magnetisierung und dritter Potenz der Partikelgröße als die Chemagen-Partikel. Außerdem ist auch die Zentrifugalkraft als Volumenkraft in der dritten Potenz abhängig von der Partikelgröße und nur linear von der Dichte. Betrachtet man die magnetische Beweglichkeit, so sind beide Produkte ähnlich. Es ist daher zu erwarten, dass sich die Zentrifugalkraft stärker auf die F5-Partikel auswirkt, als auf die Chemagen-Partikel. Ein größerer Teil der F5-Partikel wird daher bereits vor der ersten Matrixlage durch Zentrifugalkräfte und evtl. durch den radialen Gradienten abgeschieden werden. Es ist zu erwarten, dass die Abscheidung bei F5 daher für größer werdende Feldstärken steiler ansteigt und dann im weiteren Verlauf schneller abflacht. Ursache ist die stärkere Wichtung der Zentrifugalkraft verglichen mit den Chemagen-Partikeln. Durch die höhere Magnetisierung der Chemagen-Partikel und die kleinere Partikelgröße kann der magnetische Abscheidemechanismus bereits bei deutlich kleineren Feldstärken mit der Zentrifugalabscheidung konkurrieren. Die Chemagen-Partikel werden daher selektiver durch Magnetseparation abgeschieden als die F5-Partikel.

Berechnet man die durch den Einfangradius aufgespannte Fläche und setzt diese in Relation mit der Querschnittsfläche, folgen für einstufige und dreistufige Matrix im Falle der Chemagen-Partikel die nachfolgenden prozentualen Separationsflächen. Diese berücksichtigen einzig und allein die magnetische Abscheidung. Bei idealer

Abscheidung ergeben sich deutliche Vorteile durch die Verwendung mehrerer Trennstufen.

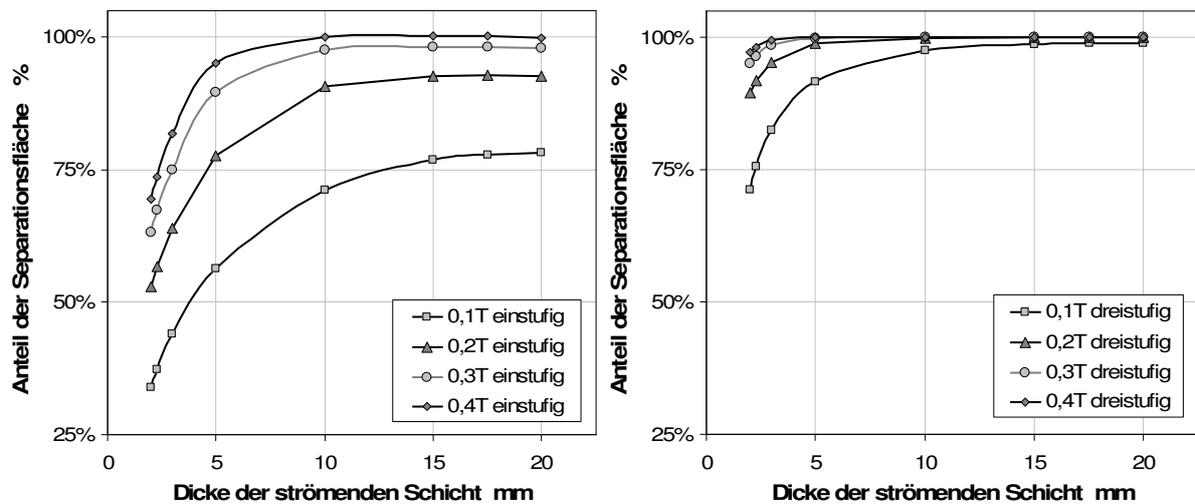


Abbildung 6-46: Vergleich der durch den Einfangradius aufgespannten Fläche bezogen auf den Rotorquerschnitt für die einstufige und die dreistufige Matrix als Funktion der Dicke bzw. Geschwindigkeit der strömenden Schicht bei konstantem Durchsatz von 10l/h für Chemagen-Partikel.

Die in dieser Arbeit verwendeten Matrizen weisen einen Einfangradius kleiner als der Drahtabstand auf. Dies führt in der Folge zu Separationsflächenanteilen kleiner 100% für eine Stufe, was durch die Verwendung mehrerer Stufen kompensiert werden kann.

6.4.6. Einfluss der Drahtstärke

Nach Abbildung 6-18 steigt zwar mit abnehmender Drahtstärke der Gradient im Umfeld des Matrixdrahtes, allerdings sinkt der Einfangradius. Bei gleicher Drahtanordnung und Anzahl der auf dem Umfang verteilten Drähte ist daher zu erwarten, dass die Abscheideeffizienz abnimmt.

Experimentell konnte dies bei der Abscheidung von Chemagen-Partikeln aus Hefesuspension bestätigt werden (Abbildung 6-47).

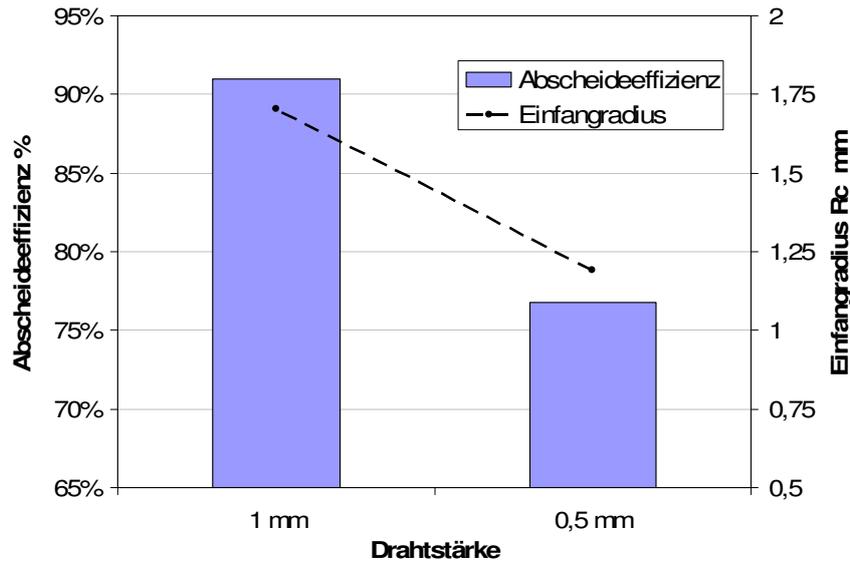


Abbildung 6-47: Einfluss der Drahtstärke auf die Abscheidung von Chemagen-Partikel aus 10g/l Hefesuspension und den Einfangradius bei 0,5T und 685min⁻¹.

6.4.7. Einfluss einer Rotordifferenzdrehzahl

Die Zentrifuge verfügt, wie bereits beschrieben, über die Möglichkeit die Matrix mit einer Differenzdrehzahl von bis zu 200 min⁻¹ vorlaufend oder nachlaufend zu betreiben. Zum einen ermöglicht dies die Untersuchung der Auswirkung des radialen hydrodynamischen Widerstandes, zum anderen kann man aber auch den Einfangradius des Drahtes virtuell vergrößern.

Insbesondere bei solch offenen Matrixstrukturen, wie den hier verwendeten, liegt der Einfangradius der magnetisierten Drähte deutlich über dem Abstand zwischen den Drähten. Die Flächenabdeckung des Einfangradius ist daher auch deutlich weniger als 100%. Bei Vergrößerung des durchströmten Querschnitts verringert sich nach der Kontinuitätsgleichung bei konstantem Durchsatz die Strömungsgeschwindigkeit. Nach Gl. 3-38 kann aus magnetischer Geschwindigkeit und Anströmgeschwindigkeit der Einfangradius und daraus die Einfangfläche berechnet werden. Der auf die Anströmfläche bezogene Wert ist auch ein Maß für die magnetische Abscheideeffizienz. Im Falle eines Trennstufen-Wirkungsgrades oder Matrix-Wirkungsgrades von 100% ist die prozentuale Separationsfläche gleich der Abscheideeffizienz. Aus Abbildung 6-46 geht hervor, dass diese Separationsfläche meist kleiner als 100% ist. Theoretisch kann dies durch eine Differenzdrehzahl der Matrix und der Flüssigkeit ausgeglichen werden.

Durch die Differenzgeschwindigkeit werden nun nicht nur die Partikel innerhalb eines Zylinders, dessen Mittelachse der Draht und dessen Radius der Einfangradius ist,

erfasst, sondern zusätzlich rotiert dieser Zylinder um die Zentrifugenhauptachse und passiert damit pro Sekunde insgesamt ein Ringscheibensegment der Höhe $2R_{ca}$ und einem Segmentwinkel von β .

Betrachtet man die Projektionsflächen des Zylinders in axiale und tangentialer Richtung, so gilt: Partikeldichte der ankommenden Partikel in axiale Richtung bei eingestellter Differenzdrehzahl ist identisch mit dem Fall der Differenzdrehzahl gleich null. Die Partikeldichte in tangentialer Richtung ist im ruhenden Fall gleich null, bei eingestellter Differenzdrehzahl aber größer null. Daraus folgt, dass die Anzahl der Partikelkollisionen größer sein muss.

Es ist daher zu erwarten, dass zwei sich überlagernde Effekte vorliegen:

- i) Erhöhung der Abscheiderate durch Erhöhung der Anzahl der Partikelkollisionen
- ii) Verringerung der Abscheiderate durch Ablösen aufgrund hydrodynamischer Widerstandskräfte wegen tangentialer Differenzgeschwindigkeit zwischen Flüssigkeit und Matrix

Die zwei Effekte sind konkurrierend in Bezug auf die Abscheiderate. Zu erwarten ist, dass bei geringen Differenzdrehzahlen Effekt i) dominierend ist, während bei höheren Differenzdrehzahlen Effekt ii) überwiegt. In den HG-Rotor versuchen konnte gezeigt werden, dass bei Feldstärken bis $0,047T$ bereits eine Differenzdrehzahl von 100min^{-1} ausreichend war, den Anlagerungsmechanismus beinahe vollständig zu stören. Die hier genutzten Feldstärken von $0,25T$ sollten höhere Differenzdrehzahlen zulassen, ohne dass die Abscheidung komplett zum Erliegen kommt.

Für die Chemagen-Partikel ist bei Differenzdrehzahlen bis $\Delta n=200\text{min}^{-1}$ kein Absinken der Abscheiderate zu beobachten. $\Delta n=200\text{min}^{-1}$ stellt die maximale Differenzdrehzahl dar, die mit dem verbauten Sekundärmotor möglich ist.

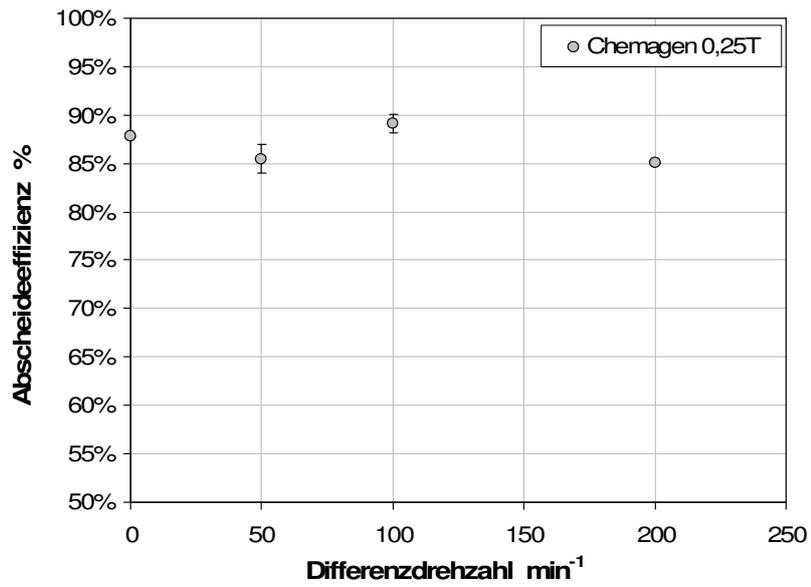


Abbildung 6-48: Auswirkung der Differenzdrehzahl auf die Abscheidung von Chemagen-Partikel bei 0,25T Feldstärke

6.5. Applikation im Bereich der Bioseparation

Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedene exemplarische Trennaufgaben zur Separation magnetischer Partikel aus Suspensionen mit ganzen Zellen durchgeführt. Zum Einsatz kam sowohl tatsächliche Fermentationsbrühe von *B.licheniformis* zur extrazellulären Produktion der Protease Subtilisin, als auch Hefezellsuspensionen. Die Hefezellsuspension stellt ein akademisches Produktsystem zur Simulation von zellreichen biologischen Produktströmen dar.

6.5.1. Abtrennung magnetischer Trägerpartikel aus Hefesuspension

Als magnetische Komponente wurden die Chemagen-Partikel gewählt. Als Feed dient ein Gemisch der einzelnen Komponenten in bekannter Konzentration. Zur Analyse der Separation wird die Suspension durch Verdünnungswäsche mit anschließender Magnetseparation vollständig in die zwei Komponenten getrennt. Dafür wurde ein Permanentmagnet als Feldquelle eingesetzt. Die Magnetbeads bleiben an der Reagenzglaswand in der Nähe des Magneten haften, der Überstand wird abgegossen und mit VE-Wasser aufgefüllt. Nach dem Redispergieren kann die Prozedur beliebig oft wiederholt werden. Die Bestimmung der Massenanteile der Hefe und der Magnetbeads erfolgt gravimetrisch aus allen angefallenen Suspensionen.

In der Praxis hat sich bei Voruntersuchungen herausgestellt, dass eine Waschung in vier Schritten eine ausreichende Trennung gewährleistet. In Abbildung 6-49 ist der pro Waschschrift auf die Ausgangsmenge bezogene entfernte Anteil der Hefe dargestellt. Beim ersten Waschschrift wurden bereits 90% der in der Probe befindlichen Hefe ausgewaschen. Beim zweiten Waschschrift werden nochmals 7,5% der Hefe entfernt. Nach dem vierten Waschschrift befinden sich gerade noch 0,7% der Anfangshefemenge in der Probe. In weiteren Schritten ist es zwar möglich noch mehr Hefe zu entfernen, der Aufwand steht aber in keinem Verhältnis zum Nutzen. In den weiteren gravimetrischen Analysen ist daher nach dem vierten Waschschrift abgebrochen worden. Die Magnetpartikel konnten zu nahezu 100% aus der Reagenzglasprobe zurückgewonnen werden.

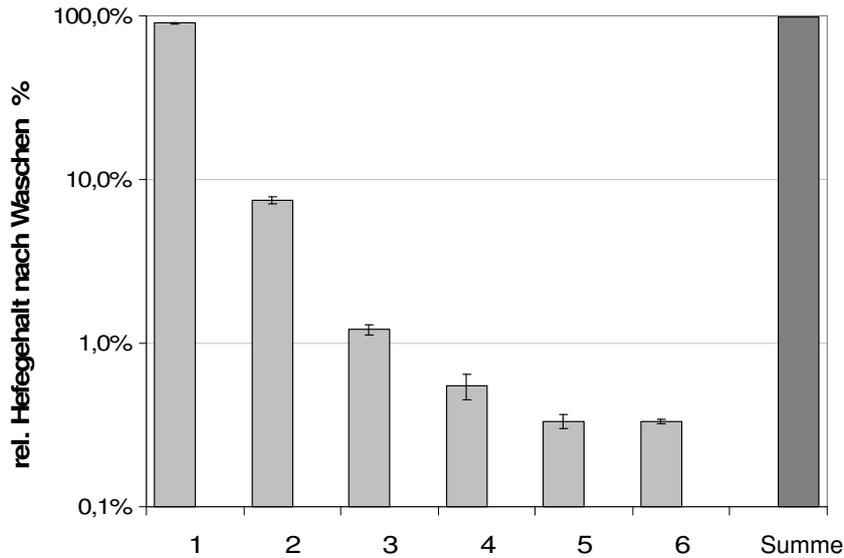


Abbildung 6-49: Hefegehalt der Magnetpartikelfraktion nach Anzahl von Verdünnungswaschschritten

Zunächst konnte in reinen Zentrifugationsversuchen ohne Magnetfeld für verschiedene Hefekonzentrationen festgestellt werden, dass sehr große Anteile der Hefezellen abgetrennt werden (Abbildung 6-50). Bei Drehzahl 500min^{-1} werden bei 10g/l Hefekonzentration ca. 22% der Hefe abgetrennt. Beim Erhöhen der Drehzahl auf 1000min^{-1} steigt dieser Wert auf über 50%. Beim Erhöhen der Hefekonzentration auf 20g/l ist keine große Veränderung des abgeschiedenen Hefeanteils zu beobachten, während bei 50g/l eine deutliche Steigerung insbesondere bei den kleineren Drehzahlen zu erkennen ist.

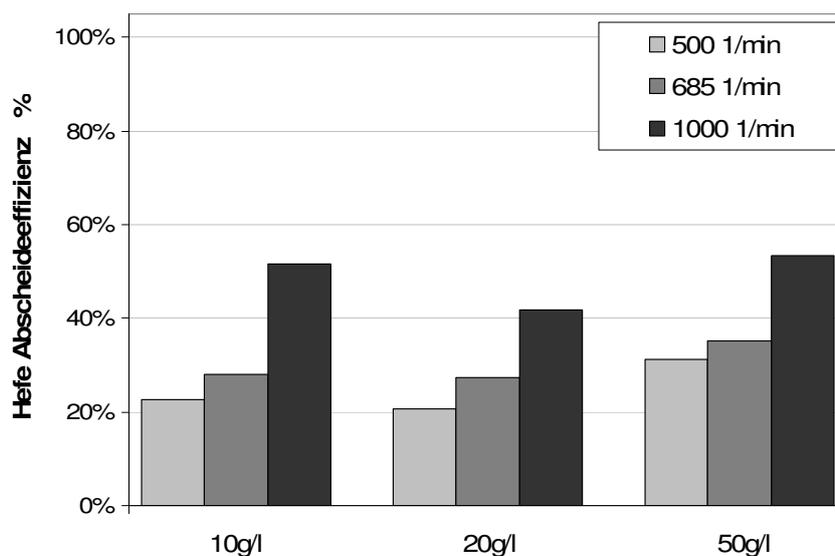


Abbildung 6-50: Abscheideeffizienz der Hefe bei verschiedenen Konzentrationen und Drehzahlen der Zentrifuge

Die Ursache für den hohen Anteil an abgetrennter Hefe liegt in der Partikelgrößenverteilung begründet. Zwar haben einzelne Hefezellen nur einen Partikeldurchmesser von ca. $2\mu\text{m}$, aber in der Regel liegt Hefe leicht geflockt vor, sodass auch Partikelgrößen von mehreren $10\mu\text{m}$ möglich sind.

Betrachtet man zum Vergleich Versuche mit zusätzlich eingebrachten magnetischen Partikeln ist auffällig, dass bei Zugabe von magnetischen Partikeln bei gleichen Bedingungen auch deutlich mehr Hefezellen abgetrennt werden. Grund dafür kann leichte Heterokoagulation oder Haften der Magnetpartikeln an der Zellwand der Hefezellen sein.

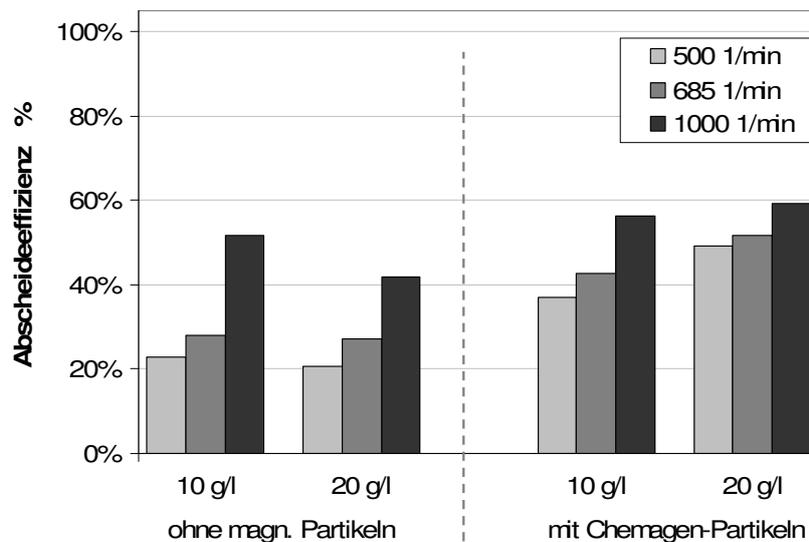


Abbildung 6-51: Vergleich der Abscheideeffizienz von Hefezellen bei verschiedenen Konzentrationen mit und ohne Magnetpartikel bei eingeschaltetem Magnetfeld (0.25T)

Hinsichtlich der Abtrennung der magnetischen Komponente sind Abscheideraten zwischen 70% bis 80% erzielt worden. Im Vergleich mit der Abtrennung identischer magnetischer Partikel aus Wasser ist damit ein Rückgang der Abscheidung von ca. 10-20% festzustellen (Abbildung 6-54). Bedingt ist dies durch die erhöhte Viskosität der Hefesuspension und der dadurch verringerten magnetischen Mobilität der Magnetbeads.

Die magnetische Mobilität fällt bei Erhöhung der Viskosität durch die Zugabe der Hefe auf 1,4 mPas nach Gl. 3-20 auf ca. 71% der Ursprungsmobilität ab.

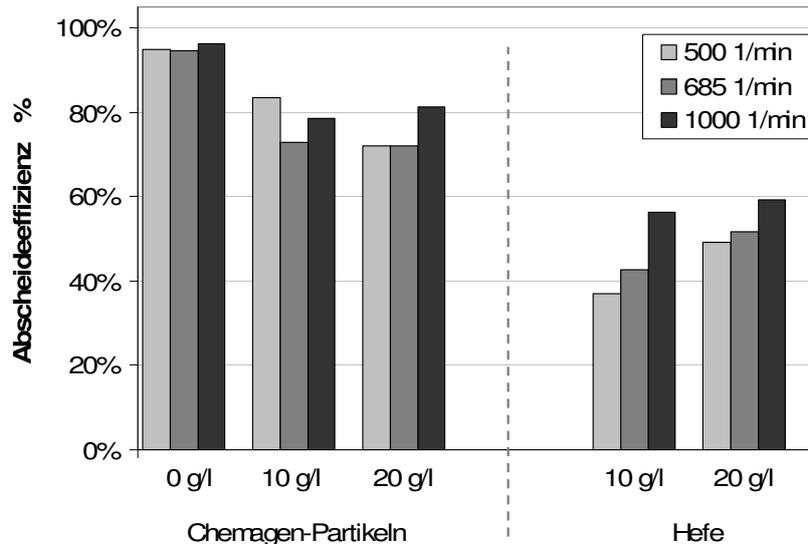


Abbildung 6-52: Abscheideeffizienz von Chemagen-Partikel und Hefezellen bei verschiedenen Hefezellkonzentrationen

Eine interessante Größe für die Funktion der Maschine ist die Selektivität der Trennung. Diese kann nach folgender Berechnungsvorschrift aus den Komponententrenngraden bestimmt werden. Es gilt $0 \leq S \leq 1$.

$$S_{\text{Magnetbeads}} = \frac{E_{\text{Magnetbeads}}}{E_{\text{Magnetbeads}} + E_{\text{Hefezellen}}} \quad \text{Gl. 6-3}$$

Die Selektivität gibt lediglich eine Information über die Güte der Trennung, nicht jedoch über die Vollständigkeit. So kann die Selektivität das Maximum $S=1$ annehmen, auch wenn nur 10% der magnetischen Partikel separiert wurden, wenn sich keine nicht-magnetischen Partikel darunter befinden.

Idealerweise sollten daher bei einem gut funktionierenden selektiven Trennprozess sowohl der Abscheidegrad E der interessierenden Komponente, als auch die Selektivität S bezüglich dieser Komponente möglichst gegen eins gehen.

Im hier vorliegenden Fall der Hefesuspension ist dies aufgrund des großen Anteils an durch Zentrifugalabscheidung abgetrennter Hefe nur zufriedenstellend gelungen. Die folgende Abbildung zeigt den Verlauf der Selektivität als Funktion der Drehzahl für Hefekonzentrationen von 10g/l und 20g/l. Bei geringer Konzentration und Drehzahl stellt sich eine Selektivität von ca. 70% ein. Bei steigender Drehzahl sinkt diese dann stark auf 58% ab. Eine höhere Feedkonzentration der Hefe von 20g/l bedingt ausgehend von 500min^{-1} eine geringere Selektivität von 59%, die bei 1000min^{-1} vergleichbar ist mit dem Wert bei 10g/l Konzentration. Als Fazit folgt: Je geringer die Konzentration und die Drehzahl desto höher ist die Selektivität der Trennung. Es bleibt allerdings zu beachten, dass mit geringerer Drehzahl auch die Schichtdicke der

Ablagerung am Draht zunimmt. Die Abschirmung des Magnetfeldes kann dann wiederum zu einer geringeren Abscheiderate führen.

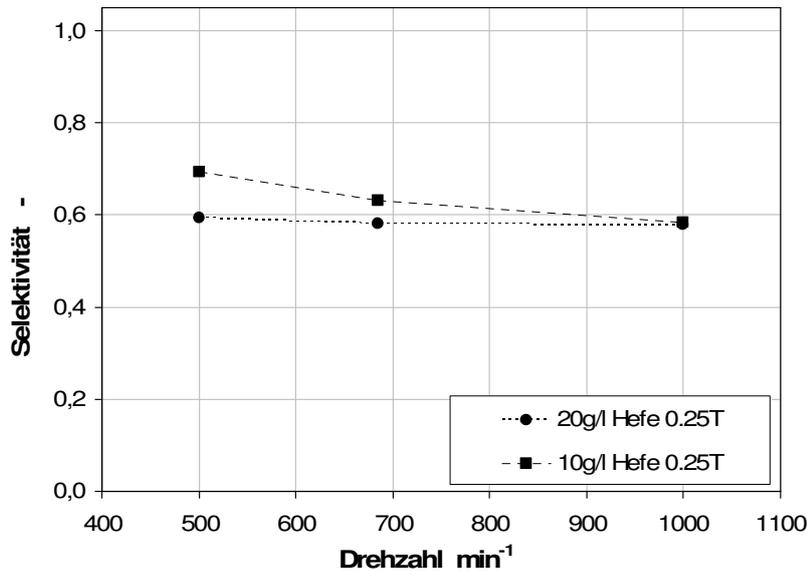


Abbildung 6-53: Selektivität als Funktion der Drehzahl bei verschiedenen Hefekonzentrationen

6.5.2. Abtrennung magnetischer Trägerpartikel aus Fermentationsbrühe

Ein weiteres vorerst akademisches Testproduktgemisch zur Bioseparation ist eine Fermentationsbrühe von *B.licheniformis* (Käppler 2008) aus der MagSilica 50-85H Partikel abgetrennt werden. Dabei findet keine beabsichtigte selektive Adsorption an der Oberfläche der magnetischen Partikel statt. Durch unspezifische Wechselwirkungen kann es dennoch zu einer Produktbindung kommen. Tatsächlich soll in nachfolgenden Forschungsprojekten auch die Möglichkeit der Benutzung von MagSilica basierten Produkten als Einwegpartikel zur Bioseparation geprüft werden. Dafür sollen preisgünstige Oberflächenmodifikationen wie z.B. Ionenaustauschergruppen, Carboxylgruppen, Silangruppen etc. aufgebracht werden. Interessant sind die Partikel insbesondere im Bereich der Schadstoffentfernung, da diese nicht mehr von der Oberfläche desorbiert werden müssten. Innerhalb der hier durchgeführten Versuche sind diese Möglichkeiten aber noch nicht näher untersucht worden, es handelt sich daher um reine Trennversuche.

Wie bereits mit der magnetischen Mobilität und dem Produkt aus Md_P^3 gezeigt, handelt es sich bei MagSilica um ein sehr stark magnetisierbares Produkt aus der Gruppe der Ferrimagnetika. Es ist daher nicht überraschend, dass die Partikel zu $E=100\%$ aus der Fermentationsbrühe abgetrennt werden können. Die Selektivität lag bei ca. $S=80\%$. In einem realen Prozess müsste sich je nach Reinheitsanforderung der nachgeschalteten verfahrenstechnischen Operationen also noch ein geeignetes

Waschverfahren anschließen. Im Allgemeinen werden an dieser Stelle Verfahren der Verdünnungswäsche angewendet.

Seitens der Trenneigenschaften in einem magnetisch-hybriden Zentrifugationsprozess ist MagSilica demnach ein sehr interessantes Produkt für weitere Untersuchungen hinsichtlich der Adsorptionseigenschaften.

6.5.3. Gewinnung von Protease durch Selektive Magnetische Separation

Die durchgeführten Versuche sind Bestandteil einer Versuchskampagne innerhalb eines EU-geförderten Projektes zur Untersuchung der Entfernung von inhibierenden metabolischen Produkten bei der Fermentation, der sogenannten „In-situ Magnetic Separation (ISMS)“. Ziel ist es durch at-line Separation des Stoffwechselproduktes Subtilisin von *B.licheniformis* die Produktion dieser Protease über die Gleichgewichtsproduktionsrate hinaus zu steigern. Nach dem Gesetz von Le Chatelier steigt bei Verschiebung des Gleichgewichts durch Entfernen des Produktes die Gesamtproduktion dieses Produktes. Der Großteil der experimentellen Untersuchungen und relevante Auswertungen hinsichtlich der allgemeinen Funktionalität der ISMS ist bei (Käppler 2008) nachzulesen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Untersuchung zur Integration der Magnetfeldüberlagerten Zentrifuge in den ISMS Prozess vorgestellt werden. Schwerpunkt liegt also auch nicht auf einer Optimierung der Oberflächenchemie der Partikel, sondern auf dem Nachweis der Durchführbarkeit der Separation im neuen Separator unter Gewährleistung der Aktivität des Produktes.

Zur Umsetzung der ISMS wurden PGA Partikel entwickelt, die mit Bacitracin oberflächenfunktionalisiert sind. Diese Funktionalisierung gewährleistet eine ausreichend hohe Spezifität zum Zielprodukt Subtilisin.

Bei ausreichend hohem Proteasegehalt werden der Fermentationsbrühe die magnetischen Adsorbenspartikel zugegeben. Nach einer Adsorptionszeit von ca. 20min wird die Fermentationsbrühe inkl. der Magnetbeads in die zuvor sterilisierte Zentrifuge eingeleitet. Die Abtrennung wurde bei 1000min^{-1} und einer Feldstärke von 0,31T mit einer dreistufigen Matrix durchgeführt. Der Trenngrad ist in Abbildung 6-54 zum Vergleich mit anderen Partikelsystemen dargestellt.

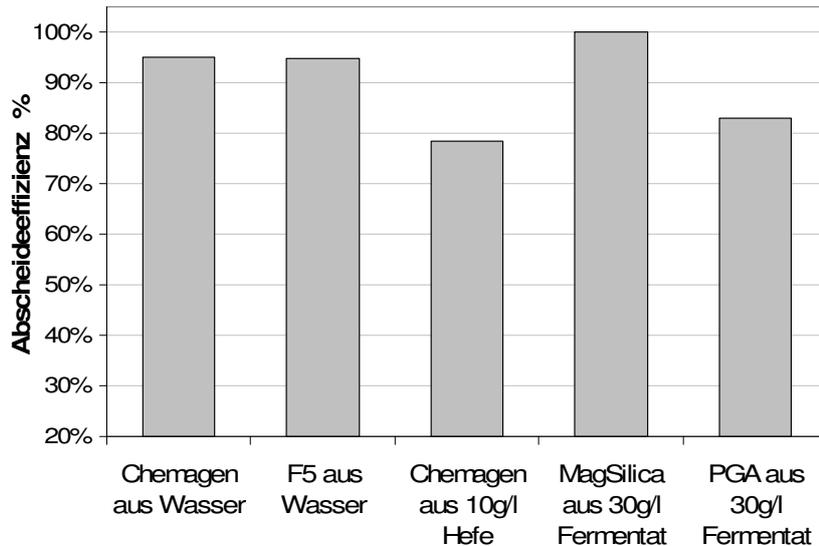


Abbildung 6-54: Vergleich der Abscheideeffizienz für verschiedene Produkte aus verschiedenen Medien bei 0,31T, 10l/h Durchsatz und 1000min⁻¹

MagSilica lässt sich demnach aufgrund seiner Größe und hohen Magnetisierung zu 100% abscheiden. Chemagen- und F5-Partikel erzielen gleiche Abscheideeffizienzen aus Wasser. Die Abscheideeffizienz für Chemagen aus Hefe sinkt aber erheblich ab. Die PGA Partikeln weisen eine geringe Sättigungsmagnetisierung auf und sind etwas kleiner als die F5-Partikel. Nach Abbildung 6-29 entspricht dies also den Erwartungswerten gemäß der magnetischen Beweglichkeit.

Betrachtet man den Verlauf des Proteasegehaltes über die verschiedenen Verfahrensschritte so ergibt sich, dass der Gesamtproteasegehalt vor der Adsorption bei ca. 0,21g/l lag. Nach der Adsorption an die Partikel waren noch ca. 0,06g/l Protease in der Fermentationsbrühe. Es sind also 0,15g/l Protease adsorbiert worden, was nahezu 72% der Ausgangsmenge entspricht. Durch eine anschließende Waschung ist keine Protease vom Partikel eluiert worden, d.h. die Protease war verhältnismäßig fest an das Bacitracin gebunden. Bei einer ersten Elution sind anschließend 0,07g/l der Protease eluiert worden. Durch einen zweiten Elutionsschritt konnten dann weitere 0,01g/l eluiert werden. Insgesamt wurden auf diese Weise ca. 38% der produzierten Protease zurückgewonnen, während aber trotz allem 72% entfernt werden konnten. Bei wiederholter Verwendung der PGA-Partikel muss in Zukunft das Elutionsverhalten verbessert werden, da die Kapazität der Partikel beim nächsten Zyklus reduziert ist.

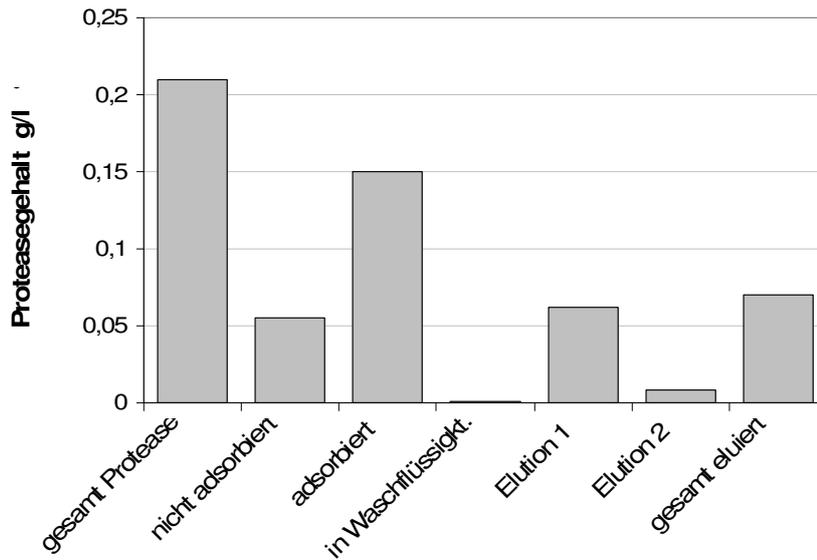


Abbildung 6-55: Proteasegehalt bei den einzelnen Prozessschritten

Die PGA-Partikel sind aufgrund ihrer niedrigen Sättigungsmagnetisierung von $23\text{Am}^2/\text{kg}$ nicht optimal als magnetische Trägerpartikel geeignet. Bei Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung auf das Niveau der Chemagen-Partikel ließen sich deutlich höhere Abscheidegrade erzielen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass eine selektive Bioseparation unter Verwendung der Magnetfeldüberlagerten Zentrifuge zuverlässig möglich ist. Eine der zentralen Aufgaben für die Weiterentwicklung muss vor allem die Optimierung der Matrix und der kontinuierliche Austrag der abgeschiedenen Partikel sein, um auch große Produktmengen behandeln zu können.

7. Strömungsmechanische Simulation

Wie bereits in Kapitel 3.5.1 beschrieben kann die Simulation des Strömungsfeldes in der Zentrifuge mittels k - ϵ Modell beschrieben werden. Die Simulation wurde unter Verwendung von VOF (Volume of Fluid) zweiphasig und in 3D durchgeführt. Zur Beschleunigung der Konvergenz der Lösung wurde eine Periode von $1/5$ gewählt und die Verteilung der Phasen für die jeweilige Drehzahl grob vordefiniert.

7.1. Phasenverteilung

Abbildung 7-1links zeigt einen Vergleich der Lage der Phasengrenze. Dargestellt sind die experimentell gefundene, die auf analytischem Wege unter der Annahme von Starrkörperrotation berechnete und die mittels Strömungssimulation bestimmte Position der Phasengrenze. Die analytische Lösung wurde mit der jeweiligen Winkelgeschwindigkeit der Wand berechnet.

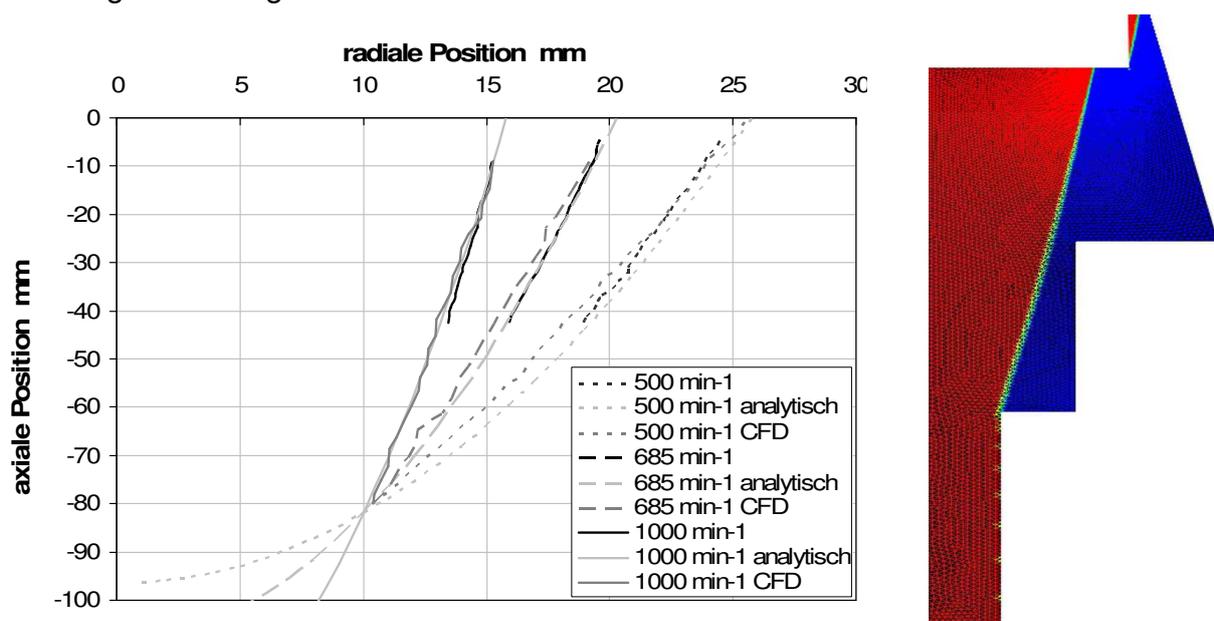


Abbildung 7-1: links: Vergleich gemessener, rechts: CFD-simulierter und analytischer Grenzfläche

Die Lage der Phasengrenzen aus der CFD-Simulation stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit der experimentellen Bestimmung sehr gut überein. Damit bestätigt sich die Annahme der Starrkörperrotation. Auch die simulierten Verläufe der Tangentialgeschwindigkeit und des Druckes werden dies in den folgenden Abschnitten zeigen.

Aus Abbildung 7-1rechts für 500min^{-1} ist im Bereich des Wehres auch der Überlauf der Flüssigkeit gut zu erkennen. Diese läuft beim eingestellten Durchsatz von 10l/h

nicht durchgehend als Filmströmung ab, sondern der Film reißt hinter dem Wehr sofort ab und formt Tropfen. Im weiteren Verlauf des Tropfenfluges werden diese durch die Gravitation beschleunigt, was zur allmählichen Vergrößerung des Abstandes zwischen den einzelnen Tropfen führt.

7.2. Tangentialgeschwindigkeits- und Druckverteilung

Auf Grundlage der Betrachtung der Phasengrenze konnte gezeigt werden, dass sich die Flüssigkeit im Inneren der Zentrifuge zunächst wie ein rotierender Festkörper verhält. Dies lässt annehmen, dass auch weitere aus der Starrkörperrotation von Flüssigkeiten resultierende Gesetzmäßigkeiten wie Druckverteilung und Tangentialgeschwindigkeitsverlauf übereinstimmen müssen.

Die Tangentialgeschwindigkeit der flüssigen Phase in der Zentrifuge entspricht aufgrund der oben beschriebenen Starrkörperrotation der Gl. 3-54. Die Gleichung ist eine lineare Funktion in r , wobei die Steigung gerade die Winkelgeschwindigkeit der Zentrifuge darstellt. Dies entspricht also nach Gl. 3-55 dem Fall $n=1$. Für 500min^{-1} beträgt die Steigung $52,3\text{rad/sec}$ und für 1000min^{-1} sind es $104,7\text{rad/sec}$. Die durch Fluent™ in den an die Wand grenzenden Zellen berechneten Tangentialgeschwindigkeiten stimmen mit aus der Drehzahl berechneten Erwartungswerten überein. Folgende Darstellung zeigt dies für verschiedene Drehzahlen.

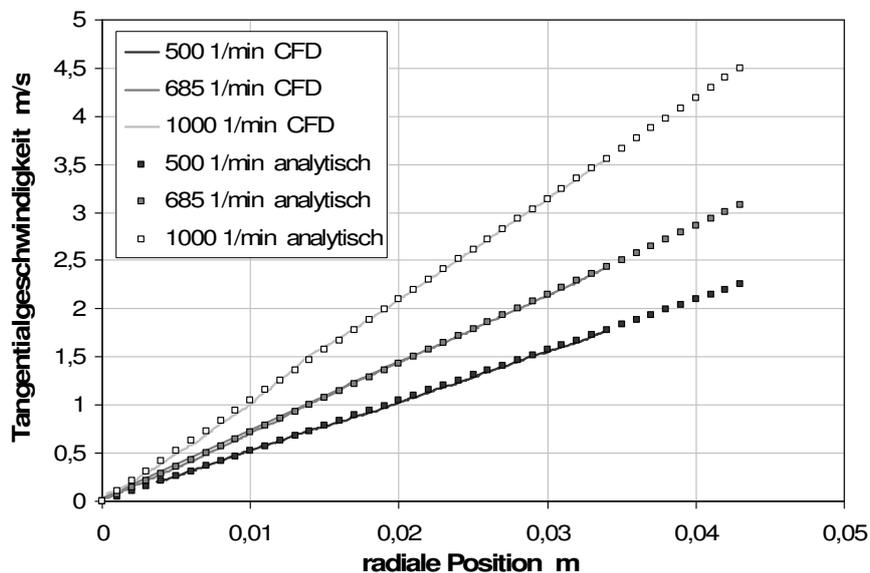


Abbildung 7-2: Vergleich der analytischen und CFD-simulierten Tangentialgeschwindigkeit bei verschiedenen Drehzahlen

Für die analytische Berechnung gilt: Der hydrostatische Druck auf einem bestimmten Radius kann aus der Betrachtung einer rotierenden Wassersäule gleicher Höhe bestimmt werden. Der Radius geht über die Berechnung des c -Wertes ein.

Das Resultat ist eine in r quadratische Gleichung. Abbildung 7-3 zeigt den analytisch gewonnen und durch numerische Strömungssimulation bestimmten Druckverlauf.

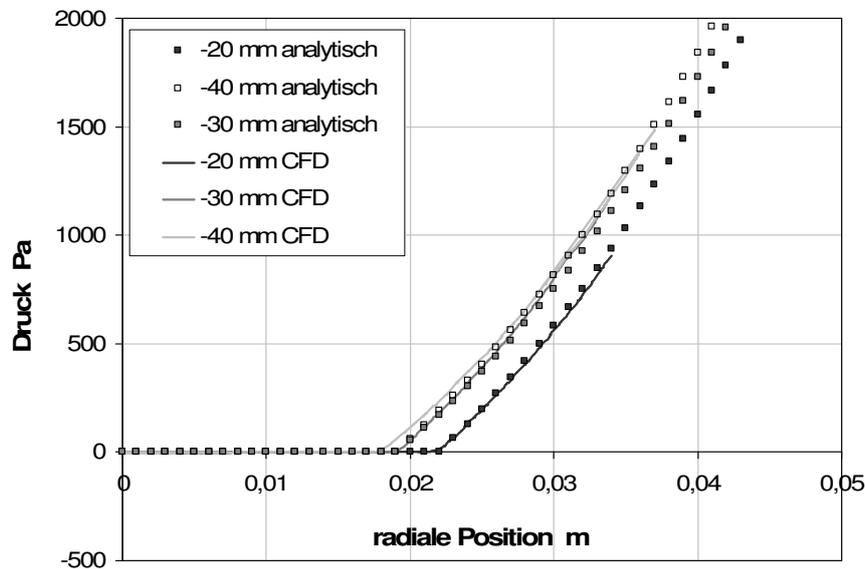


Abbildung 7-3: Vergleich des analytischen und CFD-simulierten statischen Druckes bei 500min^{-1} (Bezugsebene: Unterkante des Deckels der Zentrifuge)

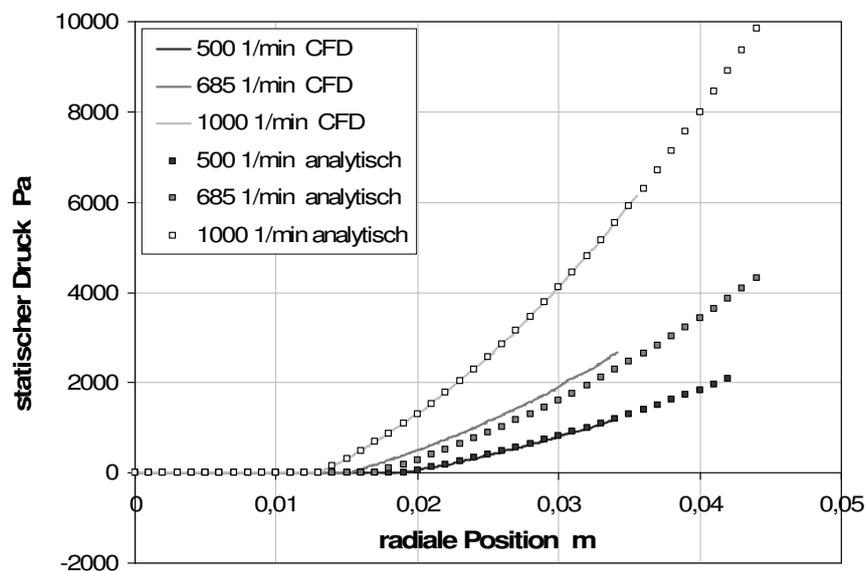


Abbildung 7-4: Vergleich des analytischen und CFD-simulierten statischen Druckes bei verschiedenen Drehzahlen

Der statische Druck bleibt bis zur Phasengrenze aufgrund der geringen Dichte von Luft bei nahezu null. Sobald die Phasengrenze überschritten ist, steigt der statische

Druck schnell parabolisch in radialer Richtung an und erreicht schließlich an der Zentrifugenwand sein Maximum.

Die mittels CFD berechneten Druckverläufe entsprechen nach den vorangegangenen Erkenntnissen den Erwartungen für Starrkörperrotation. CFD Ergebnisse und analytische Lösung stimmen sehr gut überein.

Im Kontext betrachtet lässt sich damit sagen, dass die CFD Simulation zumindest hinsichtlich Druckverteilung, Tangentialgeschwindigkeitsverlauf und Position der Phasengrenze hinreichend experimentell validiert werden konnte. Im Folgenden wird daher noch auf den Verlauf der Strömungsgeschwindigkeiten eingegangen.

7.3. Verteilung der Axialgeschwindigkeit

Von besonderem Interesse ist der Axialgeschwindigkeitsverlauf, da dieser insbesondere in Form der axialen Strömungsgeschwindigkeit großen Einfluss auf die Trenneigenschaften der Zentrifuge hat. Seitens der Konstruktion ist zu erwarten, dass die Zentrifuge deutliche Merkmale einer Überlaufzentrifuge aufweist. Wie in Kapitel 3.4.3 dargelegt ist der Axialgeschwindigkeitsverlauf von Überlaufzentrifugen im Wesentlichen durch eine Schichtenströmung geprägt.

Eine Validierung des Geschwindigkeitsverlaufs ist im Detail nur bedingt möglich. Wie bereits beschrieben konnten aber durch Farbversuche einige Informationen über die Axialgeschwindigkeitsprofile gewonnen werden.

Validierung der Axialgeschwindigkeit anhand von Farbversuchen

Das Profil der Axialgeschwindigkeit lässt sich mit Versuchen, bei denen die einströmende Flüssigkeit mit Tinte angefärbt wird, sichtbar machen. In Abbildung 7-5 rechts ist eine Momentaufnahme des stationären Betriebs kurz nach dem Einströmen der angefärbten Flüssigkeit dargestellt. Für die CFD-Simulation wurden die Axialgeschwindigkeiten gemäß Abbildung 7-5 links in den Ebenen 20mm, 30mm und 40mm ausgelesen. Einen qualitativen Überblick der Axialgeschwindigkeitsverteilung über die einzelnen Ebenen bei 500min^{-1} und 1000min^{-1} liefern Abbildung 7-6 und Abbildung 7-7.

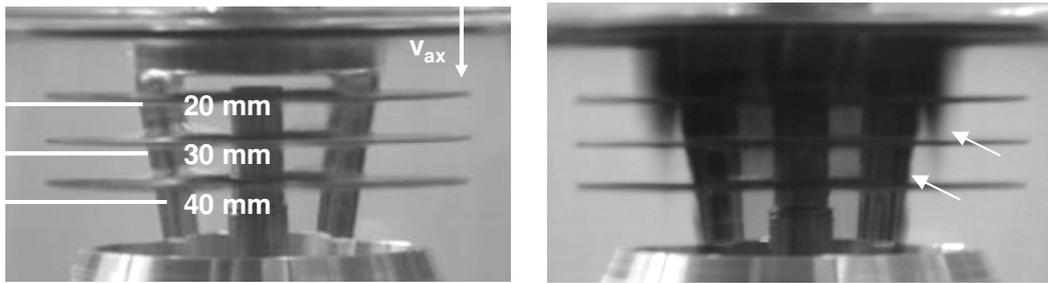


Abbildung 7-5: Tintenströmungsversuch, links: ohne Tinte bei 1000rpm, rechts: Tintenströmungsbild bei 1000rpm im Moment der Tintenzugabe

Zunächst ist unabhängig von der Drehzahl zu erkennen, dass die Axialgeschwindigkeit bei gleichem Radius über den Rotationswinkel variiert. Die Lagen der Extrema nahe der Zentrifugenwand sind ebenfalls vom Rotationswinkel abhängig. Für alle dargestellten Ebenen befindet sich ein Minimum bei 36° , dem Winkel der Eintrittsöffnung.

Dies liegt hauptsächlich in der Zulaufgeometrie begründet. Der Zulauf der Zentrifuge besteht aus 2×4 regelmäßig auf dem Umfang und an der Stirnseite des Verteilers angeordneten Bohrungen. Das hat zur Folge, dass im Bereich des Zulaufes höhere radiale und axiale Geschwindigkeiten zu erwarten sind. Ergebnis ist eine Ungleichverteilung der Geschwindigkeiten mit Bereichen hoher Strömungsgeschwindigkeit sowohl in positive, als durch Rückströmungen verursacht, auch in negative axiale Richtung.

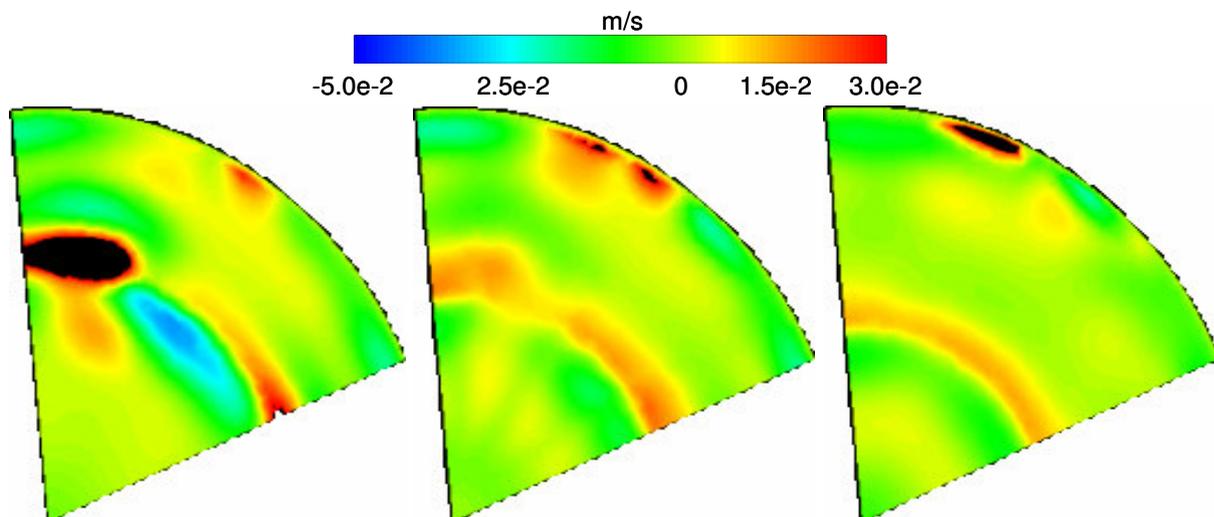


Abbildung 7-6: Axiale Strömungsgeschwindigkeit in Falschfarbendarstellung bei 500rpm für 20mm, 30mm und 40mm (von links) nach Abbildung 7-5 links

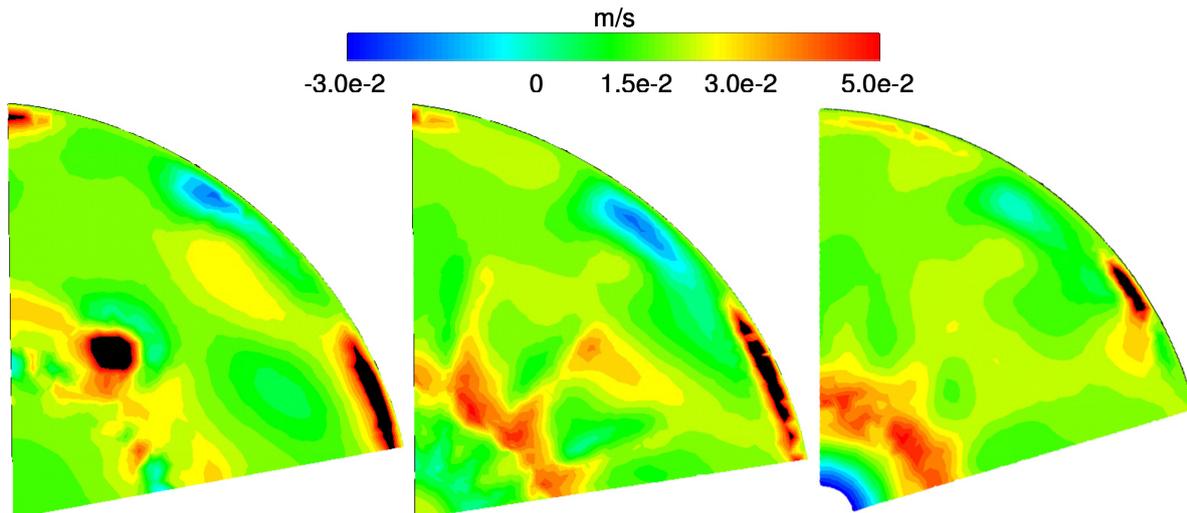


Abbildung 7-7: Axiale Strömungsgeschwindigkeit in Falschfarbendarstellung bei 1000rpm für 20mm, 30mm und 40mm (von links) nach Abbildung 7-5 links

In Ebene 20mm ist der Einfluss des Zulaufs auf die axiale Strömung deutlich zu erkennen. Genau an der Position des Zulaufs tritt eine starke Strömungsstörung mit hohen axialen Geschwindigkeiten auf. In der Ebene 40mm hat sich die Strömung weitestgehend vergleichmäßig, hier ist nun eine stark ausgebildete Schichtenströmung zu erkennen. Der rote Bereich wird durch die Phasengrenze in zwei Hälften geteilt. Schwarz dargestellte Bereiche liegen dabei außerhalb der Farbskala, die angepasst wurde, um die Auflösung in den wichtigen Teilen zu erhöhen. Bei größer werdendem Radius lässt dann zunächst die axiale Strömungsgeschwindigkeit nach, um dann wie in (Glinka 1983) beschrieben wandnah wieder anzusteigen.

In der dazwischen liegenden Ebene 30mm ist die Ausbildung der Schichtenströmung zwar schon deutlich zu erkennen, daneben ist die Strömung aber immer noch durch den Zulauf gestört. Im Bereich oberhalb der Matrixdrähte ist ein leichter Rückgang der Strömungsgeschwindigkeit zu verzeichnen.

Es bleibt anzumerken, dass das zweite Maximum bei $r=25\text{mm}$ aus Abbildung 7-5 rechts tatsächlich nur im Bereich des Winkels der Zulaufbohrung auftritt. Über die Länge der Zentrifuge verlagert sich dieses entgegengesetzt der Drehrichtung und flacht zum Austritt hin ab. Mittels Tintenversuche kann aber nur jeweils die Maximalgeschwindigkeit bestimmt werden. Die Tintenprofile können daher nur die Extremstellen wiedergeben.

Zur besseren quantitativen Darstellung der Verhältnisse zeigen die folgenden Diagramme jeweils die axialen Strömungsgeschwindigkeiten in den verschiedenen Ebenen entlang von Geraden mit variierendem Winkel. Dargestellt sind wiederum die Ergebnisse für 500min^{-1} (Abbildung 6-8 bis 6.9) und 1000min^{-1} (Abbildung 6-10 bis 6.13).

Die Kurven beginnen jeweils an der Zentrifugenachse, stellen also dementsprechend auch den Bereich der Lufttrombe dar. Für die Validierung ist der Bereich ab der Phasengrenze interessant. Die Phasengrenze ist gestrichelt markiert und verlagert sich entlang der Zentrifugenachse weiter nach innen. Die Luftströmung wird im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Wie in den qualitativeren Darstellungen ist die grenzschichtnahe Hauptströmung gut zu erkennen. In Analogie zu den vorgehenden Darstellungen vergleichmäßig sich die Strömung entlang der Zentrifugenachse. Dabei nimmt die Maximalgeschwindigkeit der Grenzschichtströmung von stellenweise 0,04m/s bis auf 0,015m/s allmählich ab. Zum einen vergrößert sich die Schichtdicke leicht, zum anderen schließt sich die Grenzschicht und nutzt so den vollen Umfang zur Durchströmung.

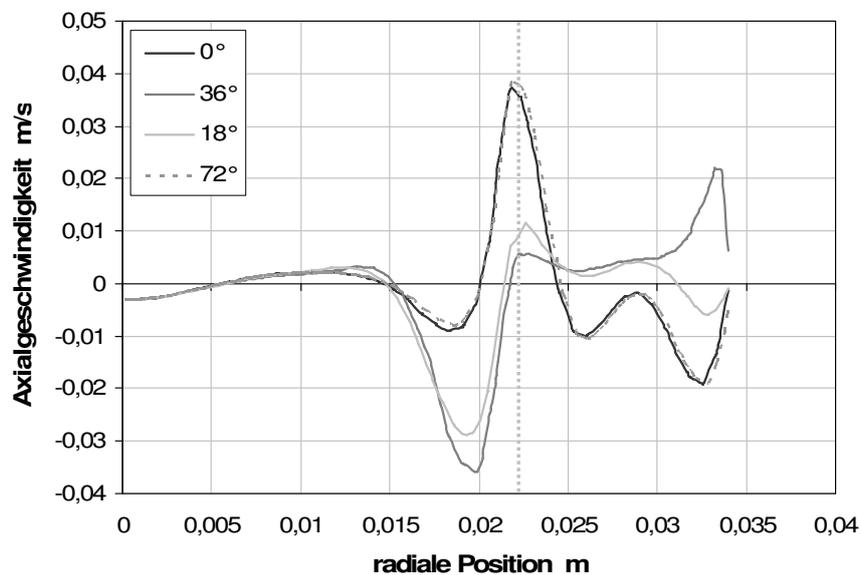


Abbildung 7-8: Radialer Axialgeschwindigkeitsverlauf bei 500min^{-1} für verschiedene Winkel in der 20mm Ebene

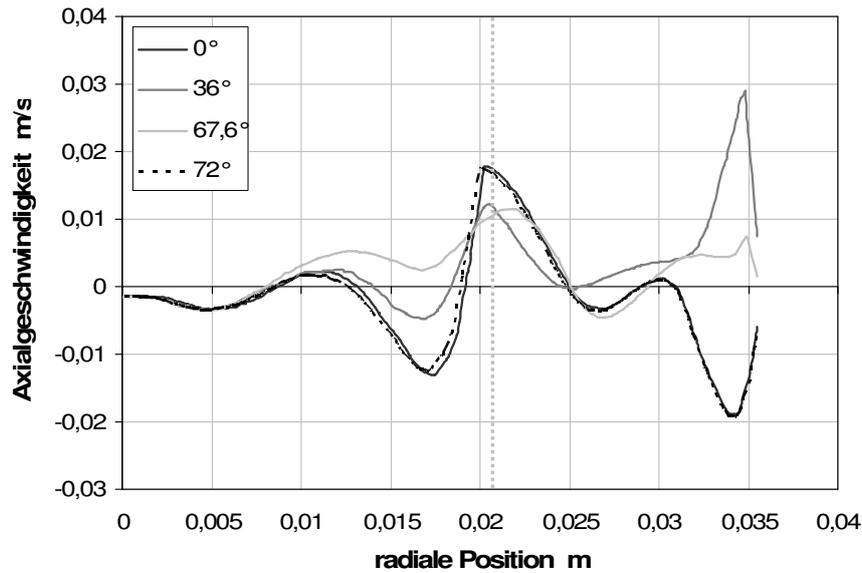


Abbildung 7-9: Radialer Axialgeschwindigkeitsverlauf bei $500\text{min}^{-1}\text{m}$ für verschiedene Winkel in der 30mm Ebene

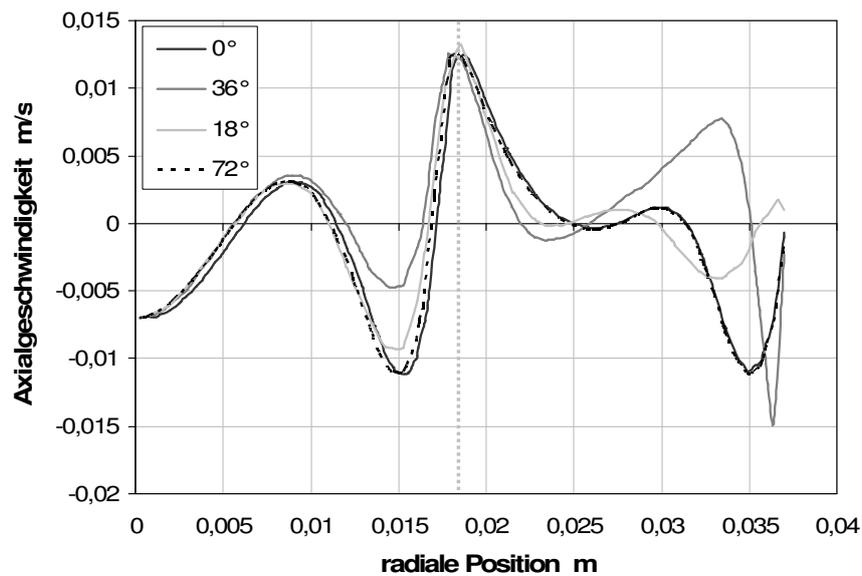


Abbildung 7-10: Radialer Axialgeschwindigkeitsverlauf bei 500min^{-1} für verschiedene Winkel in der 40mm Ebene

Ähnliches lässt sich für 1000min^{-1} beobachten. Prinzipiell vergleichmäßig sich auch hier die Strömung, es können jedoch wesentliche Unterschiede festgestellt werden. Zunächst bildet sich im Bereich der Zulaufbohrungen nicht nur eine einfache Schichtströmung aus, sondern eine doppelte. Ein Teil der Flüssigkeit fließt zwar mit der höchsten Geschwindigkeit an der Phasengrenze ab, jedoch kommt es entlang des Radius zur Ausbildung einer weiteren schnellen Abwärtsströmung. Beide Bereiche werden durch eine leichte Aufwärtsströmung voneinander getrennt. Dies zeigt sich auch deutlich in den Tintenversuchen. Der Ausgleichsvorgang findet bei

1000min^{-1} schneller und vollständiger statt, als bei 500min^{-1} . Daher fällt die Maximalgeschwindigkeit bei 20mm bereits geringer aus und verteilt sich gleichmäßiger auf den Umfang. Bei 40mm liegen die Geschwindigkeitsprofile nahezu aufeinander. Dies führt dazu, dass die Grenzschichtdicke bei 1000min^{-1} zwar im Einlaufbereich kurz vergleichbar ist mit 500min^{-1} , aber sehr schnell deutlich dünner wird und dementsprechend auch eine höhere Geschwindigkeit aufweist.

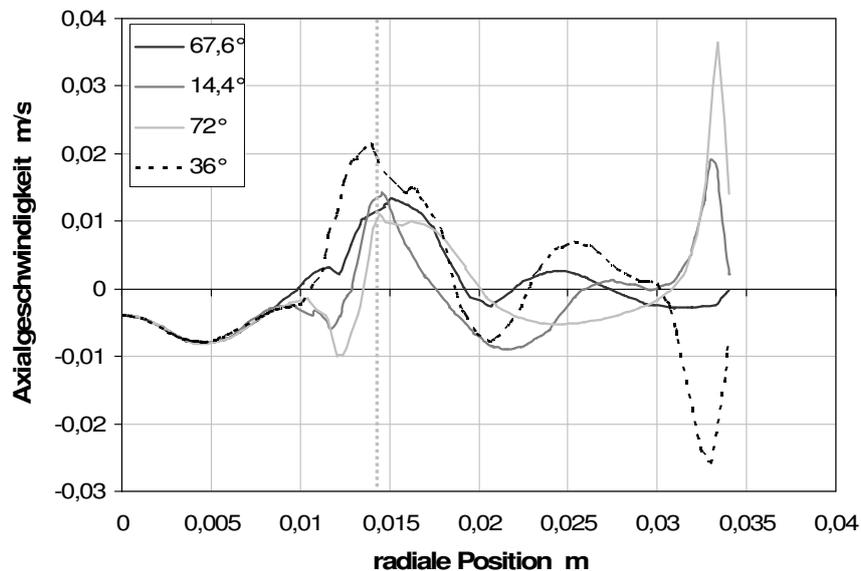


Abbildung 7-11: Radialer Axialgeschwindigkeitsverlauf bei 1000min^{-1} für verschiedene Winkel in der 20mm Ebene

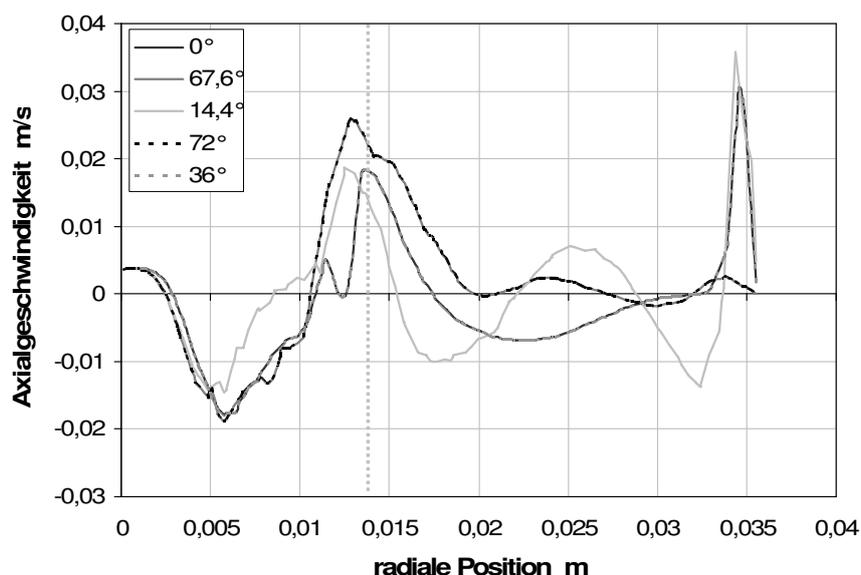


Abbildung 7-12: Radialer Axialgeschwindigkeitsverlauf bei 1000min^{-1} für verschiedene Winkel in der 30mm Ebene

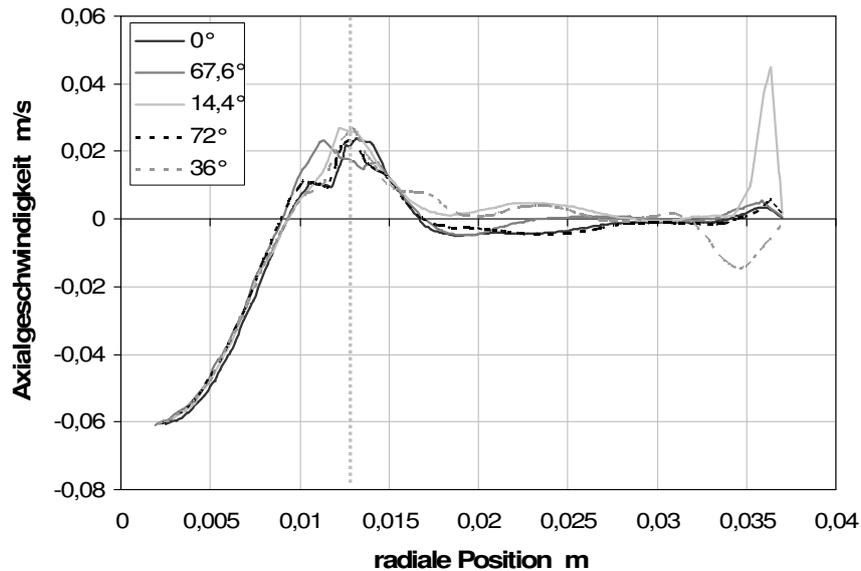


Abbildung 7-13: Radialer Axialgeschwindigkeitsverlauf bei 1000min^{-1} für verschiedene Winkel in der 40mm Ebene

Während das Strömungsbild bei 500min^{-1} ein positives Maximum an der Phasengrenze und eines direkt an der Becherwand besitzt, zeigt sich bei 1000min^{-1} ein weiteres positives Maximum dazwischen. Zwar verschwindet dieses entlang der Zentrifugenachse, ist aber auch in den Tintenversuchen in Abbildung 7-14 gut zuerkennen. Ursache für dieses dritte Maximum ist vermutlich die höhere Eintrittsgeschwindigkeit des Zulaufstromes in den Flüssigkeitspool, die dazu führt, dass die Tinte tiefer in den Pool eindringen kann.

Der direkte Vergleich zwischen 500min^{-1} und 1000min^{-1} bei $t=1,13\text{s}$ nach der Tinteninjektion (Abbildung 7-14) zeigt nochmals die diskutierten Unterschiede des Strömungsfeldes. Aus der Gegenüberstellung der Fotos mit der CFD-Simulation wird deutlich, dass die CFD Simulation die Vorgänge in der Zentrifuge im Wesentlichen gut wiedergibt.

Wie bereits angesprochen ist die Grenzschicht bei hoher Drehzahl deutlich dünner als im Falle der niedrigen Drehzahl. Insbesondere ist auch der Bereich der langsameren Strömung im Bereich parallel zur Phasengrenze bei 1000min^{-1} ab $r=20\text{mm}$, der bei 500min^{-1} nicht auftritt, sichtbar. Diesen Sachverhalt gibt auch die CFD-Simulation sowohl qualitativ, als auch quantitativ treffend wieder.

Der schwarze Bereich nahe der Phasengrenze entspricht einer Axialgeschwindigkeit, die den dargestellten Bereich bis $0,05\text{ m/s}$ überschreitet. Auch hier wurde die Farbskala angepasst, um die Auflösung in den interessanten Teilen der Darstellung zu erhöhen.

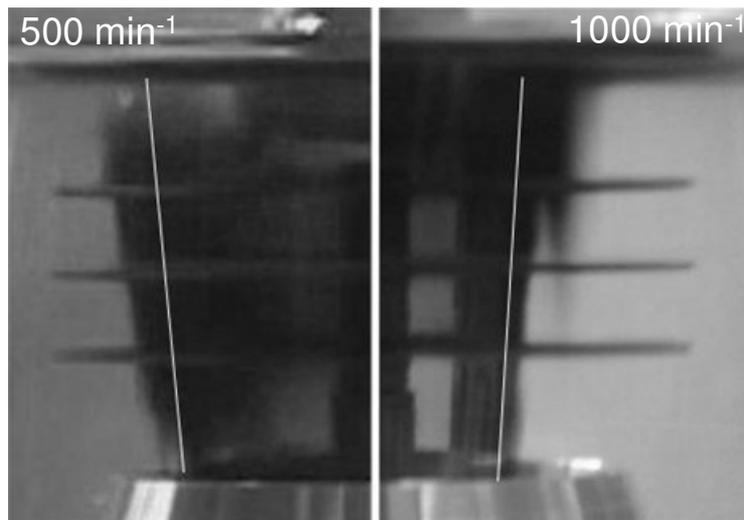


Abbildung 7-14: Vergleich des Tintenströmungsbildes direkt 1,13s nach Zugabe der Tinte bei 500min^{-1} und 1000min^{-1}

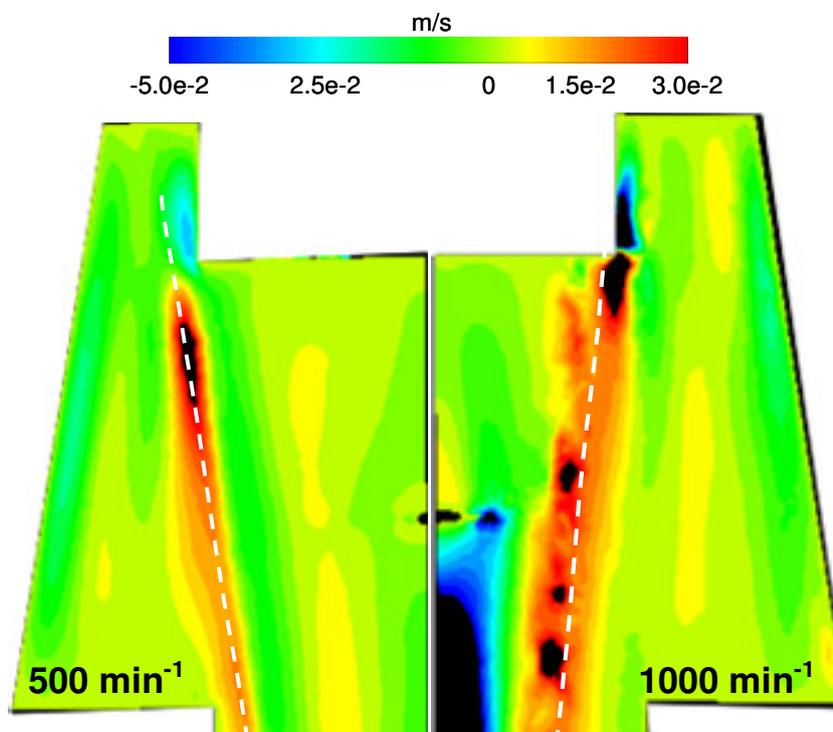


Abbildung 7-15: Vergleich der CFD Axialgeschwindigkeit 500min^{-1} und 1000min^{-1}

Vergleicht man die experimentell aus den Tintenversuchen ermittelte Dicke und Geschwindigkeit der strömenden Schicht mit den durch CFD-Simulation berechneten, so ergibt sich Abbildung 7-16. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde die flächengemittelte Dicke verwendet. Die CFD-simulierte Geschwindigkeit stellt die ungefähre Maximalgeschwindigkeit der Strömung in den Ebenen 20-40mm dar. Da die Tintenversuche jeweils die maximal auftretende Geschwindigkeit erfassen, gewährleistet dies eine bessere Vergleichbarkeit.

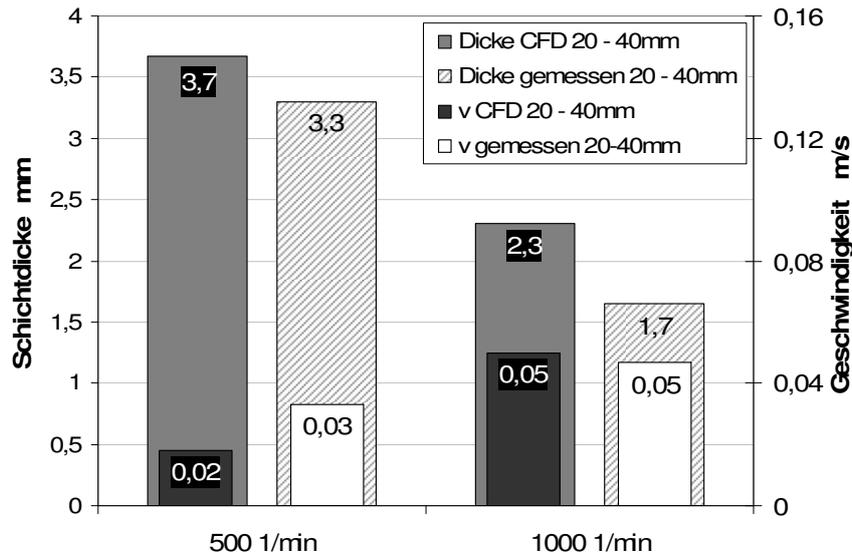


Abbildung 7-16: Vergleich der gemessenen und CFD-simulierten Schichtdicke und max. Strömungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drehzahlen

Trotz Abweichungen sind die Geschwindigkeiten und die bestimmten Schichtdicken vergleichbar. Für belastbarere experimentelle Daten sollte zukünftig jedoch die Messung der Strömungsgeschwindigkeit mittels LDA durchgeführt werden, was mit dem zur Verfügung stehenden Setup jedoch nicht möglich ist.

7.4. Umströmung der Matrix

Abbildung 7-17 zeigt die Axialgeschwindigkeiten über einem Draht der Matrix bzw. mittig zwischen den Drähten für verschiedene Abstände zur Matrixoberfläche bei 1000min^{-1} . Die Geschwindigkeit ist als Funktion des Radius von der Phasengrenze bis zum Ende der Drähte aufgetragen.

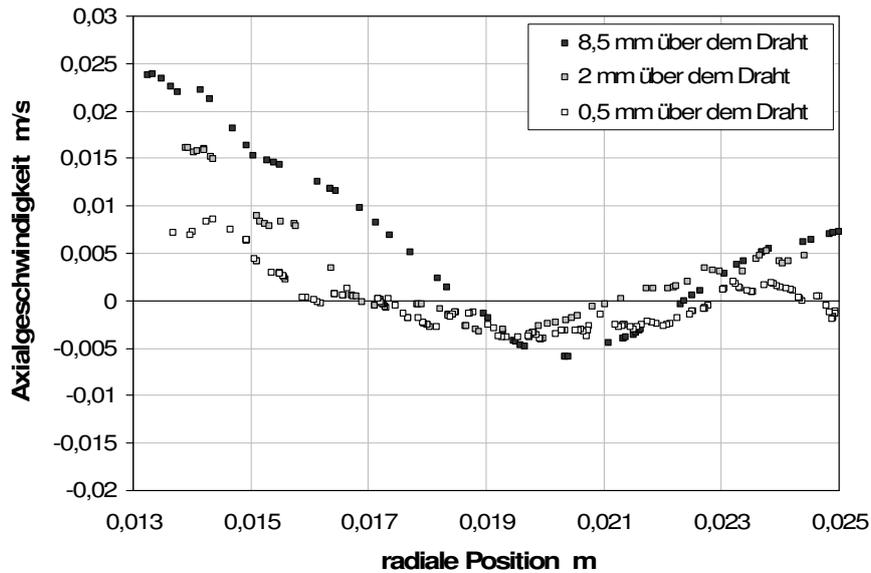


Abbildung 7-17: Axialgeschwindigkeitsverlauf entlang eines Drahtes in verschiedenen Höhen über dem Draht (500min^{-1})

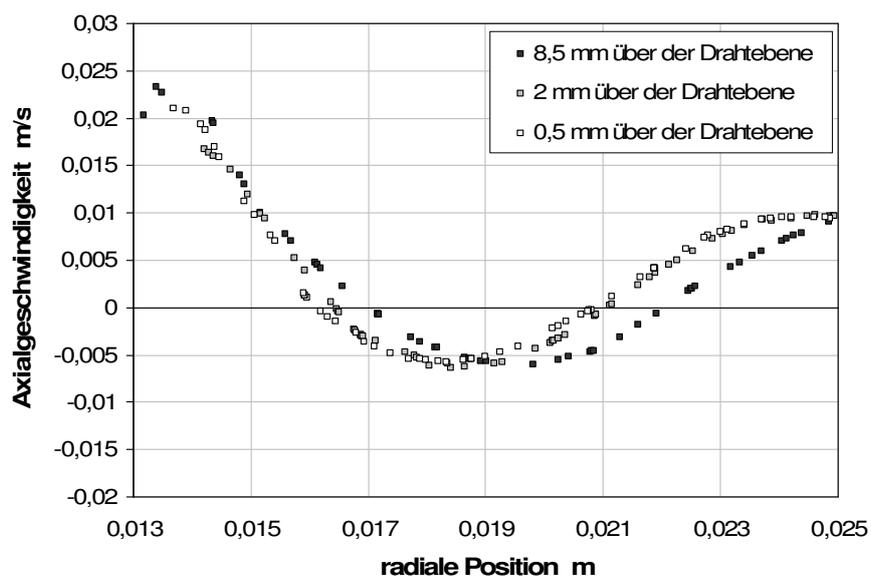


Abbildung 7-18: Axialgeschwindigkeitsverlauf zwischen zwei Drähten in verschiedenen Höhen über der Drahtebene (500min^{-1})

Zwischen den Drähten verändert sich die Axialgeschwindigkeit kaum. Man erkennt die deutlich ausgeprägte Schichtenströmung. Der Hauptvolumenstrom strömt damit auch zwischen den Matrixdrähten in einer Schicht an der Phasengrenze.

Direkt über dem Draht verringert sich erwartungsgemäß die Axialgeschwindigkeit der Partikel mit kleiner werdendem Abstand zur Drahtoberfläche. Entlang der Drähte nach außen wird der Einfluss der Matrix auf die Strömung über den Drähten geringer.

Die Maximalgeschwindigkeit entlang des Drahtes befindet sich auch über den Drähten immer an der Phasengrenze.

Vergleicht man jeweils die Datenreihen zwischen und über den Drähten bei 8,5mm so kommt man zu dem Schluss, dass dort die Matrix keinen Einfluss mehr auf die Strömung hat.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass mit der schnell fließenden Flüssigkeit auch der Hauptanteil der Partikel in der Nähe der Phasengrenze an den Draht transportiert werden.

Da an der Phasengrenze bedingt durch die Sternform der Abstand der Drähte zueinander am geringsten ist, kann in diesem Bereich auch eine hohe Flächenabdeckung erreicht werden. Die höhere Anströmgeschwindigkeit hat aber auch eine Verringerung des Einfangradius zur Folge.

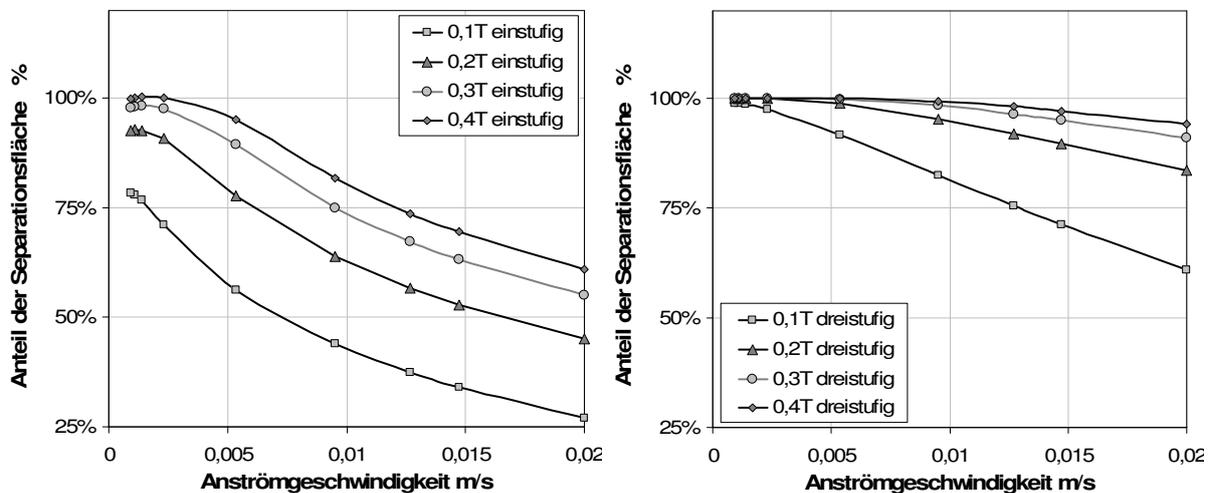


Abbildung 7-19: Berechnete Separationsfläche als Funktion der Anströmgeschwindigkeit, links: einstufige Matrix, rechts: dreistufige Matrix

Die Untersuchungen haben insbesondere Auswirkungen auf die Gestaltung zukünftiger optimierter Matrizen. Vor allem der Abstand zwischen den Matrixebenen bei paralleler und auch versetzter Anordnung ist durch das Strömungsfeld limitiert, da sich ein Draht im Strömungsschatten des darüberliegenden Drahtes befinden kann.

8. Berechnung der Abscheidung

8.1. Zentrifugation

8.1.1. Euler-Lagrange Particle Tracking mittels CFD

Grundsätzlich können zwei Verfahren zur Berechnung von Partikelbahnen unterschieden werden, das Euler-Lagrange- und das Euler-Euler-Verfahren. Im Gegensatz zum Euler-Euler-Verfahren wird beim Euler-Lagrange-Verfahren nur die kontinuierliche Phase mit Kontinuumsbilanzgleichungen beschrieben. Die Kopplung der dispersen mit der kontinuierlichen Phase erfolgt durch Wechselwirkungsterme. Durch dieses Vorgehen müssen nur gewöhnliche Differentialgleichungen gelöst werden, anstatt partieller, wie es beim Euler-Euler-Verfahren der Fall wäre, um repräsentative Partikelpaketbahnen zu berechnen. Nachteil der Methode ist, dass der Anteil der dispersen Phase auf ca. 5% beschränkt ist (Paschedag 2004).

Für das hier beschriebene System folgt beispielsweise für F5-Partikel mit dem Durchmesser $1\mu\text{m}$ und $20\mu\text{m}$ die in Abbildung 8-1links dargestellten Partikelpaketbahn. Wie zu erkennen ist, folgen die kleineren Partikel der Strömung nahe der Phasengrenze und treten innerhalb ihrer Verweilzeit mehrfach aus den Periodengrenzen aus und wieder ein, während die größeren Partikel deutlich schneller aus der strömenden Unterschicht heraus sedimentieren und an der Zentrifugenwand im oberen Bereich des Bechers abgeschieden werden. Die tatsächliche Abscheiderate für eine bestimmte Partikelgröße ergibt sich aus einer statistischen Betrachtungsweise für eine große Anzahl an Partikelpaketen, die über die Eintrittsfläche verteilte unterschiedliche Startpositionen haben. Durch die schrittweise Veränderung der Partikelgröße ergibt sich eine Verteilung der Trennrate als Funktion des Partikeldurchmessers.

Bei der durchgeführten Simulation werden Partikel, die die Wand berühren, als abgeschieden definiert, tatsächlich kann es allerdings zu Schleppvorgängen (Noerpel 2009) an der Wand kommen, die nicht berücksichtigt werden.

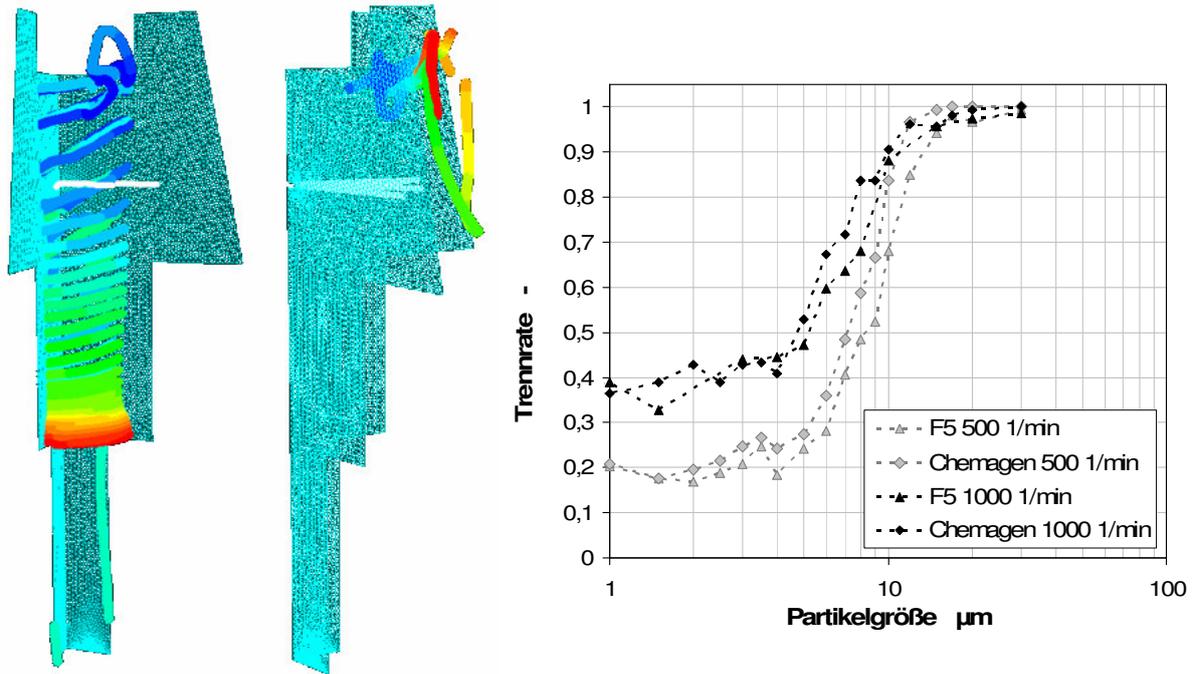


Abbildung 8-1: links: Beispielpartikelbahnen für $1\mu\text{m}$ und $20\mu\text{m}$ Partikel (Farbverlauf=Partikelverweilzeit), rechts: Resultierende Trennkurven

Um eine Trennkurve ermitteln zu können, wird die Wahrscheinlichkeit bestimmt, mit der Partikel einer bestimmten Größe abgetrennt werden. Hierzu werden monodisperse Partikelkollektive von je 153 Partikelpaketen zwischen $0,1\mu\text{m}$ und $30\mu\text{m}$ an der Eintrittsfläche mit den axialen, tangentialen und radialen Strömungsgeschwindigkeiten der eintretenden Flüssigkeit aufgegeben. Die Trennraten ergibt sich aus der Anzahl der im oberen Bereich der Zentrifuge abgeschiedenen Partikelpakete.

Die Trennkurve, die sich aus den Abscheideeffizienzen für Pakete mit verschiedenen Partikeldurchmessern ergibt, ist in Abbildung 8-1 rechts dargestellt.

Es ergibt sich ein deutlicher Unterschied der Trennkurven in Abhängigkeit von der Drehzahl und der Partikeldichte (F5 – 1860 g/l , Chemagen 2100 g/l). Die sich ergebende mittlere Trennkorngröße ist in Abbildung 8-2 rechts gezeigt.

Es bleibt anzumerken, dass die Abscheiderate für Partikel kleiner $1\mu\text{m}$ bei 20% (500min^{-1}) bzw. 40% (1000min^{-1}) stagniert und nicht gegen null geht. Ursache dafür ist höchstwahrscheinlich im komplexen Strömungsfeld zu suchen. Nicht die gesamte einströmende Flüssigkeit folgt der Hauptströmung. Ein Teil strömt nach dem Eintritt in Richtung obere Wand, kleinere Partikel werden nahezu vollständig der Strömung folgen und mit der Flüssigkeit in eine an der Wand liegende Zelle getragen und gelten damit als abgeschieden, während sie in der Realität mit der Flüssigkeit die Zelle wieder verlassen. Entsprechende Strömungen sind in Abbildung 6-10 dargestellt.

Die Magnetkraft ist nicht in die Simulation eingeschlossen worden, die erforderliche Genauigkeit des Gitters und die Kopplung von Magnetfeld- und CFD-Simulation, hätte einen zu hohen Rechenaufwand nach sich gezogen, ist aber prinzipiell möglich. Im Rahmen dieser Arbeit ist eine analytische Rechnung mit Eingangsgrößen aus der CFD-Simulation genutzt worden, auf die in den nachfolgenden Abschnitten noch näher eingegangen wird.

8.1.2. Bestimmung der Trennkorngröße mittels Bewegungsgleichung

Alternativ kann anstatt der Partikelbahnen auch eine Bestimmung der Trennkorngröße aus einer Bewegungsgleichung genutzt werden. Auch hier können die Strömungsgeschwindigkeiten aus der CFD Simulation genutzt werden, um die Ausdehnung und Strömungsgeschwindigkeit in der Unterschicht zu erfassen. Diese Vorgehensweise kann aber die Strömungsverhältnisse nur stark vereinfacht berücksichtigen.

Die Gleichungen der Grenzpartikelbahnen für die Trennkorngröße gehen aus differentiellen Kräftebilanzen unter Berücksichtigung der Zentrifugalkraft (Gl. 8-6), Auftriebskraft (Gl. 8-2, Gl. 8-4) und Widerstandskraft (Gl. 8-1, Gl. 8-5) im Stokes-Bereich ($Re < 0,25$) hervor.

$$F_{Wx} = 3\pi\eta_f d_p \left(\frac{dx}{dt} - v_{ax} \right) \quad \text{Gl. 8-1}$$

$$F_{ax} = \frac{1}{6} \rho_f \pi g d_p^3 \quad \text{Gl. 8-2}$$

$$F_g = \frac{1}{6} \rho_p \pi g d_p^3 \quad \text{Gl. 8-3}$$

$$F_{ar} = \frac{2}{3} \pi^3 \rho_f d_p^3 n^2 r(t) \quad \text{Gl. 8-4}$$

$$F_{Wr} = 3\pi\eta_f d_p \left(\frac{dr}{dt} - v_{rad} \right) \quad \text{Gl. 8-5}$$

$$F_z = \frac{2}{3} \pi^3 \rho_p d_p^3 n^2 r(t) \quad \text{Gl. 8-6}$$

Für die Kräftebilanzen ergeben sich dann Gl. 8-9 und Gl. 8-10.

$$m_p \frac{d^2 x}{dt^2} = \sum F_x = F_g - F_{Wx} - F_{ax} \quad \text{Gl. 8-7}$$

$$m_P \frac{d^2 r}{dt^2} = \sum F_r = F_Z - F_{Wr} - F_{ar} \quad \text{Gl. 8-8}$$

$$\frac{1}{6} \frac{d^2 x}{dt^2} \pi \rho_P d_P^3 = \frac{1}{6} \pi \rho_P g d_P^3 - 3\pi \eta_f d_P \left(\frac{dx}{dt} - v_{ax} \right) - \frac{1}{6} \rho_f \pi g d_P^3 g \quad \text{Gl. 8-9}$$

$$\frac{1}{6} \frac{d^2 r}{dt^2} \pi \rho_P d_P^3 = \frac{2}{3} \pi^3 \rho_P n^2 d_P^3 r(t) - 3\pi \eta_f d_P \left(\frac{dr}{dt} - v_{rad} \right) - \frac{2}{3} \rho_f \pi^3 n^2 d_P^3 r(t) \quad \text{Gl. 8-10}$$

Abbildung 8-2 zeigt die mittels einfachem Kräftegleichgewicht bestimmte Trennkorngröße unter der Annahme einer Schichtenströmung mit der Strömungsgeschwindigkeit v_{ax} .

Für die Berechnung wird das mittels CFD bestimmte mittlere Geschwindigkeitsprofil für v_{ax} angenommen, wobei eine axiale Veränderung des Profils ausgeschlossen wird. Für die Randbedingungen wird von reiner axialer Vorbeschleunigung ausgegangen. Zum Zeitpunkt $t=0$ befindet sich das Partikel direkt an der Phasengrenze.

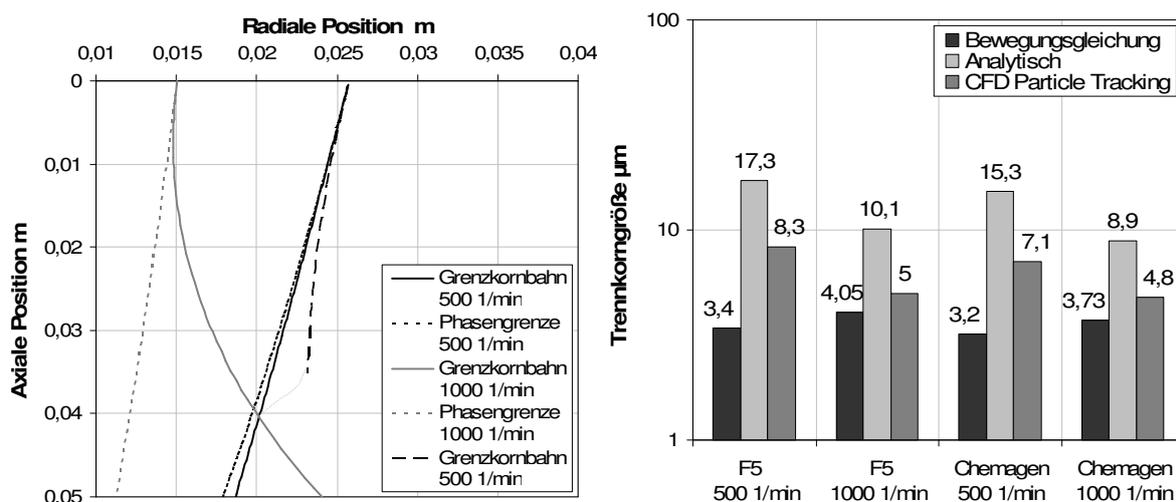


Abbildung 8-2: links: Mittels Bewegungsgleichung berechnete Grenz Kornbahnverlauf in Abhängigkeit der Drehzahl unter Berücksichtigung der tatsächlichen Strömungsgeschwindigkeit in der Grenzschicht, rechts: Grenzkorngröße für F5 und Chemagen-Partikel nach Bewegungsgleichung, CFD und analytisch nach Gl. 3-60

Die Grenz Kornbahn ist durch die Lage der Unterteilung des Bechers determiniert. Aufgrund der Verschiebung der Phasengrenze bei unterschiedlichen Drehzahlen liegt die Grenz Kornbahn bei 500 min^{-1} sehr nah an der Phasengrenze, während sich bei 1000 min^{-1} eine sehr große Sedimentationstrecke ergibt.

Die kürzer werdende Sedimentationstrecke bei kleineren Drehzahlen hat zur Folge, dass sich die Trennkorngröße entgegen der Erwartung stark verringert. Als Konsequenz für den realen Abscheideversuch bedeutete dies bei geringerer

Drehzahl eine höhere Abscheideeffizienz. Dieses Verhalten konnte experimentell nicht bestätigt werden. Es muss daher vermutet werden, dass die tatsächliche Grenzkornbahn über die Becherunterteilung hinaus geht, sich dann die Strömung oberhalb der Unterteilung „einschnürt“ und damit Partikel größeren Durchmessers mit dem Zentrat die Zentrifuge verlassen. Dieses Verhalten ist auch in Abbildung 7-6, Abbildung 7-14 und Abbildung 7-15 tatsächlich zu erkennen. Die Berechnung der Trennkorngröße wurde daher unter Berücksichtigung der nach Abbildung 7-16 gemessenen maximalen Schichtdicke durchgeführt.

Es ergeben sich dann für die Produkte F5 und Chemagen die in Abbildung 8-2 rechts dargestellten Grenzkorngrößen. Zum Vergleich sind die analytischen Ergebnisse nach Gl. 3-60 und die CFD Trennkorngrößen dargestellt. Die analytische Lösung überschätzt im Vergleich zu den Resultaten der Bewegungsgleichung die Trennkorngröße bei niedriger Drehzahl stark. Ursache dafür ist das sehr einfache Kräftegleichgewicht mit konstanter axialer und radialer Geschwindigkeit, sowie die schwer erfassbare Dicke der strömenden Unterschicht. Die Lösung mittels Bewegungsgleichung hat bei 1000min^{-1} vergleichbare Ergebnisse, wie die CFD-Simulation, da sich in diesem Fall die Schichtenströmung schnell ausbildet und relativ konstant bleibt. Bei 500min^{-1} kommt es zu starken Abweichungen, da hier nicht von konstanten Strömungsbedingungen ausgegangen werden kann. Die Lösung ließe sich mitunter durch eine zusätzliche axiale Änderung des Geschwindigkeitsprofils noch verfeinern, wäre aber dennoch nicht in der Lage die tatsächlichen Strömungsverhältnisse und vor allem die Rückwirkung der Partikel auf die Strömung wiederzugeben. Für eine Abschätzung des Grenzkorns kann die Methode aber dennoch verwendet werden. Für die weiteren Betrachtungen wird aber die aus dem Particle Tracking hervorgehende Lösung bevorzugt.

8.2. Magnetseparation

Die analytischen Berechnungsmethoden für HGMS gehen zumeist vom Einzeldrahtmodell aus. Dabei wird ähnlich wie bei Faserfiltern ausgehend vom Einzelfaserabscheidegrad/Einzeldrahtabscheidegrad auf den gesamten Filter bzw. die gesamte Matrix hochgerechnet. Während bei Faserfiltern an dieser Stelle immer ein Modell basierend auf mehr oder weniger gut zugänglichen Größen, wie Porosität, mittlerer Faserdurchmesser, mittlere Faserlänge und Tortuosität zur Hochrechnung auf den Gesamtfilterabscheidegrad gebraucht wird und vor allem hier in der Praxis oftmals Probleme der repräsentativen Beschreibbarkeit des Filters auftreten, sind die Geometrien bei den magnetischen Matrizen meist regelmäßig und geometrisch über Maschenweite und Drahtdurchmesser fast vollständig zu beschreiben. Im Falle der hier verwendeten Matrizen reduzieren sich die Freiheitsgrade im Wesentlichen auf die Drahtdicke und die Anzahl der auf dem Umfang angebrachten Drähte. Die Anzahl

der Lagen kann wie bereits diskutiert mathematisch einfach durch eine Serie von Einzelabscheidegraden erfasst werden. Der Berechnung des magnetischen Einzeldrahtabscheidegrades liegen Gl. 3-38 - Gl. 3-39 zugrunde.

Für die Berechnung des Abscheidegrades aus der durch den Einfangradius aufgespannten Fläche wird nicht wie meist vorgeschlagen der mittlere Partikeldurchmesser verwendet, sondern für jede Größenklasse separat der Einfangradius bestimmt. Grund für diese Vorgehensweise ist, dass der mittlere Partikeldurchmesser nach Gl. 3-38 und Gl. 3-39 nicht zum mittleren Einfangradius führt, sondern zu einem deutlich größeren. Dadurch wird die aufgespannte Fläche deutlich überschätzt und führt somit zu großen Trenngraden. Zur phänomenologischen Betrachtung ist die deutlich einfachere Abschätzung aber ausreichend.

8.3. Kombination Zentrifugation und Magnetseparation

Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass bei Feldstärken oberhalb von 0,25T bei den betrachteten Produkten die Zentrifugalkraft nahezu keine Auswirkungen auf den Gesamtabscheidegrad mehr hat.

Das Problem der Überlagerung der Zentrifugalabscheidung ergibt sich also nur bei niedrigen Feldstärken. Die Überlagerung beider Mechanismen wird für unterschiedliche Partikelsysteme unterschiedlich ausfallen, da sich neben Partikelgrößenverteilung auch Dichte und Magnetisierungsverhalten ändern. Hinzu kommt die Abscheidung aufgrund des radialen Gradienten, die mit steigender Anzahl an Matrixlagen an Wirkung verliert, da axiale Magnetkräfte als konkurrierende Kräfte an Einfluss gewinnen.

Da eine Aufteilung der einzelnen Abscheidemechanismen ohne Auflösung der einzelnen Partikelbahnen nicht möglich ist, wird daher die Berechnung über theoretische Trennstufen vorgeschlagen. Dabei wird nicht zwischen den einzelnen Mechanismen unterschieden, sondern das Endergebnis auf eine bestimmte Anzahl an nach dem Berechnungsalgorithmus idealen Trennstufen bzw. Matrixlagen beurteilt.

Die Vorgehensweise zur Berechnung des Gesamtabscheidegrades ist nachfolgend dargestellt:

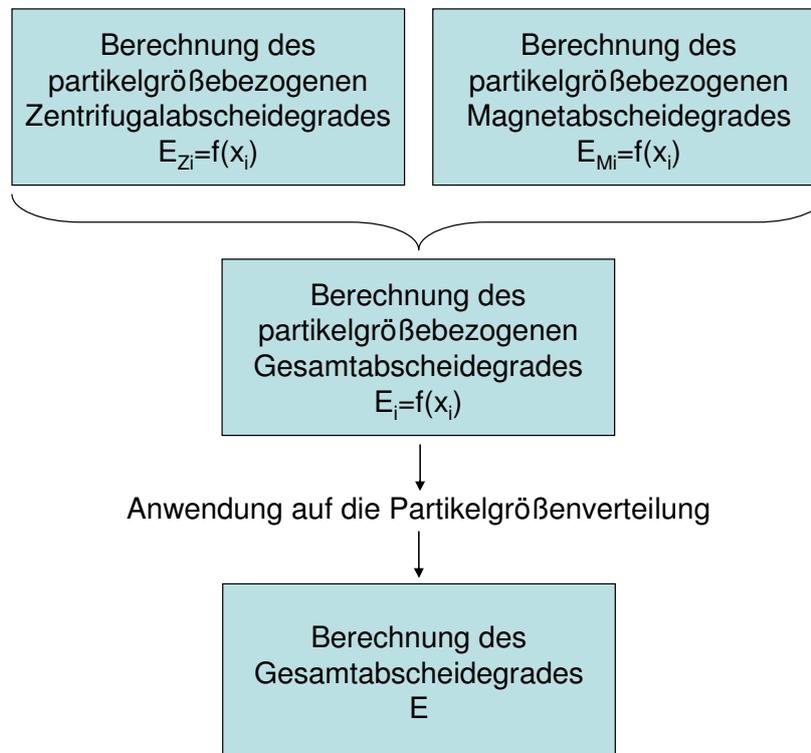


Abbildung 8-3: Berechnungsschema für die Abscheideeffizienz

Folgende Annahmen werden zur Berechnung getroffen:

- Partikel am Draht sind rückwirkungsfrei bezüglich des Magnetfeldes und des Strömungsfeldes
- Mehrstufige Matrizen können als Serienschaltung von Einzelmatrizen betrachtet werden
- Zwischen den Matrizen verteilen sich die Partikel wieder statistisch
- Partikel, die einmal am Draht sind gelten als abgeschieden

Zusätzlich gilt: Die Berechnungen berücksichtigen die nach CFD bestimmten Strömungsgeschwindigkeitsprofile in der Unterschicht und mittlere Trennkorngröße, die tatsächliche Partikelgrößenverteilung ohne Ultraschalldispersion der Produkte Chemagen und F5 und die gemessenen Magnetisierungskurven für Draht und Partikel. Nicht berücksichtigt werden der radiale Gradient des Hintergrundmagnetfeldes, sowie interpartikuläre Wechselwirkungen und Änderung der Partikelgrößenverteilung. Das Modell arbeitet ohne Anpassungsparameter.

Bei reiner Zentrifugation stellen sich die Ergebnisse im Vergleich von Simulation und Messung wie folgt dar.

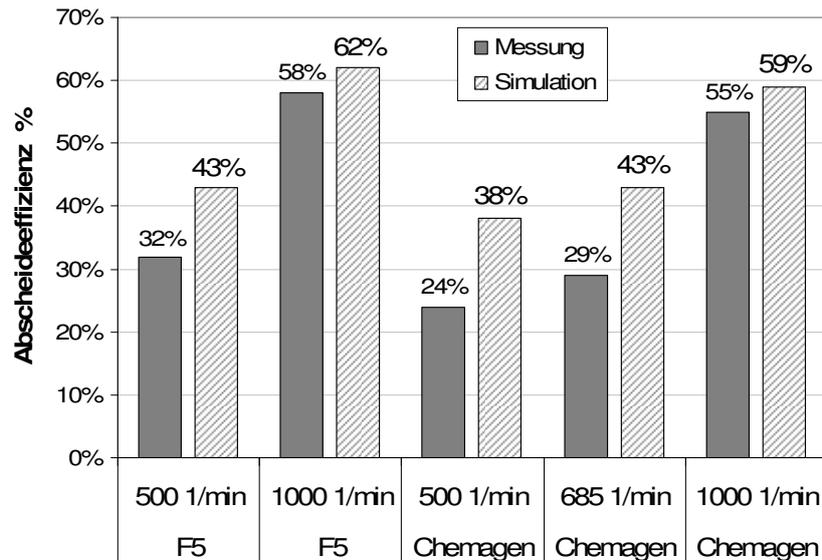


Abbildung 8-4: Ergebnisse der Simulation bei reiner Zentrifugalabscheidung

Es ist deutlich zu erkennen, dass das Modell die reine Zentrifugalabscheidung leicht überschätzt. Umso kleiner die Drehzahl umso größer scheint die Überschätzung zu sein. Die F5-Partikel werden deutlich besser durch Zentrifugalkräfte abgeschieden, was beim hier vorgestellten Verfahren aber unerwünscht ist. Idealerweise sollte die Abscheidung bei reiner Zentrifugation null betragen.

Die Ergebnisse des Modells bei gleichzeitiger Magnetseparation sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

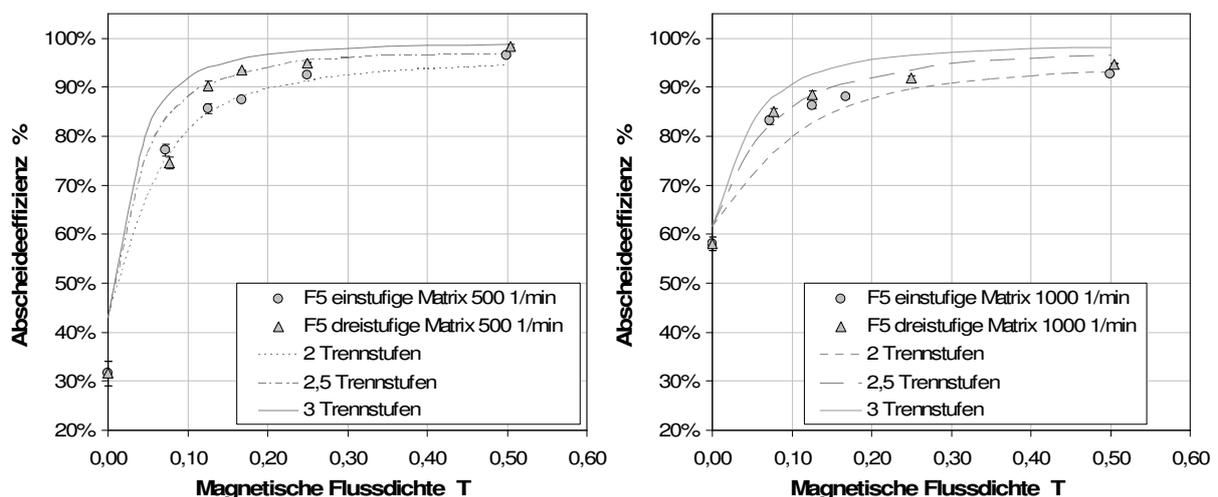


Abbildung 8-5: Vergleich Messung und Trennstufenmodell für F5-Partikel

Abbildung 8-5links zeigt die Gegenüberstellung der Ergebnisse des Modells mit den Messungen für die F5-Partikel bei 500 min^{-1} . Wie bereits beschrieben, unterscheidet sich die Abscheidung im einstufigen Betrieb nur gering von der des dreistufigen. Das Trennstufenmodell kann diese Unterschiede wiedergeben, wobei die Abscheidung im

einstufigen Fall mit zwei idealen Trennstufen korreliert und die Abscheidung bei drei Stufen mit 2,5 idealen Trennstufen. Wie bereits beschrieben kommt es aufgrund der geringen Sättigungsmagnetisierung und der großen Partikel zu sehr starker Abscheidung durch Zentrifugation. Das hat auch zur Folge, dass bei höherer Drehzahl (Abbildung 8-5rechts) der Unterschied zwischen einer Stufe und drei Stufen noch kleiner wird. Bei 1000min^{-1} kann die Abscheidung mit ungefähr 2,5 Trennstufen korreliert werden. Daraus folgt, dass die Abscheidung aufgrund anderer Mechanismen als der magnetischen Abscheidung am Draht mindestens eine reale Abscheidestufe ersetzt. Dabei handelt es sich aber um eine unerwünschte Art der Abscheidung, da diese unkalkulierbar und ungerichtet stattfindet. Die nächsten zwei Drahtebenen erhöhen die Abscheidung dann nur noch unwesentlich. Beide zusammen wirken wie eine halbe Drahtebene.

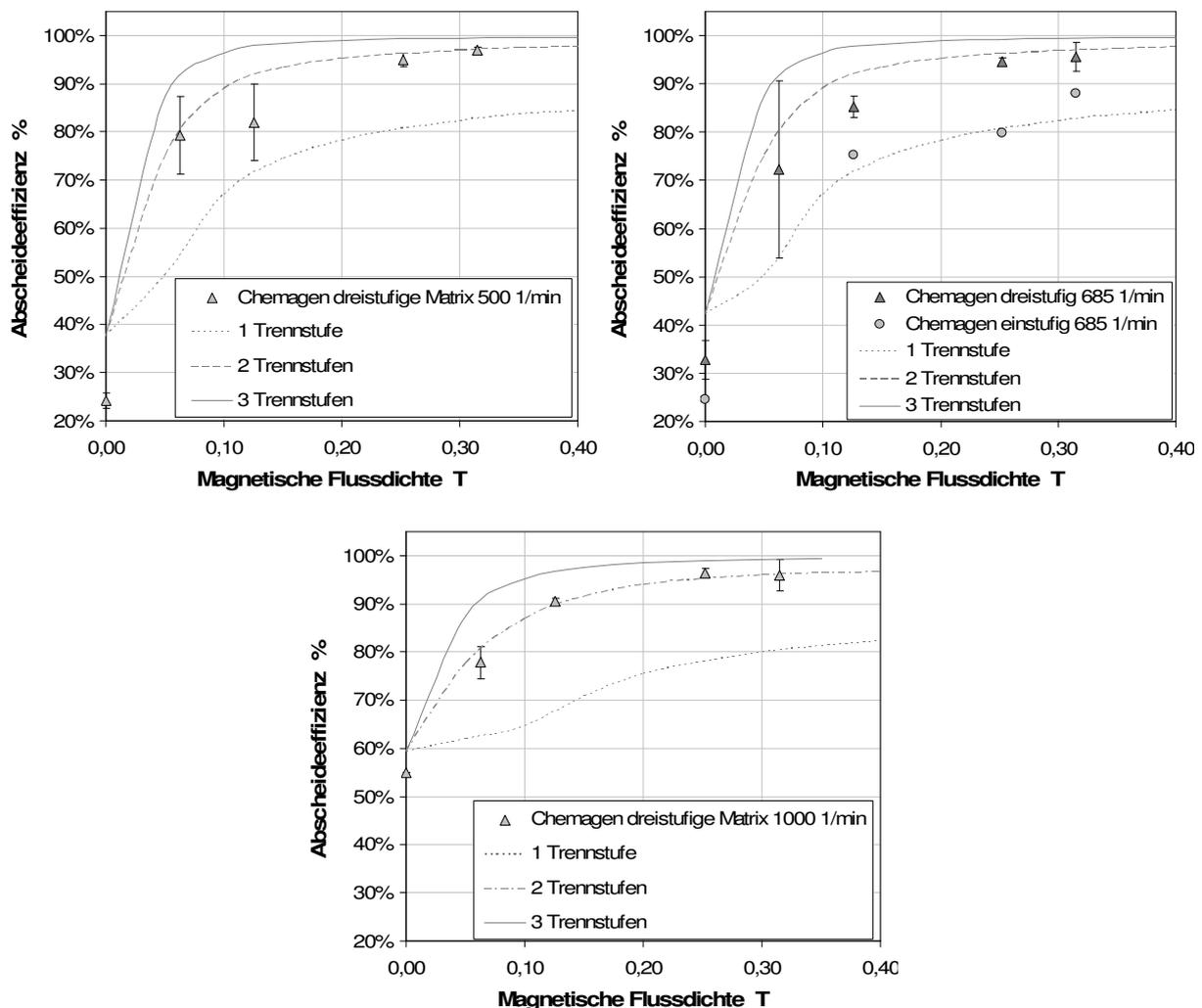


Abbildung 8-6 Vergleich Messung und Trennstufenmodell für Chemagen-Partikel

Im Gegensatz dazu ist der Unterschied in der Abscheidung bei einstufigem und zweistufigem Betrieb bei den Chemagen-Partikeln deutlich größer. Die erste Stufe

korreliert nahezu mit einer einstufigen idealen Trennstufe, während alle dreistufigen Abscheideraten mit dem Verlauf bei zwei idealen Trennstufen korrelieren, unabhängig von der Drehzahl. Die Abscheidung findet hier also deutlich spezifischer durch Magnetseparation statt, was durch die höhere Magnetisierung bei gleichzeitig kleineren Partikeln zu begründen ist. Dadurch ist die magnetische Beweglichkeit zwar ähnlich wie bei den F5-Partikeln, das Produkt aus Magnetisierung und dritter Potenz der Partikelgröße aber kleiner. Es werden dadurch weniger Partikel durch Zentrifugalkraft abgeschieden. Hier wirken die zweite und die dritte Drahtebene zumindest bei allen Drehzahlen noch wie eine ganze ideale Trennstufe.

Prinzipiell lässt sich der Verlauf der Abscheidung als Funktion der Drehzahl und der Feldstärke mit dem vorgeschlagenen Modell aus den physikalischen Eigenschaften des Partikelsystems berechnen. Die einzelnen Mechanismen, die dabei eine Rolle spielen, Zentrifugalabscheidung, Abscheidung durch radialen Feldgradienten und HGMS-Abscheidung müssen aber noch deutlich tiefergehend in ihrer Interaktion untersucht werden.

9. Weiterführende Überlegungen

Die derzeitige Konstruktion der Zentrifuge erlaubt hohe Trenngrade bei moderaten Feldstärken bei bislang aber geringen Durchsätzen. Zentraler Punkt für eine Weiterentwicklung dieses neuartigen Trennverfahrens muss daher die Erhöhung des Durchsatzes bei gleich bleibender oder verbesserter Trennqualität, sowie ein kontinuierlicher oder quasi kontinuierlicher Austrag der magnetischen Trägerpartikel sein. In Zukunft kann hier das entwickelte CFD-Model zur Prüfung der Beeinflussung des Strömungsfeldes bei erhöhtem Durchsatz herangezogen werden. Mittels CFD-gestützte Konstruktion wird auch die Auswirkung veränderter Geometrien noch vor der mechanischen Konstruktion zugänglich und erlaubt eine deutlich effektivere Optimierung.

Als Konsequenz der bisherigen Mess- und Simulationsergebnisse soll daher auf die folgenden konstruktiven Änderungen näher eingegangen werden:

- Zulaufgeometrie
- Drahtmatrix
- Feldstärke
- Bechergeometrie
- Differenzdrehzahl
- Austrag der Magnetpartikel

9.1. Zulaufgeometrie

Der Zulauf muss zwei wesentliche Funktionen erfüllen. Zum einen soll der Zulaufstrom auf die Umfangsgeschwindigkeit der Zentrifuge beschleunigt werden, zum anderen soll die eintretende Suspension möglichst gleichmäßig ohne große Turbulenz zu erzeugen in die Zentrifuge eingebracht werden. Die Tintenversuche und die CFD-Simulation konnten zeigen, dass die derzeitige Zulaufgeometrie zwar Aufgabe eins gut erfüllt, jedoch im Zulaufbereich relativ große Turbulenzen und Strömungen bis weit in den Zentrifugenraum hinein erzeugt. Dabei trifft momentan die Flüssigkeit je nach Drehzahl teilweise als Freistrah auf die rotierende Flüssigkeitsoberfläche. In der ersten Konstruktionsvariante besteht der Zulauf aus einem einseitig geschlossenen zylindrischen Schuss. Am Umfang und am unteren Deckel sind jeweils vier Bohrung mit einem Durchmesser von 1mm angebracht.

Die Schichtenströmung in der Zentrifuge hat sich als günstig erwiesen, um nichtmagnetische Komponenten möglichst schnell durch die Zentrifuge zu transportieren. Zwar kommt es auch im derzeitigen Verteiler zur Ausbildung der Schichtenströmung, die Einlauflänge ist aber relativ groß. Um die Ausbildung der

Schichtenströmung in zukünftigen Bauvarianten zu beschleunigen, sollte der Zulauf axial direkt in die Schichtenströmung erfolgen, z.B. als achsenparalleler Ringspalt. Abbildung 9-1 zeigt einen schematischen Konstruktionsvorschlag. Der Suspensionseintrag sollte direkt in die Flüssigkeit erfolgen.

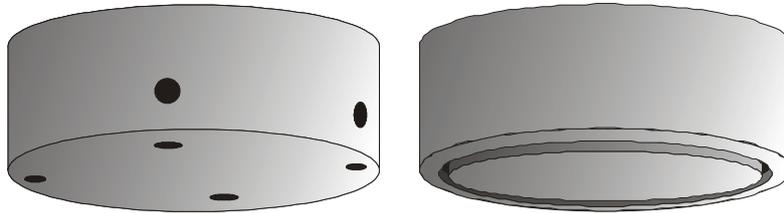


Abbildung 9-1: links: aktueller Verteiler mit je 4 Bohrungen an der Stirnseite und am Umfang, rechts: Konstruktionsvorschlag für neuen Verteiler mit Spaltzulauf

9.2. Drahtmatrix

Momentan besteht die Standardmatrix aus drei Lagen mit jeweils 15 Drähten der Dicke 1mm. Es konnte gezeigt werden, dass mit kleiner werdender Drahtdicke zwar prinzipiell der Gradient im Umfeld des Drahtes ansteigt, aber auch mit dem Abstand vom Draht schneller abnimmt. Höhere Gradienten haben zur Folge, dass kleinere Partikel abgeschieden werden können. Da kleinere Partikel eine größere spezifische Oberfläche aufweisen, kann pro Partikelmasseinheit mehr Zielprodukt gebunden werden, was sich positiv auf die Prozessökonomie auswirkt.

Dünnere Drahtdurchmesser sind dementsprechend erstrebenswert. Bei selbsttragenden Matrixkonstruktionen sind aber durch die Festigkeit Grenzen gesetzt. Ergebnisse mit einer 0,5mm Drahtstärkematrix haben gezeigt, dass bei Verringerung des Drahtdurchmessers gleichzeitig die Drahtanzahl erhöht werden muss, da sonst keine ausreichende Flächenabdeckung mehr erreicht werden kann, was eine Verschlechterung des Trenngrades zur Folge hat.

Ausgeglichen werden könnte dies auch durch eine Erhöhung der Anzahl der Matrixebenen. Nachfolgende Abbildung zeigt eine verbesserte Konstruktion unter Verwendung von wasser- oder lasergeschnittenen Matrizen, die bis zu sieben Matrixlagen erlauben. Die Matrizen können dabei auch in verschiedenen Drehwinkeln zueinander angeordnet werden, was unter Umständen Vorteile hat, wenn nicht von einer statistischen Verteilung der Magnetpartikel zwischen den Drahtebenen ausgegangen werden kann.

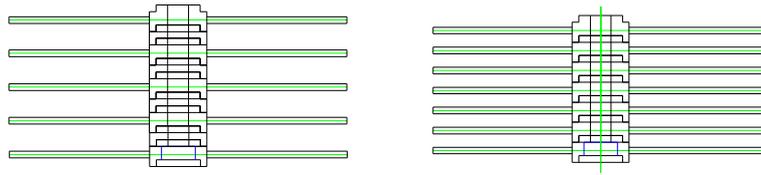


Abbildung 9-2: Konstruktionsvorschlag – Matrix mit flexibler Anzahl an Ebenen

Simulationsergebnisse zeigen, dass sich höhere Gradienten ausbilden (Wagner, Stolarski et al. 2009) und damit bei konstanter Feldstärke deutlich höhere Abscheidegrade erreicht werden können, bzw. bei gleichem Abscheidegrad die Feldstärke reduziert würde.

9.3. Differenzdrehzahl

Die derzeitige Konstruktion sieht die Einstellung einer Differenzdrehzahl zwischen Becher und magnetisierbarer Matrix vor. Gewählt wurde diese Konstruktionsart, um ein Maximum an Flexibilität bei der Durchführung der Untersuchungen zu gewährleisten.

Die Versuchsergebnisse haben bislang jedoch gezeigt, dass eine geringe Differenzdrehzahl keine positiven Auswirkungen auf die Abscheidung hat. Bei höheren Differenzdrehzahlen konnte ein leichter Rückgang des Trenngrades beobachtet werden. Zur Verringerung der Komplexität einer Folgekonstruktion kann daher auf die Möglichkeit verschiedener Drehzahlen von Becher und Matrix verzichtet werden.

9.4. Feldstärke

Im Rahmen dieser Arbeit sind Magnetfeldstärken bis 0,5T zum Einsatz gekommen. Bei Betrachtung der Magnetisierungskurven der verwendeten Produkte und des Drahtmaterials ist festzustellen, dass ab ca. 0,3T die hier verwendeten Produkte bereits nahezu magnetisch gesättigt sind, eine weitere Erhöhung des Feldes lässt demnach keine deutliche Steigerung des Trenngrades erwarten. (Svoboda 1987) berichtet sogar einen kontraproduktiven Effekt durch Verringerung des Feldgradienten bei überschreiten der Sättigungsmagnetisierung des Matrixmaterials. Vorteile können sich bei Verwendung anderer Matrixmaterialien ergeben, die eine höhere Sättigungsmagnetisierung bei höheren Feldstärken aufweisen.

9.5. Bechergeometrie

Abbildung 9-3 links zeigt die aktuell realisierte Bechergeometrie für batchweisen Betrieb. Diese sieht vor, dass nach dem Versuch die abgeschiedenen Partikel

bequem entnommen werden können. Die radiale Unterteilung stellt aber eine Strömungsstörung dar, die in künftigen Bechersystemen mit kontinuierlichem Austrag vermieden werden sollte. Ein Konstruktionsvorschlag ist in Abbildung 9-3 rechts dargestellt.

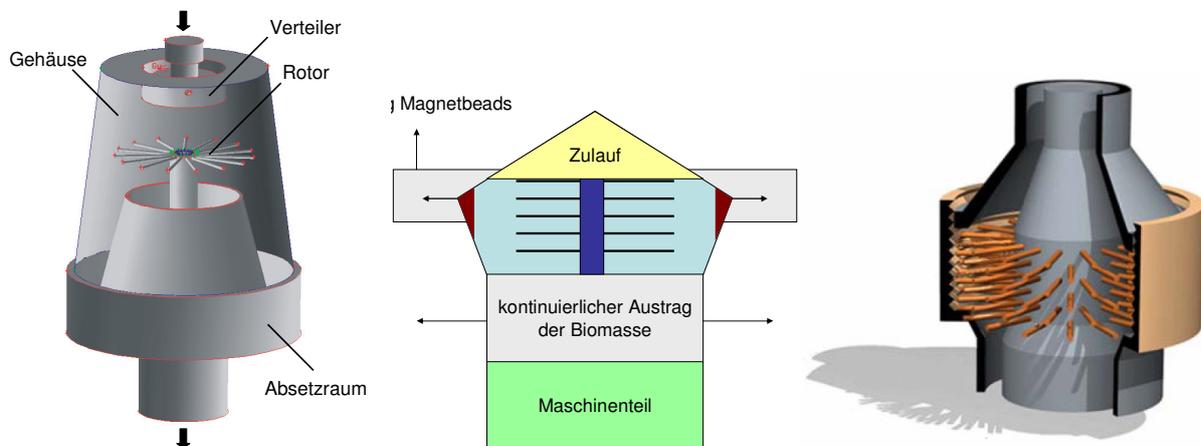


Abbildung 9-3: links: aktuelle Bechergeometrie mit einstufiger Matrix, mitte: schematische Darstellung der neuen Konstruktion, rechts: mögliche Umsetzung der schematischen Darstellung (Chen, Smith et al. 2008).

Der Becher besteht nunmehr aus einer Kammer, die ähnlich einem Separator doppelkegelförmig spitz zuläuft. Der größte Radius des Doppelkegels sollte im Bereich des stärksten Feldes liegen und mittig bezüglich der Matrix sein. An dieser Stelle sammeln sich die Partikel im Batchbetrieb und können von dort aus auch durch einen geeigneten Austrag abtransportiert werden.

Bei der Neukonstruktion des Bechersystems sollten auch Hygienic Design Richtlinien Beachtung finden.

9.6. Austrag der magnetischen Trägerpartikel

Bereits im vorhergehenden Absatz ist die Ähnlichkeit des neuen Bechers mit einem Separator aufgezeigt worden. Entsprechend bieten gängige Separatoren (Stahl 2004) auch Konstruktionshinweise für einen Austrag der Magnetpartikel an.

Im Wesentlichen sind zwei Austragsorgane besonders interessant: der quasikontinuierliche Spaltaustrag oder der kontinuierliche Düsenaustrag. Beide Austragsformen sind bei Separatoren weit verbreitet. Die Umsetzung in kleinen Labormaschinen kann aber aufgrund von Bauraumeinschränkung sehr schwierig sein.

Auch muss beachtet werden, dass die Partikel mit ausreichend hoher Geschwindigkeit aus dem Magnetfeld heraustransportiert werden müssen. Die technische Realisierung kann mit Spülwasser erfolgen. Da im Prozess die Magnetpartikel in aller Regel mehrere Waschzyklen durchschreiten müssen, bietet

sich hier die Möglichkeit die Funktion des Transports und die Funktion des Waschens in einem Prozessschritt zu vereinen.

Ein kurzes Abschalten des Magnetfeldes kann unter Umständen viel konstruktiven Aufwand ersparen und trotz allem noch zu einem ausreichenden Trenngrad führen.

9.7. Integration in die Prozesskette

Die Konstruktion der Maschine kann in ihrem Aufwand und den Kosten deutlich reduziert werden, wenn von Beginn an nicht geplant wird eine vollständige Abtrennung der magnetischen Partikel zu erzielen. So kann im weiteren Verlauf des Prozesses ein Polzeifilter in Form eines diskontinuierlich arbeitenden HGMS Filters, wie dem Steinert HGF, die Abtrennung der im Zentrat verbleibenden Partikel übernehmen. Die Magnetfeldüberlagerte Zentrifuge trennt demnach z.B. 90% der Magnetbeads ab, während der HGF für die anderen 10% zuständig ist. Damit können insbesondere Kosten beim Magneten der Zentrifuge eingespart werden. Die Standzeit des HGF erhöht sich gleichzeitig um einen Faktor 10. Der Spülzyklus kann unter Umständen durch ein kurzzeitiges Überlasten des Zentrifugenmagneten ausgeglichen werden.

9.8. Abtrennung sub-mikroner Partikel

Unterhalb von $0,5\mu\text{m}$ Partikelgröße (Silvestre 2009) ist eine Abtrennung von Partikeln durch Magnetseparationsverfahren nur noch mit sehr großem Aufwand möglich. Insbesondere die Verwendung von sehr dünnen Drähten mit einer entsprechend hohen Drahtanzahldichte bedeutet im Extremfall die Aufgabe eines der wesentlichen Vorteile der HGMS Verfahren. Bei zu hoher Drahtanzahldichte könnte die Drahtmatrix als Filtermedium für Zellbruchstücke wirken und die direkte Verarbeitung von Fermentationsbrühe verhindern. Bei zu hohen Drahtdichten würden die Matrizen aber auch für eben diese nicht-magnetischen Bestandteile als Filtermedien wirken. Die Trägerpartikelentwicklung geht nichtsdestotrotz aufgrund des wirtschaftlich attraktiveren Verhältnisses aus Oberfläche und Partikelmasse immer weiter in Richtung kleinerer Partikel. Jedoch ist man sich der einhergehenden Schwierigkeiten bei der Abtrennung der Partikel bewusst und entwickelt doppelt-funktionale Oberflächen, die nicht nur in der Lage sind das Zielprodukt zu binden, sondern auch eine schaltbare Koagulation mit ihren benachbarten Trägerpartikeln einzugehen. Man bedient sich dabei unter anderem temperatursensitiven Polymeren [(Frimpong, Fraser et al. 2007; Lattuada und Hatton 2007; Isojima, Lattuada et al. 2008)], um reversibel größere magnetische Koagulate zu produzieren.

Eine weitere Möglichkeit stellt die magnetische Heterokoagulation dar (Bolto, Cross et al. 1975; Lu, Pugh et al. 2005). Hierbei werden größere nicht-funktionalisierte

magnetische Partikel mit zugegeben. Aufgrund der größeren Reichweite der magnetischen Wechselwirkung der großen Partikel wirken diese als Nukleus für die Koagulation und sammeln die deutlich kleineren funktionalisierten Partikel ein. (Pieters, Williams et al. 1992) empfiehlt eine Koagulatgröße von 5µm für eine gute Abscheidung. Bei einer nachfolgenden Entmagnetisierung werden die Partikel nun wieder redispergiert. Reicht die Entmagnetisierung nicht aus, die stärker attraktiven Wechselwirkungen der kleineren Partikelfraktion zu überwinden, können unter Verwendung der oben genannten temperatursensitiven Polymere sich bei Temperaturänderung expandierende Polymertentakel für eine sterische Trennung der Partikeloberflächen sorgen und so die Redispergierung realisieren.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Sowohl die Zentrifugation als auch die Magnetseparation sind etablierte Technologien und waren bereits Gegenstand intensiver Forschung. Hauptaufgabe dieser Arbeit war die Untersuchung der Kombination beider Verfahren zur Magnetfeldüberlagerten Zentrifugation als potentielles zukünftiges Separationsverfahren für magnetische Trägerpartikel bei der Selektiven Magnetseparation. Im Zentrum standen dabei die Charakterisierung des Pilot-Trennapparates und die Untersuchung der magnetisch unterstützten mechanischen Separation. Die Kombination beider Verfahren, so konnte in der Arbeit gezeigt werden, hat großes Potential zu einem kontinuierlichen Trennverfahren in der Bioseparation weiterentwickelt zu werden.

Die Trenneigenschaften der Zentrifuge wurden mit superparamagnetischen Trägerpartikeln untersucht. Diese bestehen aus einer Polymermatrix in die magnetische Nanopartikel eingebracht sind, die es ermöglichen, die Partikel durch ein geeignetes Magnetfeld in ihrer Bewegung zu beeinflussen. Zusätzlich verfügen diese Magnetbeads über geeignete funktionale Gruppen um über spezielle Liganden Moleküle spezifisch an der Oberfläche zu binden. Feldstärke, Drehzahl und Durchsatz konnten als Parameter mit dem stärksten Einfluss auf die Abscheidung identifiziert werden.

Für die reine Zentrifugation ohne zugeschaltetes Magnetfeld ergibt sich erwartungsgemäß aufgrund der Erhöhung der Zentrifugalkraft eine bessere Abscheidung mit steigender Drehzahl. CFD-Simulation und Farbversuche haben bestätigt, dass es sich bei der Magnetfeldüberlagerten Zentrifuge um eine Überlaufzentrifuge handelt. Dies bedingt die Ausbildung einer Schichtenströmung, bei der der Hauptflüssigkeitsstrom in einer dünnen strömenden Schicht entlang der Phasengrenze zwischen zentraler Lufttrombe und rotierender Flüssigkeit strömt. Die Ausbildung der strömenden Unterschicht wird wesentlich durch die Drehzahl beeinflusst und hat Auswirkungen auf das Abscheideverhalten. Bei niedriger Drehzahl bildet sich eine dickere langsam strömende Unterschicht aus, während bei höherer Drehzahl eine dünne schnelle Strömung vorzufinden ist.

Bei Zuschalten eines externen Magnetfeldes werden durch die sternförmige magnetische Matrix Gradienten von mehr als 1000T/m erzeugt, die zu stark attraktiven magnetischen Kräften führen. Als Resultat scheiden sich die magnetischen Partikel an den Drähten der Matrix ab. Die gleichzeitig wirkenden Zentrifugalkräfte bewirken den Transport der Partikel entlang des Drahtes. Der Gesamtabscheidegrad setzt sich bei geringer Feldstärke aus magnetischer und zentrifugaler Abscheidung zusammen, während im betrachteten Drehzahlbereich bei hoher Feldstärke reine Magnetseparation vorliegt.

Der Abscheidegrad erhöht sich je nach Drehzahl von 30-50% ohne Magnetfeld auf bis zu 97% bei 0,3-0,5T. Bei langsamer Strömung stellt sich eine minimal höhere Abscheideeffizienz ein als bei schnellerer Strömung. Ursache dafür ist die Abhängigkeit des Einfangradius, der die Trennkornbahn definiert und mit steigender Anströmgeschwindigkeit des Drahtes kleiner wird.

Bei Erhöhung des Durchsatzes und damit der axialen Strömungsgeschwindigkeit sinkt der Einfangradius ebenfalls. Der Rückgang der Abscheideeffizienz korreliert mit dem Sinken des Einfangradius. Der Ausgleich des Verlustes des Einfangradius muss durch die Erhöhung der Drahtdichte und die Erhöhung der Anzahl der Drahtebenen bei gleichzeitig günstiger geometrischer Anordnung erfolgen. Dies erhöht die durch den Einfangradius aufgespannte Separationsfläche.

In den Untersuchungen wurde ebenfalls beobachtet, dass es zu leichter Erhöhung der Abscheidung bei Erhöhen der Konzentration kommt. Leichte Agglomeration aufgrund interpartikulärer Wechselwirkungen und der resultierende Anstieg der volumenabhängigen Magnetkraft ist die Ursache. Großer Einfluss magnetischer Wechselwirkungen konnte aber im für die Selektive Magnetseparation interessanten Konzentrationsbereich durch Betrachtung der Wechselwirkungsreichweite ausgeschlossen werden.

Zusätzlich, so haben Versuche mit Hefesuspension als Modelbioprodukt gezeigt, erhöht der Betrieb bei geringerer Drehzahl die Selektivität der Abscheidung. Die Hefesuspension lag stark geflockt vor, sodass die Selektivität aufgrund von Zentrifugalabscheidung der Hefezellen hinter den Erwartungen zurück blieb.

Bei der Integration der Magnetfeldüberlagerten Zentrifuge in einen Bioprozess zur selektiven magnetischen Separation von Subtilisin aus *B.Licheniformis* Fermentationsbrühe konnten ca. 70% der Protease an funktionalisierte PGA-Magnetpartikel spezifisch gebunden werden. Bei der anschließenden magnetischen Separation lag der Abscheidegrad bei ca. 82%. Das verwendete Magnetpartikelsystem war dabei nicht optimiert und sollte hier nur die Durchführbarkeit der selektiven magnetischen Separation zeigen.

Für die Applikation in einem industriellen Produktionsprozess müssen grundsätzliche Maschinenfunktionen überarbeitet werden. Momentan erlaubt die Kapazität der partikelseitig noch diskontinuierlichen Maschine je nach erforderlicher Konzentration der magnetischen Trägerpartikeln die Verarbeitung von bis zu 50l Fermentationsbrühe. Zur weiteren Steigerung ist der kontinuierliche oder quasikontinuierliche Austrag der abgeschiedenen Partikel bei gleichzeitig erhöhtem Durchsatz eine unabdingbare Entwicklung. In der Arbeit wurden Anregungen zur technischen Realisierung gegeben, die bereits in kontinuierlichen industriellen Tellerseparatoren zu finden sind. Die größte Herausforderung wird dabei die Überwindung des anliegenden Magnetfeldes sein.

Es konnte gezeigt werden, dass die Strömungsverhältnisse in der Zentrifuge einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Abscheideleistung haben kann. Eine genaue Betrachtung der Strömung zukünftiger Geometrien der Zentrifuge sollte daher fest in den Konstruktionsprozess integriert werden.

Die Gestaltung der Matrix als zentrales Trennorgan kann ebenfalls deutlich zur Verbesserung des Betriebes der Zentrifuge beitragen. So konnte gezeigt werden, dass Anzahl der Drahtebenen, die Drahtdicke und die Drahtdicke die Abtrennung bestimmen. Insbesondere Fertigungstechnisch sind wasser- und lasergeschnittene Methoden vorgestellt und außerhalb des Rahmens dieser Arbeit bereits erfolgreich erprobt worden. Diese Verfahren eignen sich insbesondere zur kostengünstigen Massenfertigung.

Seitens der prozesstechnischen Grundlagen macht die hier vorgestellte Magnetfeldüberlagerte Zentrifuge einen wesentlichen Schritt nach vorn. Die aus dieser Arbeit hervorgegangen genehmigten Folgeprojekte, erlauben die Weiterentwicklung in einen industriell einsetzbaren Prototypen in der Selektiven Magnetseparation.

In Zukunft müssen insbesondere kostengünstige Partikelsysteme mit hoher Sättigungsmagnetisierung und hohen Adsorptionskapazitäten bereitstehen, um die Technologie nicht nur in der Bioanalytik einsetzen zu können. Die wissenschaftlichen und technischen Voraussetzungen sind bereits in vielerlei Hinsicht vorhanden und werden momentan in zahlreichen industriell und öffentlich geförderten Projekten noch weiter ausgebaut.

Summary and Outlook

Both the centrifugation and the magnetic separation are established technologies and were already subject to intense research. The main task of this study was to investigate the combination of both methods for Magnetic Field Enhanced Centrifugation as a potential future separation technology for magnetic carrier particles in the selective magnetic separation process. The main focus was the characterization of a pilot separator and the study of magnetic carrier particle separation. The combination of both methods, so it could be shown in the work, has great potential to become a continuous separation process in Bioseparation.

The separation functionality of the centrifuge were investigated using superparamagnetic carrier particles. These consist of a polymer matrix with incorporated magnetic nanoparticles, making it possible to influence the particles through a magnetic field in their movement. In addition, these magnetic beads have appropriate functional groups specifically bind target molecules to their surface. Strength, speed and throughput could be identified as most influential parameters.

For sole centrifugation without the application of a magnetic field, as expected, an increase in centrifugal force by increasing rotational velocity results in a better separation. CFD simulation and dye experiments have confirmed that the Magnetic Field Enhanced Centrifuge shows similarities to a typical overflow centrifuge. As a consequence the main liquid stream is flowing in a thin layer along the interface between a central air core and the rotating liquid. The formation of this streaming layer is significantly influenced by the rotational velocity and affects the separation behaviour. At low speed a thicker slowly flowing layer is formed, while at higher speeds a fast flowing thin layer was observed.

When applying an external magnetic field the rod-shaped magnetic matrix generates gradients of more than 1000 T/m, leading to strong attractive magnetic forces. Consequently the magnetic particles attach to the wires of the matrix. The centrifugal forces acting simultaneously cause the transport of particles along the wire. At low magnetic flux density the total separation efficiency results from magnetic and centrifugal separation, while in the considered speed range and at high field strength mainly magnetic separation exists.

The separation efficiency is increasing as a function of rotational velocity from 30-50% without magnetic field to up to 97% at 0.3 to 0.5 T. At low flow velocity the separation efficiency is slightly higher than at faster flow. This is due to the dependence of the capture radius of the magnetic wires. When increasing the throughput and hence the axial flow velocity the capture radius decreases. The decline in separation efficiency correlates with the decline of the capture radius. The compensation of the loss in capture radius is possible by increasing the wire density

and the number of matrix layers in a favourable geometric arrangement. This increases the cross-sectional area spanned by the capture radius.

In the investigations it was also observed that the separation efficiency increases slightly with increasing concentration. Slight agglomeration due to interparticle interactions and the resulting increase in the volume-magnetic force is the cause. Large influence of magnetic interactions could be excluded for the magnetic separation using the Magnetic Field Enhanced Centrifuge in the investigated concentration range.

In addition, so have shown experiments with yeast suspension as academic product, operation at low rotational velocity increases the selectivity of the deposition. Overall due to a large degree of flocculation of the yeast cells the selectivity of magnetic vs. centrifugal separation was well below expectations, which has impact on the applicability to broths containing larger cell agglomerates.

Integration of the centrifuge in a bioprocess for selective magnetic separation of subtilisin from *B.licheniformis* fermentation broth lead to approximately 70% protease binding onto PGA-functionalized magnetic particles. In the subsequent magnetic separation the efficiency was approximately 82%. The magnetic carrier particles used were not optimized and should only show the feasibility of selective magnetic separation using the novel field enhanced centrifuge.

For the application in an industrial production process basic machine functions need to be revised. Currently, the capacity of the machine allows only discontinuous operation. Depending on the required concentration of magnetic carrier particles the processing of up to 50 l fermentation broth is possible. To further increase the capacity and throughput the continuous or quasi-continuous discharge of separated particles at increased flow is an essential development. The biggest challenge will be to overcome the applied magnetic field.

It was shown that the flow conditions have a considerable influence on the separation in the centrifuge. A close look at the future flow geometries of the centrifuge should be firmly integrated into the design process.

The design of the matrix as the central organ for separation can also significantly contribute to improving the operation of the centrifuge. It could be shown that the number of matrix layers, the wire density and the thickness have large impact on the function of the machine. In particular, manufacturing technologies like water-and laser-cut methods have been introduced and successfully tested, but are outside of the scope of this work. These methods are particularly suitable for low-cost mass production.

On the part of process technology the presented centrifuge makes a significant step forward. Based on the results obtained from this study approved funding allows the development of a prototype for industrial use in selective magnetic separation processes. In the future, particularly low-cost particle systems with high saturation

magnetization and high adsorption capacity are required to leverage the technology not only in bio analytics and lab scale. The scientific and technical requirements are available in many ways and are currently being further developed in numerous industrial and publicly funded projects.

11. Literatur

- Albrecht, H. E., M. Borys, N. Damaschke und C. Tropea (2003).
"Laser Doppler and Phase Doppler Measurement Techniques." Springer, Berlin Heidelberg.
- Ansys-Fluent (2007).
"FLUENT Manual."
- Ansys-GAMBIT (2007).
"GAMBIT Manual."
- Antranikian, G. (2008).
"Einsatz von Extremophilen Mikroorganismen in biobasierten Technologien, Hülsenberger Gespräche ".
- BACAS (2004).
"Royal Belgian Academy Council of Applied Sciences, Industrial Biotechnology and Sustainable Chemistry ".
- Barnakov, Y. A., M. H. Yu und Z. Rosenzweig (2005).
"Manipulation of the Magnetic Properties of Magnetite-Silica Nanocomposite Materials by Controlled Stober Synthesis." Langmuir 21: 7524–7527.
- Bass, E. (1962).
"Strömungs- und Absetzvorgänge in Rohrzentrifugen " Dechema-Monographien 42, 249-264.
- Bergmann, L., C. Schäfer und W. Raith (1999).
"Elektromagnetismus, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 2, 8. Aufl., de Gruyter, Berlin."
- Bolto, B. A., K. W. V. Cross, R. J. Eldridge, E. A. Swinton und D. E. Weiss (1975).
"Magnetic Filter Aids." Chemical Engineering Progress 71 Nr.12, 47-50.
- Bowen, R. W. und F. Jenner (1995).
"Dynamic Ultrafiltrationmodel for Charged Colloidal Dispersions " Chemical Engineering Science 50.
- Brauer, H. (1995).
"Handbuch des Umweltschutzes II und der Umweltschutztechnik. Produktions- und produktintegrierter Umweltschutz: BD 2." Springer, Berlin.
- Braun, M., O. Teichert und A. Zweck (2006).
"Übersichtsstudie Biokatalyse in der Industriellen Produktion, Zukünftige Technologien Consulting (ZTC) der VDI Technologiezentrum GmbH."
- Cassaday, M. M. (2000).
"US Patent 6150182 - Method for separation of components in a biochemical reaction utilizing a combination of magnetic and centrifugal processes."

- Castro, L. L., M. F. d. Silva, A. F. Bakuzis und R. Miotto (2005).
"Aggregate formation on polydisperse ferrofluids: A Monte Carlo analysis." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 293, 553–558.
- Chantrell, R. W., A. Bradbury, J. Popplewell und S. W. Charles (1982).
"Agglomerate Formation in a magnetic fluid." Journal of Applied Physics 53(3): 2742-2744.
- Chen, F., K. Smith, T. A. Hatton, K. Keller, M. Stolarski und H. Nirschl (2008).
"Magnetically Enhanced Centrifugation for Biopharmaceutical Processing: Dynamics and Onset of Magnetic Particle Flows along Magnetizable wire in Centrifugal Field, Part 1. Experiment and Theoretical Analysis." Journal of the American Chemical Society (in preparation).
- Chin, C., S. Yiaccoumi und C. Tsouris (2001).
"Probing DLVO-Forces Using Interparticle Magnetic Forces." Langmuir 17.
- Comsol-Multiphysics (2008).
"Manual 3.3."
- Cornell, R. M. und U. Schwertmann (2003).
The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences and uses.
Weinheim, Wiley-VCH,.
- Derjaguin, B. V. und L. D. Landau (1941).
Acta Physicochimica, URSS 14.
- Eichholz, C., M. Stolarski, V. Goertz und H. Nirschl (2008).
"Magnetic field enhanced cake filtration of superparamagnetic PVAc-particles"
" Chemical Engineering Science 63, Issue 12, 3193-3200
- Elimelech, M., R. Williams, J. Gregory und X. Jia (1998).
"Particle deposition and aggregation: measurement, modelling, and simulation."
- Fankam, M. (2004).
"Inbetriebnahme einer Apparatur zur Untersuchung der kontinuierlichen Sortierung und Klassierung im Magnetfeld." Diplomarbeit - Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe.
- Frantz, S. G. (1937).
"US Patent 2074085 - Magnetic Separator."
- Franz, M. und M. Franzreb (1998).
"Determination of the Capture Radii of Magnetite Bearing Hydroxide Floccs in Magnetic Filtration." IEEE Transaction on Magnetics 34, NO. 6.
- Franzreb, M. (2001).
"Magnettechnologie in der Verfahrenstechnik wässriger Medien, Institut für Technische Chemie."

- Franzreb, M. und C. Reichert (2005).
"US Patent 20060016732 - High gradient magnetic separator."
- Franzreb, M., M. Siemann-Herzberg, T. J. Hobley und O. R. Thomas (2006).
"Protein purification using magnetic adsorbent particles." Applied Microbiology and Biotechnology 70(5): 505-16.
- Frimpong, R. A., S. Fraser und J. Z. Hilt (2007).
"Synthesis and temperature response analysis of magnetic-hydrogel nanocomposites." Journal of Biomedical Material Research A 80(1): 1-6.
- Fuchs, B. (2005).
"Die Magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration." Dissertation Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe (TH).
- Fuchs, B., C. K. Hoffmann und K. Keller (2006).
"WO Patent 2006089187 - APPARATUS FOR MAGNETIC FIELD GRADIENT ENHANCED CENTRIFUGATION."
- Fuchs, B., M. Stolarski, W. Stahl und H. Nirschl (2006).
"Magnetic field enhanced cake-filtration." Filtration Journal 6 (4), 333–339.
- Gerber, R. und R. R. Birss (1983).
"High Gradient Magnetic Separation, Research Studies Press, Chichester."
- Gilreath, L. E. (1970).
"US Patent 3534902 - Combined Centrifugal and Magnetic Separator Mechanism."
- Glinka, U. (1983).
"Die Strömung in Überlaufzentrifugen – Neue Ergebnisse mit einem elektrolytischen Markierungsverfahren" vt „verfahrenstechnik“ Nr. 5, 315-319.
- Goertz, V. (2006).
"Herstellung von magnetischen Nanokompositen und deren Anwendung in der Magnetfeldüberlagerten Kuchenfiltration zur selektiven Bioseparation, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik."
- Gösele, W. (1968).
"Schichtströmungen in Rohrzentrifugen." Chemie-Ingenieur-Technik 13.
- Gösele, W. (1974).
"Strömungen in Überlauf-Zentrifugen und ihr Einfluß auf die Sedimentation." Chemie-Ingenieur-Technik 2.
- Gosh, R. (2006).
"Principles of Bioseparations Engineering, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. ."
- Häfeli, U., W. Schütt und J. Teller (1997).

- "Scientific and clinical applications of magnetic carriers." Springer.
- Hamaker, H. C. (1937).
Physica 4.
- HamburgerBildungsserver. (2008)
"Hamburger Bildungsserver." Bio- und Gentechnologie bei Lebensmitteln, von <http://www.hamburger-bildungsserver.de/welcome.phtml?unten=/biotech/lebensm/bioleb-411.html>.
- Hausmann, R. (2006).
"Skript zur Vorlesung ‚Bioproduktaufarbeitung I‘, Universität Karlsruhe (TH) ".
- Heeboll-Nielsen, A., W. S. Choe, A. B. J. Middelberg und O. R. T. Thomas (2003).
"Efficient inclusion body processing using chemical extraction and high gradient magnetic fishing." Biotechnology Progress 19(3), 887-898.
- Hoffmann, C. (2003).
"Einsatz magnetischer Separationsverfahren zur biotechnologischen Produktaufarbeitung, Dissertation, Institut für technische Chemie, Forschungszentrum Karlsruhe."
- Hogg, R., T. W. Healy und D. W. Fuerstenau (1965).
Transaction of the Faraday Society 18.
- Holleman und Wiberg (1995).
"Lehrbuch der Anorganischen Chemie." Gruyter.
- Hubbuck, J. J., D. B. Matthiesen, T. J. Hobley und O. R. Thomas (2001).
"High gradient magnetic separation versus expanded bed adsorption: a first principle comparison." Bioseparation 10(1-3): 99-112.
- Isojima, T., M. Lattuada, J. B. Vander Sande und T. A. Hatton (2008).
"Reversible clustering of pH- and temperature-responsive Janus magnetic nanoparticles." ACS Nano 2(9): 1799-806.
- Israelachvili, J. N. (2006).
"Intermolecular and Surface Forces." Academic Press.
- Jain, M. (2005).
"Using CFD to Understand How Flow Patterns Affect Retention of Cell-Sized Particles in a Tubular Bowl Centrifuge." Industrial & Engineering Chemistry Research 44, 7876–7884.
- Käppler, T. (2008).
"Prozessintensivierung durch feldunterstützte Bioseparation - Elektrofiltration und *in-situ* Magnetseparation." Dissertation - Universität Karlsruhe.
- Käppler, T., M. Cerff, K. Ottow, T. Hobley und C. Posten (2009).
"In situ magnetic separation for extracellular protein production." Biotechnology and Bioengineering 102(2):535-45.

- Kellerwessel, H. (1991).
"Aufbereitung disperser Feststoffe." VDI Verlag
- Kim, A. S. und E. M. V. Hoek (2002).
"Cake Structure in Dead-End Membrane Filtration: Monte Carlo Simulations." Environmental Engineering Science 19(6).
- Lattuada, M. und T. A. Hatton (2007).
"Functionalization of monodisperse magnetic nanoparticles." Langmuir 23(4): 2158-68.
- Lattuada, M. und T. A. Hatton (2007).
"Preparation and controlled self-assembly of Janus magnetic nanoparticles." Journal of the American Chemical Society 129(42): 12878-89.
- Leung, W. W.-F. (2007).
"Centrifugal Separations in Biotechnology " Elsevier Science & Technology Books.
- Lifshitz, E. M. (1956).
"The Theory of Molecular Attraction Forces between Solid Bodies." Soviet Physics JETP 2.
- Liu, H. Z. und O. R. T. Thomas (2008).
"Chromatography Matrices with Thermoresponsive Pore Linings. 7th European Symposium on Biochemical Engineering Science (ESBES-7); Faro, Portugal."
- Lu, S., R. J. Pugh und K. S. E. Forssberg (2005).
"Interfacial separation of particles." Elsevier Science.
- Maryuta, A. N., I. K. Mladetski und P. A. Novitski (1974).
"Determination of flocculation threshold of the Magnetic Material of the solid fraction of a pulp." Physical and Chemical Principles of Beneficiation - Dnepropetrovsk Mining Institute. Translated from Fiziko-Tekhnicheskie Problemy Razrabotki Poleznykh Iskopaemykh No. 3, pp. 93-98, I May-June.
- Metropolis, N., A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller (1953).
"Equation of State Calculations by Fast Computing Machines." The Journal of Chemical Physics 21(6): 1087-1092.
- Meyer, A., D. B. Hansen, C. S. Gomes, T. J. Hobley, O. R. Thomas und M. Franzreb (2005).
"Demonstration of a strategy for product purification by high-gradient magnetic fishing: recovery of superoxide dismutase from unconditioned whey." Biotechnology Progress 21(1): 244-54.
- Meyer, U. (1978).
"Zur Strömungsbildung und Trennwirkung in Überlaufzentrifugen." vt „verfahrenstechnik“ 6, 374-379.

- Müller, R. H. (1996).
"Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis " Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft
- Münkel, R. (2007).
"Strömungsmechanische Simulation und Messungen der Abscheideeffizienz einer neuartigen magnetfeldüberlagerten Zentrifuge zur selektiven Bioseparation." Diplomarbeit - Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe.
- Nicholl, D. S. T. (2008).
"Introduction to Genetic Engineering, Desmond S. T. Nicholl, Cambridge University Press (Taschenbuch 1. August 2008)."
- Noerpel, S. (2009).
"Numerische Modellierung des Sedimentaufbaus in Computational Fluid Dynamics (CFD)." Diplomarbeit - Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe.
- Oertel jr, H. (1999).
"Strömungsmechanik, Vieweg."
- Oertel jr., H. (2001).
"Prandtl-Führer durch die Strömungslehre, 10. Aufl., Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden."
- Paschedag, A. R. (2004).
"CFD in der Verfahrenstechnik." Wiley-VCH.
- Peck jr., O. B. (1923a).
"US Patent 1527069 - Process or method of and apparatus for magnetic centrifugal separation".
- Peck jr., O. B. (1923b).
"US Patent 1527070 - Magnetic centrifugal separator."
- Pieters, B. R., R. A. Williams und C. Webb (1992).
"Magnetic carrier technology." R.A. Williams, Editor, Colloid and Surface Engineering, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK
- Posten, C. (2008).
"Vorlesungsskript zur Vorlesung Integrierte Bioprozesse, Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik, Bereich III Bioverfahrenstechnik, Universität Karlsruhe (TH)."
- Princeton-Measurements-Corporation. (2009)
"Magnetic Measurement Systems for Research and Industry." von <http://www.princetonmeasurements.com/>.
- Reuter, H. (1967).

- "Sedimentation in der Überlaufzentrifuge " Chemie-Ingenieur-Technik 9/10, 548-553.
- Reuter, H. (1967).
"Strömung in Überlaufzentrifugen." Chemie-Ingenieur-Technik Nr.5/6, 311-318.
- Safarik, I. und M. Safarikova (2004).
"Magnetic techniques for the isolation and purification of proteins and peptides." Biomagnetic Research and Technology 2(1): 7.
- Safarik, I. und M. Safarikova (1999).
"Use of magnetic techniques for the isolation of cells." Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications 722(1-2): 33-53.
- Safarik, I., M. Safarikova und S. J. Forsythe (1995).
"The application of magnetic separations in applied microbiology." Journal of Applied Bacteriology 78(6): 575-85.
- Sahu, S. N., R. K. Choudhury und P. Jena (2006).
"Nano-scale Materials: From Science to Technology." Nova Science Publishers Inc.
- Schultz, N., C. Syldatk, M. Franzreb und T. J. Hobley (2007).
"Integrated processing and multiple re-use of immobilised lipase by magnetic separation technology." Journal of Biotechnology 132(2): 202-8.
- SchulzentrumUtbremen/SekII (2007).
"Informationen zum Ausbildungsgang - Physikalisch-Technischer/e Assistent/in."
- Silvestre, M. E. (2009).
"Synthese und Anwendung funktioneller magnetischer Mikro- und Nanopartikel zur Aufreinigung von Proteinen." Dissertation Institut für Funktionelle Grenzflächen Forschungszentrum Karlsruhe.
- Singh, R. K. und D. Tatla (1995).
"Bioseparation Processes in Foods " Marcel Dekker
- Skvarla, J. und F. Zelenák (2003).
"Magnetic-hydrophobic coagulation of paramagnetic minerals: a correlation of theory with experiments." International Journal of Mineral Processing 68(1-4): 17-36.
- Stahl, S., L.-E. Spelter und H. Nirschl (2008).
"Investigations on the Separation Efficiency of Tubular Bowl Centrifuges." Chemical Engineering & Technology 31, No. 11 1577–1583.
- Stahl, W. (2004).
"Fest-Flüssig-Trennung, Vorlesungsskript, Universität Karlsruhe (TH)."

- Stahl, W. H. (2004).
"Industrie-Zentrifugen - Band II Maschinen- und Verfahrenstechnik." DrM Press.
- Stekly, Z. J. J. und J. V. Minervini (1976).
"Shape Effect of the Matrix on the Capture Cross Section of Particles in High Gradient Magnetic Separation." IEEE Transaction on Magnetics 12 (474).
- Stephan, K. (1959).
"Warmeübergang und Druckabfall bei nicht ausgebildeter Laminarströmung in Röhren und in ebenen Spalten." Chemie-Ingenieur -Technik 31. Jahrg. 12.
- Stieß, M. (1994).
"Mechanische Verfahrenstechnik Buch, Springer-Verlag."
- Stolarski, M. (2004).
"Das Magnetfeld in der klassischen Fest-Flüssig-Trennung, Diplomarbeit, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe (TH),."
- Stolarski, M., C. Eichholz, B. Fuchs und H. Nirschl (2007).
"Sedimentation acceleration of remanent iron oxide by magnetic flocculation." China Particuology 5, 1-2, 145-150.
- Suslick, K. S., M. Fang und T. Hyeon (1996).
"Sonochemical Synthesis of Iron Colloids." Journal of the American Chemical Society: 11960-11961.
- Svoboda, J. (1982).
"Magnetic Flocculation and Treatment of Weakly Magnetic Minerals,." IEEE Transactions on Magnetics Mag-18.
- Svoboda, J. (1987).
Magnetic methods for the treatment of minerals. Amsterdam ; Oxford, Elsevier.
- Tartaj, P., M. d. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreño und C. J. Serna (2003).
"The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine." Journal of Physics D: Applied Physics 36 R182–R197.
- TerraAnalysis-Quickfield (2008).
"Manual 5."
- Thakor, N. V. (1996).
"US Patent 5565105 - Magnetocentrifugation."
- Thomas, O. R. T. (2006).
"Proceedings Karlsruhe Symposium on Magnetic Separation and Nanomagnetism 2006, University of Karlsruhe, Research Center Karlsruhe (FZK)."

- Tsouris, C. und T. C. Scott (1995).
"Flocculation of Paramagnetic Particles in a Magnetic Field." Journal of Colloid and Interface Science 171(2): 319-330.
- Tsouris, C. und S. Yiacoymi (1997).
"Particle Flocculation and Filtration by High Gradient Magnetic Fields." Separation Science and Technology 32,.
- Uhlen, M. (1989).
"Magnetic separation of DNA." Nature 340(6236): 733-4.
- Urbina-Villalba, G., J. Toro-Mendoza, Aileen Lozsan und M. Garcia-Sucre (2004).
"Effect of the Volume Fraction on the Average Flocculation Rate." Journal of Physical Chemistry B 108, No. 17.
- Verwey, E. J. W. und J. T. G. Overbeek (1948).
"Theory of Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam".
- Voß, H. und D. Böhm (1999).
"Einsatz von magnetischen Mikropartikeln in der chemischen Technik." Chemie-Ingenieur-Technik 71.
- Wagner, K., M. Stolarski, C. Eichholz und H. Nirschl (2009).
"Untersuchung abtrennungsbestimmender Parameter bei der magnetfeldüberlagerten Zentrifugation." GVC Fachausschuss Mechanische Flüssigkeitsabtrennung.
- Wardle, E. (2006).
"Computational Fluid Dynamics (CFD) Study of the Flow in an Annular Centrifugal Contactor " Separation Science and Technology 41, 2225-2244.
- Watson, J. H. P. (1973).
"Magnetic Filtration." Journal of Applied Physics 44 (3209).
- Watson, J. H. P. (1997).
"Magnetic Separation using a switchable system of permanent magnets." Journal of Applied Physics 9, 4208-4213.
- Weber, K. (2002).
"Untersuchungen zum Einfluss eines elektrischen Feldes auf die kuchenbildende Pressfiltration, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) Universität Karlsruhe (TH)."
- Yiacoymi, S., D. A. Rountree und C. Tsouris (1996).
"Mechanism of Particle Flocculation by Magnetic Seeding." Journal of Colloid and Interface Science 184(2): 477-88.
- Zourna, K., T. Willet, H. Liu, E. Theodosiou und O. R. T. Thomas (2008).
"Magnetic adsorbents behaving smartly!; 7th European Symposium on Biochemical Engineering Science (ESBES-7); Faro, Portugal."

12. Symbolverzeichnis

lateinische Symbole

a	Abstand	m
a	Beschleunigung	ms^{-2}
A	Fläche	m^2
A	Vektorpotential	$\text{Wb m}^{-1} = \text{Vs m}^{-1}$
A	Hamaker Konstante	V C
B	magn. Flussdichte	$\text{T} = \text{N A}^{-1} \text{m}^{-1}$
c	Konzentration	g/l
c_V	Volumenkonzentration	Vol%
c_W	Widerstandsbeiwert	-
C_μ	Anisotropieparameter	-
d	Partikeldurchmesser	m
d_h	hydraulischer Durchmesser	m
D	Durchflutung	A
D_m	Demagnetisierungsfaktor	-
D_d	Drahtdurchmesser	m
D_0	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
e	Ladung eines Elektrons	$C = A \text{ s}$
e	Energie	$C = A \text{ s}$
E	elektrische Feldstärke	V m^{-1}
E	Abscheideeffizienz	
F	Kraft	N
g	Erdbeschleunigung	m s^{-2}
H	magn. Feldstärke	A m^{-1}
H_0	magn. Feldstärke des Hintergrundfeldes	A m^{-1}
I	Stromstärke	A
k	Boltzmann Konstante	J K^{-1}
k_f	Flockenbildungsfaktor	-
l	Leiterlänge	m
j	Stromdichte	Am^{-2}
J	Polarisation	T
L	Länge	m
L_{ein}	Einlauflänge	m
l	Leiterlänge	m
M	Magnetisierung	$\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$
M	Magnetisierung	A m^{-1}
m	Masse	kg

n	Anzahl der Wicklungen	-
n	Atomdichte	m^{-3}
n	Drehzahl	min^{-1}
n	Beschleunigungsparameter	-
P	Elektrische Polarisierung	V m^{-1}
r	Elektronenbahnradius	m
R_C	Einfangradius	m
Re	Reynoldszahl	-
r	Radius	m
S	Selektivität	-
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
t	Zeit	s
Tu	Turbulenzgrad	-
u	Geschwindigkeit	m s^{-1}
u_{Sink}	Sinkgeschwindigkeit	m s^{-1}
v	Geschwindigkeit	m s^{-1}
V	Volumen	m^3
V_{el}	elektrostatiches Potential	V C
V_{ges}	Gesamtpotential	V C
V_{mag}	magnetisches Potential	V C
V_S	zusätzliches Potential	V C
V_{vdW}	van der Waals - Potential	V C
w	Sinkgeschwindigkeit	m s^{-1}
x	Dicke der elektrischen Doppelschicht	m
x	Partikelgröße	m
x_a	drahtdurchmessernormierter Raumkoordinate	-
y_a	drahtdurchmessernormierter Raumkoordinate	-
Z	Anzahl der Elektronen pro Atom	-
Z	Schleuderzahl	-
Z_S	Position des Scheitelpunkts	m
z	Ladungszahl eines Ions	-
z	z-Koordinate	m
griechische Symbole		
χ	volumetrische Suszeptibilität	-
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante für Vakuum	C V^{-1}
ϵ_r	Dielektrizitätszahl	-
η	dynamische Viskosität	Pa s
φ	Potential	V C

κ	Konzentrationsparameter	-
κ_D	Debye-Hückel-Länge	m
μ	Mobilität	m
$\hat{\mu}$	Richtungsvektor des mag. Dipols	m
μ_0	magn. Permeabilität von Vakuum	$T m^{-1} = V s A^{-1} m^{-1}$
μ_{eff}	effektives atomares magn. Moment	$J T^{-1} = A m^2$
μ_r	Permeabilitätszahl	-
μ_t	Wirbelviskosität	-
ν	kinematische Viskosität	$m^2 s^{-1}$
ω	Winkelgeschwindigkeit	s^{-1}
ρ	Dichte	$kg m^{-3}$
ρ	Ladungsdichte	$C \cdot m^{-3}$
ζ	Zetapotential	V

Indizes

0	Vakuum
0	axial
0	anfänglich
a	aussen
ax	axial
A	Auftrieb
d	Draht
el	elektrisch
exp	experimentell
G	Gewicht
ges	gesamt
h	hydraulisch
i	Zähler
i	intrinsisch
j	Zähler
k	kritisch
l	flüssig
m	magnetisch
m	mittlere
mag	magnetisch
Materie	Materie
n	Anzahl

P	Partikel
r	remanent
s	fest
S	Sättigung
sep	Separation
St	Stokes
tang	tangential
ü	Überlauf
US	Ultraschall
Umfang	Umfang
W	Widerstand

Konstanten

e	Ladung eines Elektrons	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
k	Boltzmann Konstante	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante Vakuum	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
μ_0	Permeabilitätszahl für Vakuum	$1,257 \cdot 10^{-6} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$

13. Anhang

A Magnetspule Rotorapparatur

Rundspule / Kupferdraht

Drahtdurchmesser	d_D	(mm) = 0,65
Innendurchmesser	d_i	(mm) = 50
Aussendurchmesser	d_a	(mm) = 80
Höhe	h	(mm) = 19,5
Spannung	U	(V) = 15
Windungen insgesamt	()	= 500
Widerstand	Ω	(Ohm) = 7,5
Strom	I	(A) = 2
Durchflutung		(A_w) = 1000
Leistung		(W) = 30

B ungekühlte Magnetspule mit max. Feldstärke 0,31T

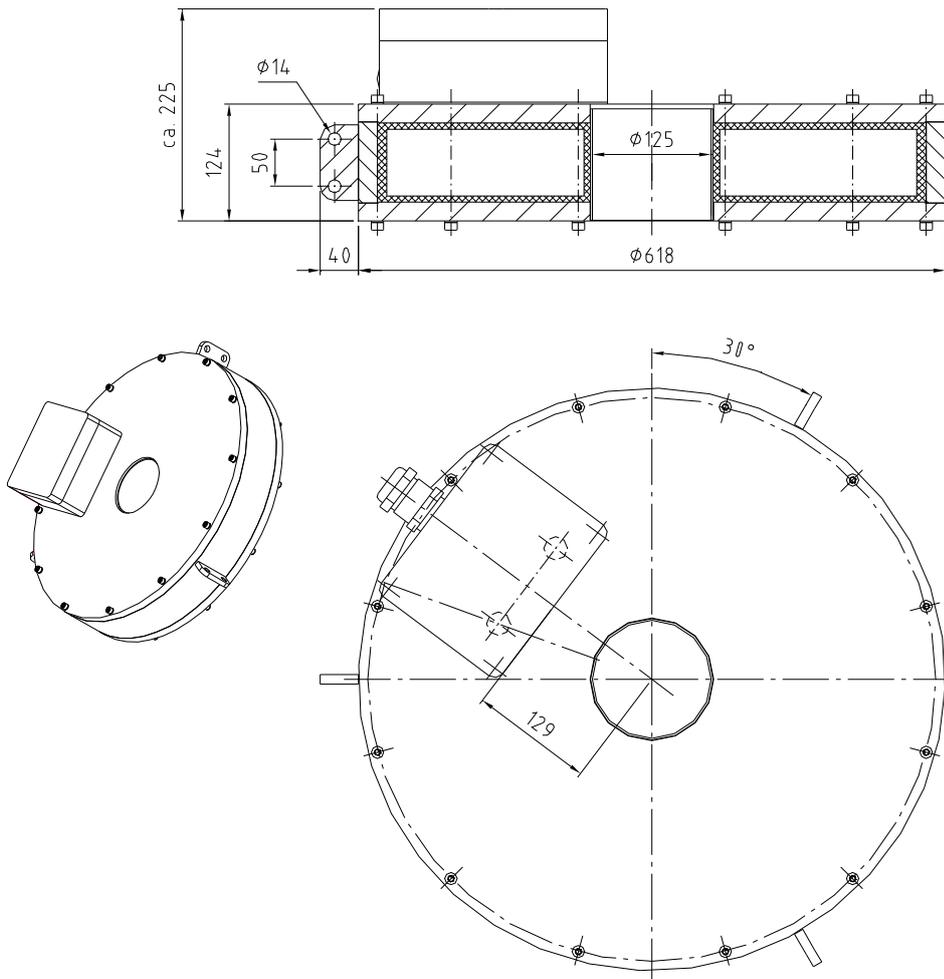
Rundspule / Al Band 70 * .3 (mm)

Eingegebene Spulendaten

 Innendurchmesser d_i (mm) = 137
 Aussendurchmesser d_a (mm) = 552
 Hoehe h (mm) = 70
 Leiter in A s_A (mm) = 70
 Leiter in B s_B (mm) = .3
 Spannung U (V) = 60

Ergebnisse

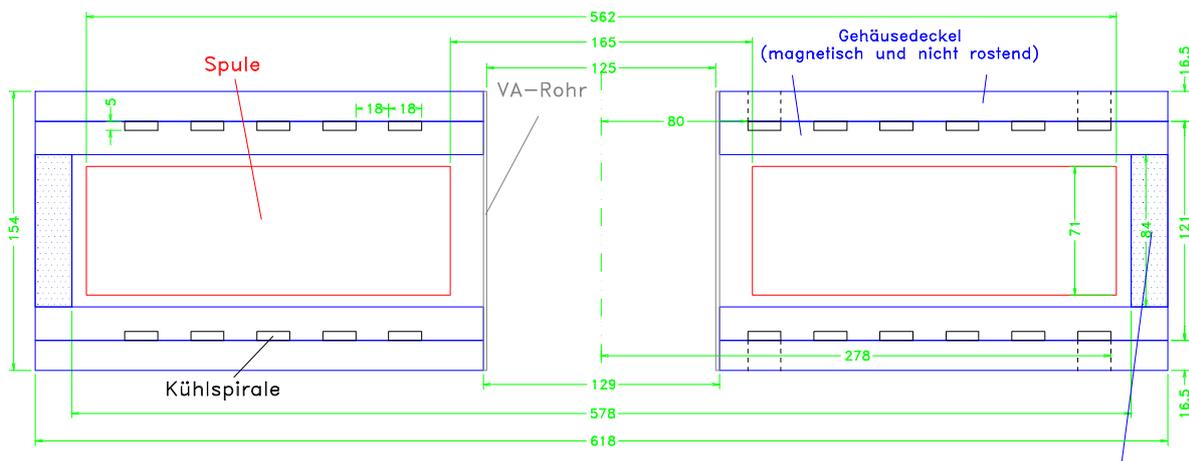
 Gesamte Spulenhoehe (mm) = 71
 Mittl. Leiterlaenge l_m (m) = 1.082
 Windungen gesamt () = 680
 Windungen pro Lage () = 0
 Anzahl der Lagen () = 0
 Widerstand (Ohm) = .981
 Strom (A) = 61.116
 Durchflutung (Aw) = 41578
 Leistung (KW) = 3.66
 Leitergewicht (Kg) = 41.748



C gekühlte Magnetspule mit max. Feldstärke 0,5T

Innendurchmesser	d_i (mm) =	165
Aussendurchmesser	d_a (mm) =	562
Höhe	h (mm) =	70
Leiter in A	s_A (mm) =	70
Leiter in B	s_B (mm) =	.35
Spannung	U (V) =	110

Gesamte Spulenhöhe	(mm) =	71
Mittl. Leiterlänge	l_m (m) =	1.141
Windungen gesamt	=	559
Windungen pro Lage	=	0
Anzahl der Lagen	=	0
Widerstand	=	.729
Strom	(A) =	150.735
Durchflutung	(Aw) =	84284
Leistung	(KW) =	16.58
Leitergewicht	(Kg) =	42.239



Kühlspirale: archimedische Spirale mit
 Windungsmittenabstand 36 mm,
 Innenradius 89 mm, Aussenradius 269 mm
 bezogen auf die Windungsmitte

D Zentrifuge

Technische Daten:

Max. Drehzahl:	3000 min ⁻¹
Max. Differenzdrehzahl	200 min ⁻¹
Max. Feedstrom:	50 l/h

Primärtrieb:

Motorleistung	2,5 kW
Übersetzung	1:1
Drehzahleinstellung	stufenloser Frequenzumrichter

Sekundärtrieb:

Stromübertragung	Schleifringübertrager
Getriebemotorübersetzung	1:30
Spannung	12V
Motorleistung	24W

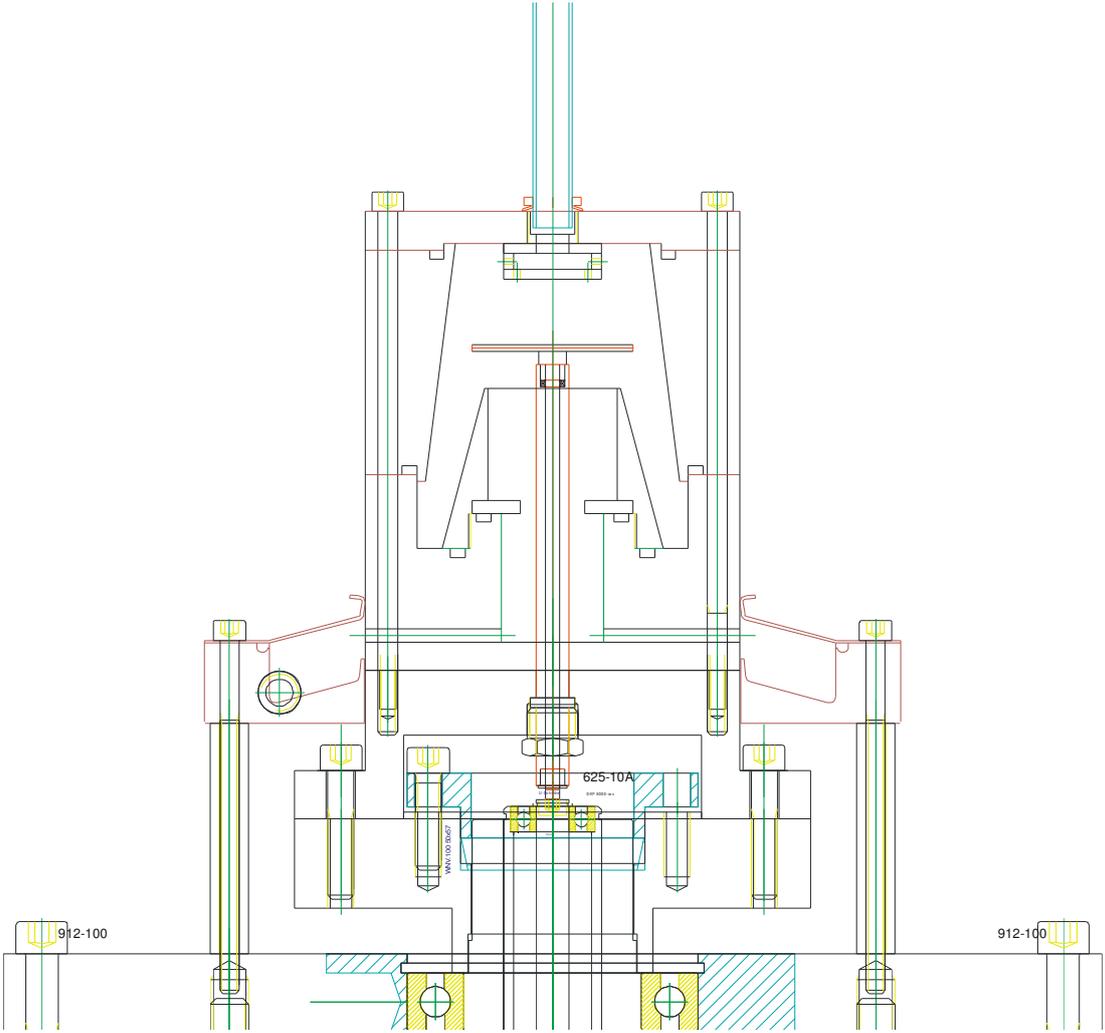
Rotorlagerung	Kugellager, abgedichtet, 6011 2RS VA Werkstoff 1.4125, Edelstahl rostfrei
---------------	--

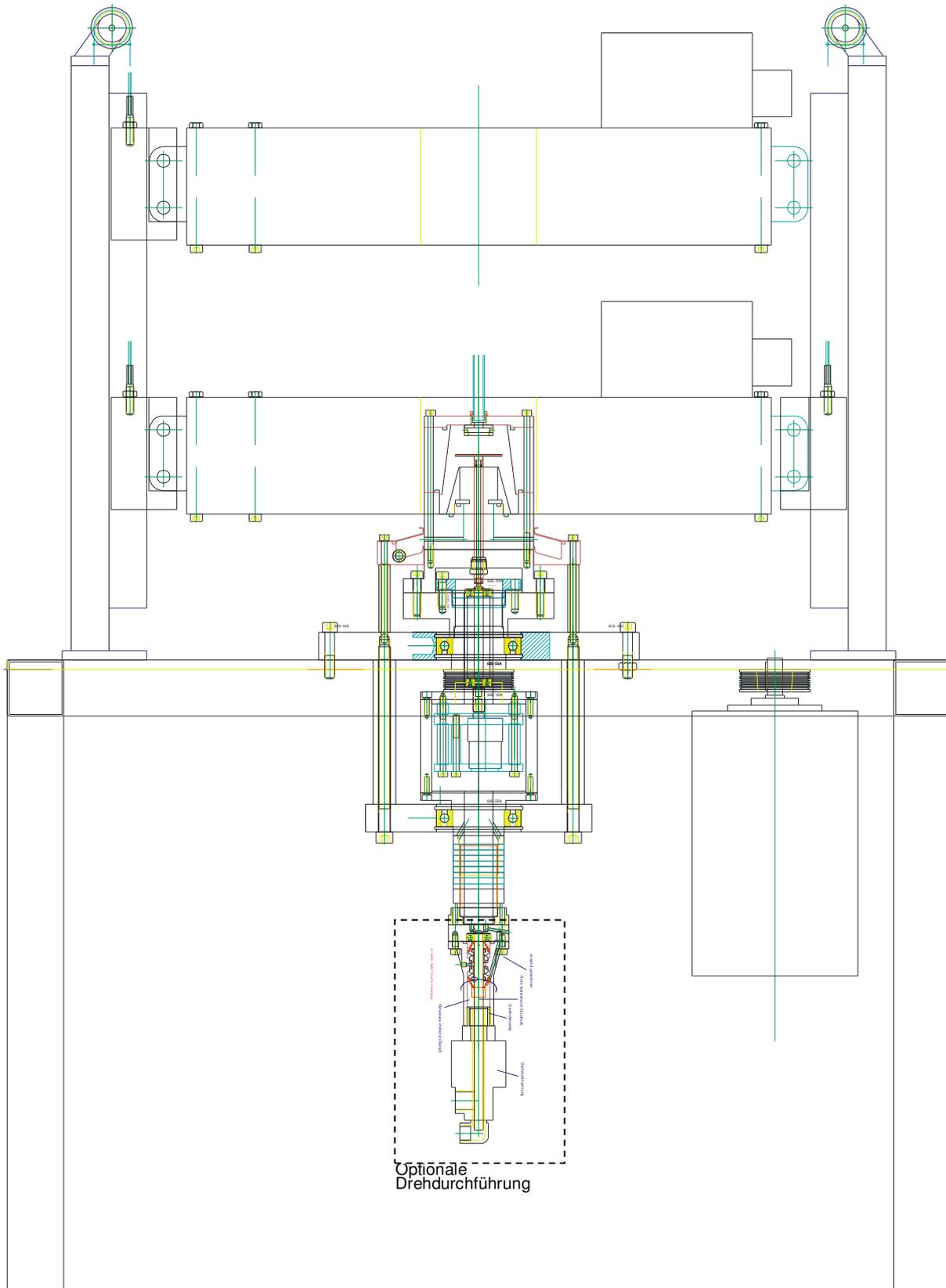
Bechersystem:

2 Bechersysteme aus Plexiglas/Aluminium und Edelstahl/Aluminium stehen zur Verfügung.

Konstruktion

Konstruktion:	Hans Guigas Mathias Stolarski
Mechanische Konstruktion:	Thomas Reutter Bühler GmbH, Schweiz





14. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Bioprodukte nach Konzentration vor der Aufbereitung und Verkaufspreis [nach (Singh und Tatla 1995)].....	14
Abbildung 2-2: Rückgang der Ausbeute in Abhängigkeit der Anzahl der Aufbereitungsschritte.....	15
Abbildung 3-1: Prinzip der selektiven Magnetseparation (Franzreb 2001)	17
Abbildung 3-2: Stabilisierung der Magnetitnanopartikel durch Ölsäurecoating (Goertz 2006)	20
Abbildung 3-3: Darstellung eines magnetischen Trägerpartikels mit möglichen Spacern, Funktionalisierungen und Produkten (Thomas 2006).....	21
Abbildung 3-4: links: Hysteresekurve eines Ferromagnetikums (Holleman und Wiberg 1995), rechts: Schematische Anordnung der magnetischen Momente unterhalb der Curie-Temperatur: (a) Ferromagnetismus, (b) Antiferromagnetismus, (c) Ferrimagnetismus.....	28
Abbildung 3-5: Schematischer Remanenzverlauf als Funktion der Partikelgröße	29
Abbildung 3-6: Vergleich der elektrophoretischen und magnetophoretischen Mobilitäten in Abhängigkeit von der Partikelgröße ($\chi=1$; $\zeta=40\text{mV}$; $E=4000\text{V/m}$)	31
Abbildung 3-7: Vergleich der Magnetkraft mit klassischen Kräften ($Z=140$; $B=1\text{T}$, $\Delta B=100\text{T/m}$; $M=90\text{Am}^2/\text{kg}$; $\zeta=40\text{mV}$; $E=4000\text{V/m}$)	32
Abbildung 3-8: Potentialverlauf für Bayoxide E8709 bei verschiedenen Magnetisierungen zwischen $M=0$ und $M=13\text{ Am}^2/\text{kg}$	35
Abbildung 3-9 : Solenoidspule mit Feldlinien (SchulzentrumUtbremen/SekII 2007)	38
Abbildung 3-10: Magnetfeldverlauf eines schaltbaren Permanentmagneten (dunkel: starkes Feld, hell: schwaches Feld) - links: Zustand ein, rechts Zustand aus (Hoffmann 2003).....	39
Abbildung 3-11: Feldverlauf in der Bohrung eines Steinert Elektromagneten in Rückschlussrahmenbauweise	40
Abbildung 3-12: links: einzelne Filamente, rechts: supraleitender Draht (Bergmann, Schäfer et al. 1999)	41
Abbildung 3-13: links: Prinzipien gängiger OGMS-Magnetscheider (a-Umlenken, b-Ausheben, c-Rückhalten) (Brauer 1995)	42
Abbildung 3-14: Prinzip der HGMS (Franzreb 2001).....	43
Abbildung 3-15: Überlagerung von Hintergrundfeld und Feld des magnetisierten Einzeldrahtes im Querschnitt.....	44
Abbildung 3-16: Feldverlauf um einen Einzeldraht im externen Feld der Stärke H_0 - links: Darstellung mit Isosfeldstärkelinien, rechts: Darstellung in 3D (Hoffmann 2003)	45

Abbildung 3-17: links: Einfluss der Anströmrichtung und Feldrichtung auf die Partikelanlagerung, rechts: Definition des Einfangradius bei longitudinaler Anordnung	46
Abbildung 3-18: links: Schematische Darstellung der Berechnung des Einfangradius einer Einheitsmasche, rechts: Serienschaltung von Drahtmatrizen.....	47
Abbildung 3-19: Steinert HGF mit Einsatzmöglichkeit im Bereich der Magnetseparation für Bioprodukte.....	48
Abbildung 3-20: Rotor-Stator-HGMS für Bioseparation (Franzreb und Reichert 2005)	49
Abbildung 3-21: Verhinderung der Kuchenbildung durch externe magnetische Kräfte	50
Abbildung 3-22: Schematische Darstellung des Prozessablaufs bei der Expanded Bed Adsorptions-Chromatographie (Münkel 2007).....	51
Abbildung 3-23: Wirtschaftlichkeitsanalyse für EBA und HGMS.....	52
Abbildung 3-24: links: Schematische Darstellung einer Rohrzentrifuge (Reuter 1967), rechts: Strömungsprofil (Reuter 1967; Gösele 1968; Meyer 1978).....	56
Abbildung 3-25: Mögliche axiale Geschwindigkeitsprofile in Rohrzentrifugen (Gösele 1974)	57
Abbildung 4-1: Magnetisierungsverlauf für Drahtmatrixmaterial	65
Abbildung 4-2: AFM Oberflächentopografie des Matrixdrahtes	65
Abbildung 4-3: Partikelgrößenverteilung paramagnetische und ferrimagnetische Partikel.....	67
Abbildung 4-4: Zetapotenzial paramagnetische und ferrimagnetische Partikel	67
Abbildung 4-5: Magnetisierung ferrimagnetische (links) und paramagnetische Partikel (rechts)	68
Abbildung 4-6: REM links: Bayoxide E8706, mitte: MagSilica 50-85, rechts: G2756	68
Abbildung 4-7: Partikelgrößenverteilung superparamagnetische Partikel	70
Abbildung 4-8: REM links: Chemagen, mitte: F5, rechts: PGA.....	70
Abbildung 4-9: Zetapotenzial superparamagnetische Partikel.....	71
Abbildung 4-10: Magnetisierung superparamagnetische Partikel.....	71
Abbildung 4-11: REM links: <i>B.licheniformis</i> , rechts: Hefe.....	72
Abbildung 4-12: Änderung der Viskosität mit der PEG-Konzentration bei 25°C	73
Abbildung 5-1: Einstufiger Hochgradienten-Rotor	75
Abbildung 5-2: HG-Rotor-Anlage.....	76
Abbildung 5-3: LDA Messeinrichtung zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich der rotierenden Matrix	77
Abbildung 5-4: Funktionsprinzip der Magnetfeldüberlagerten Zentrifuge	78
Abbildung 5-5: Schematische Darstellung der Vorgänge an der rotierenden magnetischen Matrix	79
Abbildung 5-6: Zentrifuge mit installiertem ungekühltem Steinert Elektromagnet.....	80

Abbildung 5-7: Prozesskette Selektive Magnetseparation.....	81
Abbildung 5-8: Fließbild der Selektiven Magnetseparation (Käppler 2008)	82
Abbildung 6-1: Am Rotor abgeschiedene Partikelmasse normiert auf zugeführte Partikelmasse	83
Abbildung 6-2: Normierte am Rotor verbleibende Partikelmasse als Funktion der Drehzahl	84
Abbildung 6-3: Tangentialgeschwindigkeit in der HG-Rotorapparatur in verschiedenen Ebenen bei 100min^{-1}	85
Abbildung 6-4: Tangentialgeschwindigkeitsverlauf ermittelt mittels CFD Simulation bei 100min^{-1}	85
Abbildung 6-5: Vergleich der Tangentialgeschwindigkeiten aus CFD-Simulation und Laser Anemometrie Messung bei 100min^{-1}	86
Abbildung 6-6: Anstieg der Widerstandskraft im Vergleich zur Magnetkraft als Funktion des Radius für E8706 bei 100min^{-1} , $x_{50}=1\mu\text{m}$, $\Delta B=200\text{T/m}$, $B=0,047\text{T}$	86
Abbildung 6-7: Normierte am Rotor abgeschiedene Masse bei verschiedenen Viskositäten, links: bei $0,028\text{T}$, rechts: bei $0,047\text{T}$	87
Abbildung 6-8: links: Kräftegleichgewicht an einer parabelförmigen Grenzfläche zwischen Wasser und Luft in einem rotierenden System; rechts: reale Phasengrenze bei 1000min^{-1}	88
Abbildung 6-9: Vergleich der Position der gemessenen, analytisch berechneten und mittels CFD simulierten Grenzfläche zwischen Wasser und Luft für verschiedene Drehzahlen	89
Abbildung 6-10: Zeitlicher Verlauf der Tinteneinströmung in den Rotor der Zentrifuge bei 1000min^{-1} (gedrehte Ansicht, Zulauf von links)	90
Abbildung 6-11: Grenzschichtdicke und Geschwindigkeit bei 500rpm	91
Abbildung 6-12: Grenzschichtdicke und Geschwindigkeit bei 1000rpm	91
Abbildung 6-13: links: Hall-Sondenmessung der z-Komponente der Feldstärke in verschiedenen Abständen zur Drahtebene über dem Draht und zwischen den Drähten, rechts: Darstellung der Messebenen	93
Abbildung 6-14: links: Hall-Sondenmessung der z-Komponente der Feldstärke bei verschiedenen Spulenströmen $0,5\text{mm}$ über der Drahtebene über dem Draht und zwischen den Drähten	93
Abbildung 6-15: links: Vergleich von Hintergrundfeld mit Messung mit und ohne Matrix, rechts: Vergleich von Messung und Berechnungsmethoden	94
Abbildung 6-16: Vergleich von Messung und Berechnung des Hintergrundfeldes an verschiedenen radialen Positionen zwischen den Drähten.....	95
Abbildung 6-17: Feldverlauf, links: an der Drahtoberfläche, rechts: 4mm oberhalb der Drahtebene simuliert mit Comsol Multiphysics (Spulenstrom 40A)	96

Abbildung 6-18: Feldgradient als Funktion des Drahtdurchmessers und als Funktion des Abstandes vom Drahtzentrum	96
Abbildung 6-19: Abgrenzung der einzelnen Abscheidemechanismen mittels Lichttransmission am Zentraltstrom am Beispiel Chemagen-Partikel.....	97
Abbildung 6-20: Abscheideeffizienz bei verschiedenen Betriebsmodi für Chemagen-Partikel in Wasser (Drehzahl 1500 min^{-1} ; Feldstärke $0,15 \text{ T}$; Konzentration 1 g/l ; Durchsatz 10 l/h).	98
Abbildung 6-21: Chemagen-Partikelablagerung nach Abscheideversuch, links: Foto, rechts: REM.....	99
Abbildung 6-22: Radiales Höhenprofil der Partikelablagerung bei verschiedenen Feldstärken nach 30min Versuchszeit (Konzentration 1 g/l).....	100
Abbildung 6-23: Radiales Höhenprofil der Partikelablagerung bei verschiedenen Drehzahlen und bei konstanter Feldstärke nach 30min Versuchszeit (Konzentration 1 g/l)	101
Abbildung 6-24: Radiales Höhenprofil der Partikelablagerung bei konstanter Feldstärke für verschiedene Versuchszeiten (Konzentration 1 g/l).....	102
Abbildung 6-25: Höhe bei 22 mm radiale Position bei $0,15 \text{ T}$ und 1000 min^{-1} über der Zeit (Konzentration 1 g/l)	102
Abbildung 6-26: Vergleich der an der Zentrifugenwand und der Matrix abgeschiedenen Partikelmasse über der Zeit (Konzentration 1 g/l , $0,15 \text{ T}$, 1000 min^{-1})	103
Abbildung 6-27: Schematische Darstellung der einzelnen Transportmechanismen	104
Abbildung 6-28: Verlauf der Abscheideeffizienz bei verschiedenen Drehzahlen ohne Magnetfeld.....	105
Abbildung 6-29: Klassierung der Produkte in Abtrennbarkeit durch magnetische Separationsverfahren mittels magnetischer Beweglichkeit und Produkt aus Sättigungsmagnetisierung und 3. Potenz der Partikelgröße.....	106
Abbildung 6-30: Abscheideeffizienz für Chemagen-Partikel bei verschiedenen Drehzahlen als Funktion der magnetischen Flussdichte B bei 10 l/h Zulaufvolumenstrom und 2 g/l Konzentration.	107
Abbildung 6-31: Abscheideeffizienz für F5-Partikel bei verschiedenen Drehzahlen als Funktion der magnetischen Flussdichte B bei 10 l/h Zulaufvolumenstrom und 2 g/l Konzentration.	107
Abbildung 6-32: Abscheideeffizienz für G2756-Partikel bei verschiedenen Drehzahlen als Funktion der magnetischen Flussdichte B bei 10 l/h Zulaufvolumenstrom und 2 g/l Konzentration.	108
Abbildung 6-33: Einfangradius als Funktion der Feldstärke für Drahtdurchmesser 1 mm und konstanter Anströmgeschwindigkeit von $0,02 \text{ m/s}$ bei 1000 min^{-1} und $0,015 \text{ m/s}$ bei 500 min^{-1}	109

Abbildung 6-34: Abscheideeffizienz für Chemagen-Partikel bei verschiedenen Feldstärken als Funktion der Drehzahl bei 10l/h Zulaufvolumenstrom und 2g/l Konzentration unter Verwendung der dreistufigen Matrix.....	109
Abbildung 6-35: Abscheideeffizienz für F5-Partikel bei verschiedenen Feldstärken als Funktion der Drehzahl bei 10l/h Zulaufvolumenstrom und 2g/l Konzentration unter Verwendung der dreistufigen Matrix.....	110
Abbildung 6-36: Abscheideeffizienz für G2756-Partikel bei verschiedenen Feldstärken als Funktion der Drehzahl bei 10l/h Zulaufvolumenstrom und 2g/l Konzentration unter Verwendung der dreistufigen Matrix.....	111
Abbildung 6-37: links: schematische Darstellung einer magnetischen Klassierzelle, rechts: Abscheiderate für Eisenoxid Bayferrox 306 als Funktion des Zulaufvolumenstroms für verschiedene Konzentrationen.....	112
Abbildung 6-39: Änderung des mittleren statistischen Abstands mit der Konzentration für verschiedene Produkte.....	113
Abbildung 6-40: Mittlerer statistischer Abstand im Vergleich zum Potentialverlauf für Chemagen-agglomeriert und F5-agglomeriert bei Sättigungsmagnetisierung unter der Annahme, dass sich die Kompositpartikel magnetisch homogen verhalten.	113
Abbildung 6-41: Vergleich des mittleren statistischen Abstands mit dem kritischen Abstand bei dessen Unterschreitung Flockung zu erwarten ist. Links: bei Geschwindigkeit 0,015m/s, rechts: bei 0,001m/s.....	115
Abbildung 6-42: Monte Carlo Simulationsergebnisse für verschiedene Konzentrationen bei $\zeta=-22\text{mV}$ und $x_{50,0}=0,8\mu\text{m}$ (Magnetisierung $43\text{Am}^2/\text{kg}$).....	116
Abbildung 6-43: Abscheideeffizienz als Funktion der Volumenkonzentration Chemagen-Partikel bei 0,25T und 1000min^{-1}	117
Abbildung 6-44: Korrelation zwischen Einfangradius als Funktion des Zulaufvolumenstroms und gemessener Abscheiderate für Chemagen-Partikel bei axialer Durchströmung der ganzen Zentrifuge und bei Schichtströmung	118
Abbildung 6-45: Vergleich des Einflusses der Anzahl der Matrixstufen für Chemagen und F5-Partikel bei 685min^{-1}	119
Abbildung 6-46: Vergleich des Einflusses der Anzahl der Matrixstufen für F5-Partikel bei verschiedenen Drehzahlen	120
Abbildung 6-47: Vergleich der durch den Einfangradius aufgespannten Fläche bezogen auf den Rotorquerschnitt für die einstufige und die dreistufige Matrix als Funktion der Dicke bzw. Geschwindigkeit der strömenden Schicht bei konstantem Durchsatz von 10l/h für Chemagen-Partikel.	121
Abbildung 6-48: Einfluss der Drahtstärke auf die Abscheidung von Chemagen-Partikel aus 10g/l Hefesuspension und den Einfangradius bei 0,5T und 685min^{-1} . 122	
Abbildung 6-49: Auswirkung der Differenzdrehzahl auf die Abscheidung von Chemagen-Partikel bei 0,25T Feldstärke	124

Abbildung 6-50: Hefegehalt der Magnetpartikelfraktion nach Anzahl von Verdünnungswaschschritten.....	126
Abbildung 6-51: Abscheideeffizienz der Hefe bei verschiedenen Konzentrationen und Drehzahlen der Zentrifuge	126
Abbildung 6-52: Vergleich der Abscheideeffizienz von Hefezellen bei verschiedenen Konzentrationen mit und ohne Magnetpartikel bei eingeschaltetem Magnetfeld (0.25T).....	127
Abbildung 6-53: Abscheideeffizienz von Chemagen-Partikel und Hefezellen bei verschiedenen Hefezellkonzentrationen.....	128
Abbildung 6-54: Selektivität als Funktion der Drehzahl bei verschiedenen Hefekonzentrationen	129
Abbildung 6-55: Vergleich der Abscheideeffizienz für verschiedene Produkte aus verschiedenen Medien bei 0,31T, 10l/h Durchsatz und 1000min ⁻¹	131
Abbildung 6-56: Proteasegehalt bei den einzelnen Prozessschritten	132
Abbildung 7-1: links: Vergleich gemessener, rechts: CFD-simulierter und analytischer Grenzfläche	133
Abbildung 7-2: Vergleich der analytischen und CFD-simulierten Tangentialgeschwindigkeit bei verschiedenen Drehzahlen	134
Abbildung 7-3: Vergleich des analytischen und CFD-simulierten statischen Druckes bei 500min ⁻¹ (Bezugsebene: Unterkante des Deckels der Zentrifuge).....	135
Abbildung 7-4: Vergleich des analytischen und CFD-simulierten statischen Druckes bei verschiedenen Drehzahlen	135
Abbildung 7-5: Tintenströmungsversuch, links: ohne Tinte bei 1000rpm, rechts: Tintenströmungsbild bei 1000rpm im Moment der Tintenzugabe	137
Abbildung 7-6: Axiale Strömungsgeschwindigkeit in Falschfarbdarstellung bei 500rpm für 20mm, 30mm und 40mm (von links) nach Abbildung 7-5 links	137
Abbildung 7-7: Axiale Strömungsgeschwindigkeit in Falschfarbdarstellung bei 1000rpm für 20mm, 30mm und 40mm (von links) nach Abbildung 7-5 links	138
Abbildung 7-8: Radialer Axialgeschwindigkeitsverlauf bei 500min ⁻¹ für verschiedene Winkel in der 20mm Ebene.....	139
Abbildung 7-9: Radialer Axialgeschwindigkeitsverlauf bei 500min ⁻¹ m für verschiedene Winkel in der 30mm Ebene.....	140
Abbildung 7-10: Radialer Axialgeschwindigkeitsverlauf bei 500min ⁻¹ für verschiedene Winkel in der 40mm Ebene.....	140
Abbildung 7-11: Radialer Axialgeschwindigkeitsverlauf bei 1000min ⁻¹ für verschiedene Winkel in der 20mm Ebene	141
Abbildung 7-12: Radialer Axialgeschwindigkeitsverlauf bei 1000min ⁻¹ für verschiedene Winkel in der 30mm Ebene	141
Abbildung 7-13: Radialer Axialgeschwindigkeitsverlauf bei 1000min ⁻¹ für verschiedene Winkel in der 40mm Ebene	142

Abbildung 7-14: Vergleich des Tintenströmungsbildes direkt 1,13s nach Zugabe der Tinte bei 500min^{-1} und 1000min^{-1}	143
Abbildung 7-15: Vergleich der CFD Axialgeschwindigkeit 500min^{-1} und 1000min^{-1}	143
Abbildung 7-16: Vergleich der gemessenen und CFD-simulierten Schichtdicke und max. Strömungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drehzahlen	144
Abbildung 7-17: Axialgeschwindigkeitsverlauf entlang eines Drahtes in verschiedenen Höhen über dem Draht (500min^{-1})	145
Abbildung 7-18: Axialgeschwindigkeitsverlauf zwischen zwei Drähten in verschiedenen Höhen über der Drahtebene (500min^{-1})	145
Abbildung 7-19: Berechnete Separationsfläche als Funktion der Anströmgeschwindigkeit, links: einstufige Matrix, rechts: dreistufige Matrix	146
Abbildung 8-1: links: Beispielpartikelbahnen für $1\mu\text{m}$ und $20\mu\text{m}$ Partikel (Farbverlauf=Partikelverweilzeit), rechts: Resultierende Trennkurven	148
Abbildung 8-2: links: Mittels Bewegungsgleichung berechnete Grenzbahnverlauf in Abhängigkeit der Drehzahl unter Berücksichtigung der tatsächlichen Strömungsgeschwindigkeit in der Grenzschicht, rechts: Grenzkorngröße für F5 und Chemagen-Partikel nach Bewegungsgleichung, CFD und analytisch nach Gl. 3-60	150
Abbildung 8-3: Berechnungsschema für die Abscheideeffizienz	153
Abbildung 8-4: Ergebnisse der Simulation bei reiner Zentrifugalabscheidung	154
Abbildung 8-5: Vergleich Messung und Trennstufenmodell für F5-Partikel	154
Abbildung 8-6 Vergleich Messung und Trennstufenmodell für Chemagen-Partikel	155
Abbildung 9-1: links: aktueller Verteiler mit je 4 Bohrungen an der Stirnseite und am Umfang, rechts: Konstruktionsvorschlag für neuen Verteiler mit Spaltzulauf	158
Abbildung 9-2: Konstruktionsvorschlag – Matrix mit flexibler Anzahl an Ebenen....	159
Abbildung 9-3: links: aktuelle Bechergeometrie mit einstufiger Matrix, mitte: schematische Darstellung der neuen Konstruktion, rechts: mögliche Umsetzung der schematischen Darstellung (Chen, Smith et al. 2008)	160

Lebenslauf und Publikationsliste

NAME	Mathias Stolarski
ADDRESS	435 Vernon St, MEDIA, 19063 PA, USA
TELEPHONE NUMBER	Cell+1 484 881 1357
E-MAIL ADDRESS	mathias.stolarski@gmx.de
PLACE OF BIRTH	Leipzig, Germany

PROFESSION

Since Dec. 2008	<p>Research Engineer, DuET-Particle Technology-Separations DuPont Experimental Station, Wilmington, USA</p> <p><u>Key Projects:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - BioFuels – Downstream Processing - Bioseparation - Dynamic Cross-Flow Filtration, Membrane Separation - Upstream – Downstream Process Interaction
Jun. 2004 – Nov. 2008	<p>Research Assistant at the Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics, University of Karlsruhe Process Engines Group</p> <p><u>Key Projects:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Magnetic centrifugation - Magnetic filtration - Solid Liquid Separation

INTERNSHIP EXPERIENCE

July 2006 – Dec. 2006	<p>Practical Training at DuPont, Wilmington, USA Solid-Gas-Separation, Solid-Liquid-Separation</p> <p><u>Key Projects:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Bioseparation - Cross-Flow Filtration - Gas-solids separation (experimental and simulation) - Solid-liquid separation start-up of sugarcane plant (Brazil)
Feb. 2004 – March 2004	<p>Research assistant at the Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics, Germany Division Solid-Liquid-Separation – magnetically enhanced filtration</p>
Oct. 2003 – Dec. 2003	<p>Research assistant at the Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics, Germany</p>

	Division Solid-Liquid-Separation – Simulation of a washing process
Oct 2002 – Jan. 2003	Internship at BASF, Ludwigshafen, Germany Thermal Drying, High Viscous Spray Drying
Sep. 2002	Internship at a metal work shop in Bad Homburg, Germany

EDUCATION

Oct. 1997 – Feb. 2004	<p>University of Karlsruhe (TH); Diploma (equivalent to Master of Science) in Process Engineering</p> <p><u>Specialization:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Thermal Process Engineering (Separation, heat- and mass transfer) - Chemical Process Engineering (Reaction kinetics, catalysis, multiphase reactors) <p><u>Diploma Thesis:</u></p> <p>Solid-Liquid-Separation – Magnetic field enhancement of solid-liquid separation processes (grade 1,0)</p> <p><u>Research Paper:</u></p> <p>Solid-Liquid-Separation – Experimental investigation and simulation of a moving bed washing process (grade 1,0)</p> <p><u>Final grade:</u> 1.9</p> <p><i>best possible grade: 1.0</i> <i>worst possible grade: 5.0</i></p>
May 1990 – July 1996	<p>Oberursel Grammar School, Oberursel, Germany</p> <p><u>Majors:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Chemistry - Mathematics
Feb. 1990 – Apr. 1990	Itzehoe Grammar School, Itzehoe, Germany
Nov. 1989 – Jan. 1990	Nordsee Grammar School, St.-Peter-Ording, Germany
Sep. 1982 – Oct. 1989	Leipzig Polytechnic School, Leipzig, Germany

OTHER RESEARCH AND TEACHING ACTIVITIES

Co-Chair of the Annual American Filtration Society Spring Meeting 2010
Co-Organizer and speaker of/at the industrial course “Fest-Flüssig-Trennung 2004, 2005, 2007 (Solid-Liquid-Separation 2004, 2005, 2007” at the University of Karlsruhe (TH), Germany; Topics: Hydro Cyclone Separation, Disc Stack Centrifugation

Organizer of the Symposium "Magnetic Separation and Particle Technology October 2006" at the University of Karlsruhe, Germany
Founder and Member of the Board of Directors of the non-profit registered association "Science and Research Association Process Engines" (translated), Germany
2 nd Vice Chair of the American Filtration Society and Member of the Board of Directors
Member of the German engineers association "Verein Deutscher Ingenieure e.V"
Member of the Management Board of the Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics at the University of Karlsruhe, Germany (2007-2008)
Involvement in several DuPont NOIs (filtration, packaging, pre-treatment for improvement of bio separation)
Author and Co-author of several successful grant application (approved: >7 Mio €)
Supervision and education of students at the University of Karlsruhe, Germany (classes, exams, labs and research projects)

ADDITIONAL SKILLS

LANGUAGES	<i>German: native speaker</i> <i>English: fluent written and spoken English</i> <i>Spanish: good knowledge</i>
PC SKILLS	Windows, Office, C++, VBA, Maple, Fluent

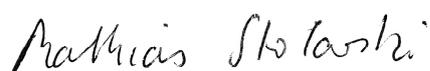
LEISURE INTERESTS

SPORT	<i>Mountainbiking</i> <i>Snowboarding</i> <i>Squash</i>
-------	---

PUBLICATIONS

Journal publications	7
Proceedings (see list for details)	19

Media, 30/10/2010



Publikationsliste

Conference / Journal	Authors	Title
Proceedings AFS 2010, Turf Valley, MD, USA	Stolarski, M.	Solid-Liquid-Separation Process Design
Proceedings AFS 2010, San Antonio, TX, USA	Stolarski, M. Nirschl, H.	Magnetic Field Enhanced Centrifugation
Filtration Vol. 9, Nr. 3, (2009) 213-218	Eichholz, C. Stolarski, M. Nirschl, H.	A new magnetic filter for selective bio separation
Chemical Engineering Science 63 (2008) 3293-3200, DOI:10.1016/j.ces.2008.03.034	Eichholz, C. Stolarski, M. Goertz, V. Nirschl, H.	Magnetic field enhanced cake filtration of superparamagnetic PVAc-particles
Proceedings AFS 2008, Valley Forge, PA, USA	Stolarski, M. Eichholz, C. Nirschl, H.	Continuous Selective High Gradient Magnetic Bio Separation Using Novel Rotating Matrix Centrifugation
Proceedings World Filtration Congress 10, Leipzig 2008, Germany	Stolarski, M. Keller, K. Eichholz, C. Fuchs, B. Nirschl, H.	Continuous Selective High Gradient Magnetic Bio Separation Using Novel Rotating Matrix Centrifugation
Proceedings World Filtration Congress 10, Leipzig 2008, Germany	Nirschl, H. Eichholz, C. Stolarski, M.	Magnetic filtration processes in selective bio separation
Proceedings World Filtration Congress 10, Leipzig 2008, Germany	Keller, K. Eichholz, C. Stolarski, M. Nirschl, H.	Existing and potential applications of magnetic fields in particle technology
Proceedings World Filtration Congress 10, Leipzig 2008, Germany	Stolarski, M. Eichholz, C. Fuchs, B. Nirschl, H.	Measurement of Settling Velocity Enhancement by Magnetic Flocculation Using Manometric Sedimentation Centrifugation
Proceedings Fachausschuss Mechanische Flüssigkeitsabtrennung/ CFD 2008, Würzburg, Germany	Stolarski, M. Keller, K. Eichholz, C. Fuchs, B. Nirschl, H.	Magnetfeldüberlagerte Zentrifugation zur Selektiven Bio-Separation
Proceedings PARTEC 2007 International Congress on Particle Technology, 27. – 29.03.2007, Nürnberg	Stolarski, M. Keller, K. Nirschl, H. Eichholz, Ch. Fuchs, B.	Large Scale Selective Bio-Separation by Functionalized Magnetic Particles – Fundamentals and Industrial Application

Proceedings 2007 Annual Conference, AFS 20 th Anniversary, March 26 – 30, 2007, Orlando, FL, USA	Eichholz, Ch., Stolarski, M. , Fuchs, B., Nirschl, H.	The influence of magnetic fields on the permeability of filter cakes
FILTECH 2007 Conference Proceedings, Vol. I, Feb 27 – March 1, 2007, Wiesbaden, p. I-121 – I-132	Stolarski, M. , Eichholz, Ch., Fuchs, B., Nirschl, H.	Magnetic field in particle technology and processing
FILTECH 2007 Conference Proceedings, Vol. I, Feb 27 – March 1, 2007, Wiesbaden, p. I-121 – I-132	Eichholz, Ch., Stolarski, M. , Goertz, V., Fuchs, B., Nirschl, H.	Magnetic field enhanced cake filtration of superparamagnetic nanocomposites
China Particuology (2007), doi:10.1016/j.cpart.2007.01.005	Stolarski, M. , Eichholz, Ch., Fuchs, B., Nirschl, H.	Sedimentation acceleration of remanent iron oxide by magnetic flocculation
Chemie Ingenieur Technik 79 (2007) 4, 416 – 420	Eichholz, Ch. Stolarski, M. Fuchs, B. Nirschl, H.	Magnetfeldüberlagerte Pressfiltration
TCE The chemical engineer 789 (2007) March, 33-35	Stolarski, M. Eichholz, Ch. Nirschl, H.	Playing tag with bioproducts
Proceedings Karlsruhe Symposium on Magnetic Separation and Nanomagnetism, October 4-5, 2006, Karlsruhe, S. 55 - 69	Eichholz, Ch. Stolarski, M. Goertz, V. Fuchs, B. Nirschl, H.	The Magnetic Field in Classical Solid Liquid Separation Processes
Chemical Engineering Science 61 (2006) 6395-6403	Stolarski, M. Fuchs, B. Bogale Kassa,S. Eichholz, Ch. Nirschl, H.	Magnetic field enhanced press-filtration
Proceedings World Congress on Particle Technology (WCPT) 2006, Orlando, FL, USA	Stolarski, M. , Eichholz, Ch., Fuchs, B., Nirschl, H.	Sedimentation Acceleration of Remanent Iron Oxide by Magnetic Flocculation
Proceedings World Congress on Particle Technology (WCPT) 2006, Orlando, FL, USA	Eichholz, Ch. Stolarski, M. Fuchs, B. Bogale Kassa,S. H. Nirschl	Magnetic Field Enhanced Press-Filtration

Proceedings World Congress on Particle Technology (WCPT) 2006, Orlando, FL, USA	Fuchs, B. Stolarski, M. Keller, K. Nirschl, H. Stahl, W.	Filtration + Magnetic Field = Nanoseparation
Fluid / Particle Separation Journal 2006	Fuchs, B. Stolarski, M. Stahl, W. Nirschl, H.	Magnetic Field Enhanced Cake-Filtration
Proceedings AIChE 2005, Cincinnati, OH, USA	Fuchs, B. Stolarski, M. Keller, K. Nirschl, H. Stahl, W.	A new approach of magnetic separation
Proceedings Filtech 2005, Wiesbaden, Germany	Stolarski, M. Fuchs, B. Stahl, W. Nirschl, H.	Magnetic Field Enhanced Press-Filtration
Proceedings AFS 2005, Atlanta, GA, USA	Fuchs, B. Stolarski, M. Nirschl, H. Stahl, W.	A new hybrid separation process – the magnetic field enhanced cake-filtration
Proceedings AFS 2005, Atlanta, GA, USA	Stolarski, M. Fuchs, B. Stahl, W. Nirschl, H.	Theoretical Approach of Magnetic Field Enhanced Cake-Filtration
Proceedings Fachausschuss Mechanische Flüssigkeitsabtrennung 2005, Karlsruhe, Germany	Stolarski, M. Fuchs, B. Stahl, W. Nirschl, H.	Magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration
Proceedings Symposium "Höhere Qualität durch reinere Produkte (higher quality through purer products)", Karlsruhe, Germany 2004	Fuchs, B. Stolarski, M. Nirschl, H. Stahl, W.	Ein neues hybrides Separationsverfahren: die magnetfeldüberlagerte Kuchenfiltration

